

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 935 018 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
11.08.1999 Patentblatt 1999/32

(51) Int. Cl.⁶: **D06M 13/00**, D06M 13/184,
D06M 13/203, D01F 6/70,
C10M 101/00
// D06M101:38

(21) Anmeldenummer: **99101833.4**

(22) Anmeldetag: **28.01.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **09.02.1998 DE 19805153**

(71) Anmelder:
• **Bayer Aktiengesellschaft**
51368 Leverkusen (DE)

• **Bayer Faser GmbH**
41538 Dormagen (DE)
(72) Erfinder:
• **Hütte, Stephan, Dr.**
51065 Köln (DE)
• **Wollweber, Hans-Joachim, Dr.**
47800 Krefeld (DE)

(54) **Biologisch abbaubare Beschichtungsmittel**

(57) Die Erfindung betrifft biologisch abbaubare Beschichtungsmittel auf Basis leicht biologisch abbaubarer Mineralöle. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der Beschichtungsmittel zur Präparation von Kunststoffformkörpern, Fasern oder von Garnen. Insbesondere zeigen die Beschichtungsmittel Vorteile bei der Weiterverarbeitung von mit den Beschichtungsmitteln ausgerüsteten elastischen Polyurethan-Fasern oder daraus hergestellter Flächenwaren.

EP 0 935 018 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft biologisch abbaubare Beschichtungsmittel auf Basis leicht biologisch abbaubarer Mineralöle. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der Beschichtungsmittel zur Präparation von Kunststoffformkörpern, Fasern oder von Garnen. Insbesondere zeigen die Beschichtungsmittel Vorteile bei der Weiterverarbeitung von mit den Beschichtungsmitteln ausgerüsteten elastischen Polyurethan-Fasern oder daraus hergestellter Flächenwaren. Beispielsweise werden bei einer Fixierung im Spannrähren oder bei einer Wäsche der Flächenware oder Fasern vor der Färbung keine aus ökologischer Sicht bedenkliche Substanzen in die Atmosphäre oder in das Abwasser freigesetzt.

[0002] Der im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendete Ausdruck Faser umfaßt dabei Stapelfasern und/oder kontinuierliche Filamente, die durch im Prinzip bekannte Spinnprozesse wie z.B. das Trockenspinnverfahren oder das Naßspinnverfahren sowie das Schmelzspinnverfahren hergestellt werden können.

[0003] Elastische Polyurethanfasern aus langkettigen synthetischen Polymeren, die zu wenigstens 85 % aus segmentierten Polyurethanen auf Basis von z.B. Polyethern, Polyestern und/oder Polycarbonaten aufgebaut sind, sind in der Textilindustrie gebräuchliche elastische Fasern. Garne aus solchen Fasern werden zur Herstellung von elastischen Flächenwaren bzw. Geweben oder Stoffen verwendet, die ihrerseits unter anderem für Miederwaren, Strümpfe und Sportbekleidung wie z.B. Badeanzüge bzw. Badehosen geeignet sind.

[0004] Zur Anpassung der Faseroberfläche an die Bedingungen der Weiterverarbeitung zu textilen Waren wird die Faser üblicherweise mit Oberflächenbehandlungsmitteln sogenannten Präparationsölen behandelt. Beispielsweise werden Elastanfasern mit einer Präparation versehen, um die Verarbeitbarkeit der Fasern in Garnmaschinen zu verbessern.

[0005] Bei der Herstellung von Flächenwaren bzw. Geweben oder Stoffen werden in Verfahrensschritten wie beispielsweise der Wäsche, der Thermofixierung oder der Färbung der Flächenware verschiedene Komponenten wie Oligomere oder Stabilisatoren aus den Polyurethan-Fasern abgelöst und in die Umgebung oder in das Abwasser abgegeben. Bei den typischen Verarbeitungsprozessen der elastischen textilen Waren werden auch die Präparationsöle von den Polyurethan-Fasern abgewaschen. Bei den für die Präparierung von Polyurethan-Fasern eingesetzten Präparationsölen handelt es sich üblicherweise um Präparationen auf Basis von Polydialkylsiloxan oder Mineralöl. Diese sind beispielsweise in den Patentschriften US 3 296 063, US 3 039 895, US 5 135 575, US 4 296 174, US 3 039 895, US 3 717 575, JP 188 875, JP 9 188 974 und JP 60-67442 beschrieben. Gemäß dem Stand der Technik sind die heute am häufigsten eingesetzten Präparationsöle Polydimethylsiloxane bzw. Mischungen oder Dispersionen mit Polydimethylsiloxanen. Die genannten Präparationsöle haben den erheblichen Nachteil, daß sie nicht biologisch abbaubar sind. Sie reichern sich an bestimmten Stellen der Umgebung an, d. h. sie akkumulieren, wenn sie in die Natur freigesetzt werden. Es ist also unter Umständen notwendig, die bei der Textil- oder Fasernachbehandlung ausgewaschenen Präparationsöle aus den Abwässern vor der Wasseraufbereitung abzutrennen, da sie in biologischen Reinigungsstufen von Kläranlagen nicht oder unzureichend abgebaut werden.

[0006] Eine Lösung des Problems der Bioabbaubarkeit von Präparationsölen für synthetische Fasern ist in der Patentanmeldung US 5 569 408 aufgeführt. Darin werden wasserlösliche und bioabbaubare Avivagen auf Basis von Kohlensäurepolyestern beschrieben. Nachteil der in dieser Patentschrift beschriebenen Avivagen ist jedoch ihre zu hohe Viskosität. Dadurch lassen sich Polyurethan-Fasern mit der üblichen Präparationstechnik beispielsweise mittels Präparationsrollen nicht erfolgreich beschichten.

[0007] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine leicht biologisch abbaubare Präparation für Fasern insbesondere für Polyurethan-Fasern zur Verfügung zu stellen, die sich leicht mit den bekannten Präparationstechniken auftragen läßt. Es soll erreicht werden, daß bei der Herstellung und der Verarbeitung der Polyurethan-Faser zu Flächenwaren, keine Präparationsöle von den Fasern in die Atmosphäre oder das Abwasser gelangen, die nicht biologisch abbaubar sind und die in der Natur akkumulieren können. Desweiteren soll ein Präparationsöl zur Verfügung gestellt werden, welches im Vergleich zu dem gemäß dem Stand der Technik eingesetzten Produkten, z.B. Polydimethylsiloxan, keine Nachteile bei der Verarbeitung der Fasern, z.B. von Polyurethan-Fasern, aufgrund von beispielsweise Faserverklebungen in Textilmaschinen hat.

[0008] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Polyurethan-Fasern mit einer wirksamen Menge eines leicht biologisch abbaubaren Mineralöls präpariert wird. Die Präparation auf Basis von leicht biologisch abbaubaren Mineralölen enthält gegebenenfalls weitere, für Präparationsöle für Polyurethan-Faser übliche Additive und wird in geeigneter Form von außen auf die elastische Faser aufgetragen.

[0009] Gegenstand der Erfindung ist ein biologisch abbaubares Beschichtungsmittel zur Beschichtung von Fasern, insbesondere von Elastanfasern, enthaltend biologisch abbaubares Mineralöl mit einer Viskosität von 2,5 bis 100 mPa · s (20°C), bevorzugt von 2,5 bis 50 mPa · s (20°C) und einer Dichte von 790 bis 880 kg/m³ (15°C), bevorzugt von 805 bis 860 kg/m³ (15°C), und mit einer Viskositäts-Dichte-Konstante (VDK) von 0,770 bis 0,810, bevorzugt mit einer VDK von 0,775 bis 0,805 und besonders bevorzugt mit einer VDK von 0,775 bis 0,800.

[0010] Die biologische Abbaubarkeit des im Beschichtungsmittel eingesetzten Mineralöls läßt sich z.B. nach einer Testmethode gemäß OECD 301 (Organisation for Economic Cooperation and Development) bestimmen. Die Bestim-

mung der Viskositäts-Dichte-Konstante (VDK) erfolgt gemäß DIN 51 378.

[0011] Bedingt durch die Präparierung mit leicht biologisch abbaubaren Mineralölen der Polyurethan-Fasern werden bei der Herstellung und der Weiterverarbeitung der Polyurethan-Fasern durch beispielsweise Wäsche, Thermofixierung oder Färbung keine in der Natur akkumulierenden Präparationsöle von den Polyurethan-Fasern in die Atmosphäre oder das Abwasser abgegeben.

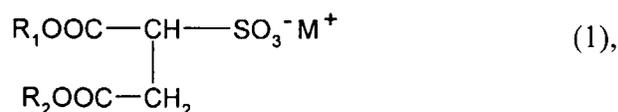
[0012] Die leicht biologisch abbaubaren Mineralöle, die als Präparationsöle für Polyurethan-Fasern eingesetzt werden können, können mit Zusätzen oder einer Mischung von Zusätzen versehen werden, wie sie für den Stand der Technik üblich sind. Dazu gehören beispielsweise Gleitmittel, Antistatika, Antikorrosionsmittel, Entschäumer, Zusätze zur Vermeidung von Ablagerungen bei der Herstellung und Verarbeitung der Polyurethan-Faser, usw.

[0013] Zusatz zu den leicht biologisch abbaubaren Mineralölen ist vorzugsweise ein Gleitmittel insbesondere ein Metallsalz gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren. Der Anteil des Gleitmittels beträgt bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 3 Gew.-% bezogen auf das gesamte Beschichtungsmittel. Bevorzugt ist ein Li-, Na-, K-, Al-, Mg-, Ca- oder Zn-Salz einer höheren Fettsäure, insbesondere der Stearinsäure, Palmitinsäure oder Ölsäure. Besonders bevorzugte Metallsalze von Fettsäuren sind Al-Stearat, Ca-Stearat, Li-Stearat, Mg-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Palmitat oder Mg-Oleat. Die Einarbeitung der Metallsalze von Fettsäuren in die leicht biologisch abbaubaren Mineralöle und die damit verbundene Herstellung einer feinverteilten Dispersion kann dabei in gleicher Weise wie für Präparationsöle auf Basis von Polydimethylsiloxanen beschrieben, durch einen Mahlungsprozeß, wie er beispielsweise in der Patentschrift US 5 135 575 beschrieben ist oder durch einen Fällungsprozeß, wie er beispielsweise in der Patentschrift JP 60-67442 beschrieben ist.

[0014] Ein bevorzugtes Beschichtungsmittel enthält zusätzlich bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 3 Gew.-% Antistatikum.

[0015] Als Antistatika können der leicht biologisch abbaubaren Präparation kationenaktive, anionenaktive und/oder nichtionogene Verbindungen zugesetzt werden. Eine Übersicht über mögliche Antistatika ist in dem Buch "Kunststoff-additive" von R. Gächter und H. Müller, Carl Hanser-Verlag München, Vol. 3, 1990, Seiten 779 bis 805 gegeben. Beispiele für kationenaktive Antistatika sind Ammoniumverbindungen in Form von quaternisierten Fettaminen, Ammoniumsalzen von Carbonsäuren, wie sie beispielsweise in der Patentschrift JP 09-111 657 beschrieben werden oder quaternisierten Fettsäure-triethanolaminester-Salzen, wie sie beispielsweise in der Offenlegungsschrift DE 4 243 547 A1 beschrieben werden. Anionenaktive Antistatika können beispielsweise Salze von Sulfon- oder Phosphorsäuren sein, wie sie in den Patentschriften EP 0 493 766, WO 95/11948, WO 94/15012 oder JP 09 049 167 beschrieben werden. Antistatika in Form von nichtionogenen Verbindungen können beispielsweise Fett- oder Phosphorsäureester oder alkoxylierte Polydimethylsiloxane sein, wie sie in den Patentschriften WO 93/17172, JP 95 006 134 oder EP 0 643 159 beschrieben werden. Die Wirksamkeit der kationen- und anionenaktiven Verbindungen als Antistatika ist der der nichtionogenen Verbindungen überlegen. Die Einarbeitung der Antistatika in die leicht biologisch abbaubaren Mineralöle und die in vielen Fällen damit verbundene Herstellung einer feinverteilten Dispersion kann nach den obengenannten Verfahren über einen Mahlungsprozeß oder über einen Fällungsprozeß an beliebiger Stelle erfolgen.

[0016] Weitere bevorzugte Antistatika sind Dialkylsulfosuccinate entsprechend der allgemeinen Formel (1)



in der

R_1 und R_2 unabhängig voneinander gleich oder verschieden für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt für eine Alkylgruppe mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen und

M^+ H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ oder NH_4^+ ist.

[0017] Die Herstellung der Dialkylsulfosuccinate kann wie in der Literaturschrift C. R. Carly, Ind. Eng. Chem., Vol. 31, Seite 45, 1939 beschrieben erfolgen.

[0018] Spezielle bevorzugte Dialkylsulfosuccinate sind Natriumdiisobutylsulfosuccinat, Natriumdioctylsulfosuccinat, Natriumdihexylsulfosuccinat, Natriumdiamylsulfosuccinat und Natriumdicyclohexylsulfosuccinat.

[0019] Insbesondere bevorzugte Dialkylsulfosuccinate sind Natriumdioctylsulfosuccinat und Natriumdihexylsulfosuccinat.

[0020] Ganz besonders bevorzugtes Dialkylsulfosuccinat ist Natriumdioctylsulfosuccinat.

[0021] Sind die Zusätze (z.B. Gleitmittel, Antistatikum) in den leicht biologisch abbaubaren Präparationsölen löslich, können die Zusätze in gewünschter Menge zugesetzt und die Präparationen bis zur Bildung einer homogenen Mischung gerührt werden.

[0022] Bei der Auswahl der Zusätze zu den leicht biologisch abbaubaren Mineralölen ist zu beachten, daß die Additive keine dem leicht biologisch abbaubaren Mineralöl entgegengesetzte Wirkung aufweisen. So sollte beispielsweise die leichte biologische Abbaubarkeit und die niedrige Viskosität der Präparation erhalten bleiben.

[0023] Bedingt durch die niedrige Viskosität der leicht biologisch abbaubaren Mineralöle, kann der Auftrag der Präparationen mit Hilfe grundsätzlich bekannter Präparationstechnik, beispielsweise über Präparationswalzen, auf die Polyurethan-Faser erfolgen. Der Zusatz der oben beispielsweise aufgelisteten Additive kann jedoch dazu führen, daß die fertige Präparation in Form einer Dispersion oder Emulsion vorliegt. In einem solchen Fall ist es vorteilhaft, Dispersionen oder Emulsionen einzusetzen, die mit Partikelgrößen von im Mittel $<20\mu\text{m}$ vorliegen und gegen Sedimentation stabil sind. Zur Vermeidung von Sedimentation und den damit verbundenen Feststoffablagerungen im Präparationssystem bei der Verarbeitung der Präparation kann darüber hinaus das Präparationssystem so modifiziert werden, daß das Präparationsöl durch ständiges Umpumpen in Bewegung gehalten wird.

[0024] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zur Beschichtung von Formkörpern aus Polymeren oder von Fasern, Filamenten oder Gamen, insbesondere von elastischen Fasern, Filamenten oder Gamen, bevorzugt von Polyurethanfasern.

[0025] Die Polyurethanzusammensetzungen oder Polyurethan-Fasern können eine Vielzahl von verschiedenen Zusätzen für verschiedene Zwecke enthalten, wie Mattierungsmittel, Füllstoffe, Antioxidantien, Farbstoffe, Anfärbemittel, Stabilisatoren gegen Wärme, Licht, UV-Strahlung und Dämpfe. Diese Zusätze werden den Fasern so zudosiert, daß sie keine dem von außen aufgetragenen Beschichtungsmittel auf Basis von leicht biologisch abbaubaren Mineralölen entgegengesetzte Wirkung zeigen.

[0026] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Präparation von Fasern, Filamenten oder Gamen, insbesondere von Polyurethanfasern durch Auftragen des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels auf die Oberfläche der Fasern, Filamente oder Garne.

[0027] Die leicht biologisch abbaubaren Beschichtungsmittel werden mit einer Menge von 0,5 bis 15,0 Gew.-%, vorzugsweise mit einer Menge von 1,5 bis 10,0 Gew.-% und besonders bevorzugt mit einer Menge von 2,5 bis 8,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Faser (Filamente oder Garne), mit beispielsweise einer Präparationswalze aufgetragen. Werden weniger als 0,5 Gew.-% des leicht biologisch abbaubaren Beschichtungsmittels auf der Filamentoberfläche aufgetragen, werden die Verklebungen beispielsweise der Polyurethan-Fasern insbesondere dann zu stark, wenn die Filamente mit einem Gesamttiter von <80 dtex gesponnen werden. Bedingt durch die Verklebungen und den daraus resultierenden Fadenbrüchen bei der Weiterverarbeitung von Polyurethan-Fasern wird die Herstellung von textilen Flächenwaren, insbesondere nach langer Lagerzeit der Spulen oder deren Lagerung bei erhöhter Temperatur, erschwert. Der Auftrag von mehr als 15,0 Gew.-% der leicht biologisch abbaubaren Präparation auf die Polyurethan-Fasern führt bei der Herstellung und der Weiterverarbeitung durch in der Luft verwirbeltes und abtropfendes Präparationsöl zu starken Verunreinigungen der Maschinen und ist daher ebenfalls nicht empfehlenswert.

[0028] Die Polyurethan-Fasern, welche bevorzugt mit dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel präpariert werden, bestehen aus segmentierten Polyurethanpolymeren, wie beispielsweise solchen, die auf Polyethern, Polyestern, Polyetherestern, Polycarbonaten, basieren. Derartige Fasern können nach grundsätzlich bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise nach denjenigen, die in den Schriften US 2 929 804, US 3 097 192, US 3 428 711, US 3 553 290 und US 3 555 115 und in der Schrift WO 9 309 174 beschrieben werden. Ferner können die Polyurethan-Fasern aus thermoplastischen Polyurethanen bestehen, deren Herstellung beispielsweise in der Schrift US 5 565 270 beschrieben ist. Alle diese Polymere können zur Sicherstellung einer guten Verarbeitbarkeit bei der Herstellung von z.B. Miederwaren, Wäsche oder Sportartikeln mit dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel aviviert werden.

[0029] Es wurde gefunden, daß sowohl bei der Herstellung von Beschichtungsmitteln (Präparationen) als auch bei der Herstellung und der Verarbeitung von Polyurethan-Fasern, die mit einer erfindungsgemäßen Präparation auf Basis von leicht biologisch abbaubaren Mineralölen hergestellt werden, im Vergleich zu Polyurethan-Fasern mit einer Präparation auf Basis von Polydimethylsiloxanen, keinerlei technische Nachteile entstehen. Ein Vergleich von Präparationen auf Basis von leicht biologisch abbaubaren Mineralölen und solchen auf Basis von Polydimethylsiloxanen ist in Beispiel 1 gezeigt. Es ist auch möglich, Präparationen auf Basis von leicht biologisch abbaubaren Mineralölen und festen Gleitmitteln in Form von Dispersionen mit einer Korngrößenverteilung von im Mittel $<2\mu\text{m}$ und einer guten Stabilisierung gegen Sedimentation zu erhalten. Weiterhin treten bei Polyurethan-Fasern mit einer Präparation auf Basis von leicht biologisch abbaubaren Mineralölen auch nach Lagerung bei erhöhter Temperatur keine Verklebungen auf. Desweiteren tritt bei der Verarbeitung der produzierten Polyurethan-Fasern auf einem Strumpfautomat zu Strümpfen kaum ein Maschinenstillstand durch beispielsweise Fadenabriss an der Maschine auf. Darüber hinaus wurde insbesondere

gefunden, daß nach Zusatz von geringen Mengen Metalldialkylsulfosuccinat, insbesondere Natrium-Dioctylsulfosuccinat zum Präparationsöl auf Basis von leicht biologisch abbaubaren Mineralölen auch nach Langzeitversuchen keine Feststoffablagerungen aus der Dispersion im Präparationssystem oder an den Präparationswalzen auftreten. Hierdurch wird der Reinigungsaufwand für das Präparationssystem reduziert und Verstopfungen von beispielsweise Rohrleitungen, durch die das Präparationsöl aus einem Vorratsbehälter zu der Präparationsstelle hingeführt wird, verhindert. Weiterhin wurde gefunden, daß durch den Zusatz geringer Mengen von Metall-Sulfosuccinat zum Präparationsöl auf Basis eines biologisch abbaubaren Mineralöls der elektrische Widerstand von damit präparierten Polyurethan-Fasern stark erniedrigt werden konnte. Durch die gute Wirksamkeit der Metall-Sulfosuccinate als Antistatikum kann eine elektrostatische Aufladung der Polyurethan-Fasern, bei der Weiterverarbeitung zu textilen Flächenwaren durch beispielsweise eine Kettenwirkverarbeitung, vermieden werden.

[0030] Der Vorteil der neuen leicht biologisch abbaubaren Präparationsöle für Polyurethan-Fasern im Vergleich zu den gemäß dem Stand der Technik eingesetzten Avivagen ist bei dem Auftrag der Präparation auf Polyurethan-Fasern und der Weiterverarbeitung zu Flächenwaren zu sehen. So werden durch die leicht biologisch abbaubaren Mineralöle nunmehr keine in der Atmosphäre oder im Abwasser akkumulierenden Präparationsöle freigesetzt.

[0031] Die Polyurethane, zu denen auch segmentierte Polyurethane gehören, werden grundsätzlich 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 z.B. Polyetherdiole, Polyesterdiole, Polyesteramidodiole, Polycarbonatdiole, Polyacryldiole, Polythioesterdiole, Polythioetherdiole, Polyhydrocarbondiole oder aus einer Mischung bzw. aus Copolymeren dieser Gruppe hergestellt.

[0032] Weiterhin basiert das Polyurethan insbesondere auf organischen Diisocyanaten und einem Kettenverlängerer mit mehreren aktiven Wasserstoffatomen, wie z.B. Di- und Polyolen, Di- und Polyaminen, Hydroxylaminen, Hydrazinen, Polyhydraziden, Polysemicarbaziden, Wasser oder einer Mischung aus diesen Komponenten.

[0033] Die nachfolgend beschriebenen Testverfahren werden zum Messen der oben diskutierten Parameter verwendet.

[0034] Die Korngrößenverteilungen werden, sofern die Präparationen in Form einer Dispersion vorliegen, mittels Mastersizer M20, Fa. Malvern Instruments, über Laserlichtbeugung und Laserlichtstreuung bestimmt. Angegeben wird die Korngröße in Mikrometer (μm) bei einer Volumenverteilung in Prozent (10, 50 und 90 %).

[0035] Die Viskosität der Präparationen wird mit einem Viskosimeter der Fa. Haake, Modell CV 100 bei einer Temperatur von 20°C und einer Schergeschwindigkeit von 300s^{-1} gemessen.

[0036] Zur Bestimmung des Sedimentationsverhaltens werden, falls die Präparationen in Form von Dispersionen vorliegen, 100 ml Präparationsöl in einen Meßzylinder gegeben und nach drei und zehn Tagen der Anteil an entmischter Phase in Prozent bestimmt. Eine gute Stabilisierung gegen Sedimentation ist erreicht, wenn die klare Phase auch nach zehn Tagen <20% ausmacht.

[0037] Die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit von Polyurethan-Fasern wird durch die in der DIN 54 345 beschriebene Messung des Durchgangswiderstands bestimmt.

[0038] Die Bestimmung von Ablagerungen im Präparationssystem erfolgt nur bei solchen Präparationsölen, die in Form von Dispersionen vorliegen. Dazu wird das Präparationsöl in einem Langzeittest über 14 d ohne Unterbrechung auf die Polyurethan-Faser aufgetragen. Am Ende des Versuchs wird beurteilt, wieviel Feststoff sich aus der Dispersion im Präparationssystem abgelagert hat. Je mehr Feststoff sich dabei abgelagert, desto schlechter ist die Präparation, da das Präparationssystem mit Rohrleitungen und Präparationswalze häufiger gereinigt werden muß, um z.B. Ungleichmäßigkeiten bei dem Auftrag der Präparation oder Unterbrechungen im Herstellungsprozeß der Polyurethan-Faser zu verhindern.

[0039] Zur Bestimmung der Haftung des Fadens auf der Spule wird ein Gewicht an den Faden gehängt und das Gewicht bestimmt, mit dem sich der Faden alleine von der Spule abrollt. Die so bestimmte Haftung ist ein Maß für die Verarbeitbarkeit der hergestellten Spulen. Ist die Haftung zu hoch, kann aufgrund von Fadenabrissen die Weiterverarbeitung zu Flächenwaren erschwert werden. Die Bestimmung der Haftung nach einer Lagerzeit von 8 Wochen bei mit 40°C erhöhter Temperatur beschreibt einen Alterungsprozeß und ist ein Maß für die Entwicklung der Haftung nach einer längeren Lagerzeit bei RT. Die Lagerung der Spulen bei 40°C erfolgt in einem Wärmeschrank mit einer rel. Luftfeuchtigkeit von 60 %. Im Anschluß daran wird die Haftung wie bereits oben beschrieben gemessen.

[0040] Bei der Verarbeitung der Polyurethan-Fasern auf einem Strumpfautomaten mit Polyamid als zweite Faser (Verhältnis 20/80) werden bei einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 600 m/min über eine Zeit von 2 h Strümpfe hergestellt und die Anzahl der Fadenbrüche gezählt. Die Beurteilung der Verarbeitung auf einem Strumpfautomaten ist somit ein Maß für die Qualität der Verarbeitbarkeit von Polyurethan-Fasern, die mit verschiedenen Präparationsölen aviviert worden sind.

[0041] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen, welche jedoch keine Beschränkung der Erfindung darstellen, weiter erläutert. Alle Prozentangaben beziehen sich im folgenden auf das Gesamtgewicht der Polyurethan-Faser.

Beispiele

[0042] In diesem Beispiel wird eine Polyurethanzusammensetzung aus einem Polyetherdiol, bestehend aus Polyetrahydrofuran (PTHF) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2000 g/mol hergestellt. Das Diol wird mit Methylen-bis(4-phenyldiisocyanat) (MDI) mit einem molaren Verhältnis von 1 zu 1,8 gekappt und anschließend mit einem Gemisch aus Ethylendiamin (EDA) und Diethylamin (DEA) in Dimethylacetamid als Lösungsmittel kettenverlängert. Der Feststoffgehalt des so hergestellten segmentierten Polyurethans beträgt 30 Gew.-%. Die Polyurethanharbstoff-Lösung hat eine Viskosität von 120 Pas (50°C) und das Polymer eine intrinsische Viskosität von 0,98 g/dl (Messung bei 25°C in DMAc mit einer Konzentration von 0,5 g Polymer in 100 ml DMAc).

[0043] Vor dem Trockenspinnprozeß werden der Polyurethanharbstoff-Lösung folgende Additive zugesetzt: (a) 1,0% 1,3,5-Tris(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,5-dimethylbenzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion (Cyanox 1790, Fa. Cytec), (b) 0,05% Titandioxid, (c) 0,15% Mg-Stearat und (d) 0,15% Polyalkyloxy-modifiziertes Polydimethylsiloxan (Silwet L 7607, Fa. OSI Specialties).

[0044] Die fertige Spinnlösung wird durch Spindüsen in einer für einen Trockenspinnprozeß typischen Spinnapparatur zu einem Einzelfilament mit einem Titer von 17 dtex versponnen. Die Polyurethan-Faser wird mit einer Geschwindigkeit von 900 m/min aufgewickelt.

[0045] Die in den Beispielen eingesetzten Faserpräparationen sind in ihrer Zusammensetzung und Charakterisierung durch Messung der Korngrößenverteilung, der Viskosität und des Sedimentationsverhaltens in Tabelle 1 beschrieben.

[0046] Die Herstellung der Mg-Stearat-haltigen Präparationen erfolgt über ein Fällungsverfahren. Dazu werden Mg-Stearat, Distearyltetraethylenoxid-phosphorsäureester und/oder Natrium-Dioctylsulfosuccinat in 10 Gew.-% Mineralöl, bezogen auf das Gewicht der Präparation, bei einer Temperatur von 135°C gelöst. Die heiße Lösung wird schnell in das verbleibende Präparationsöl, welches bei einer Temperatur von 20°C gerührt wird, gegossen.

[0047] Die Ergebnisse der Korngrößenverteilung, der Viskositätsmessung und des Sedimentationsverhaltens zeigen, daß Präparationsöle auf Basis von leicht biologisch abbaubaren Mineralölen in vergleichbarer Form zu solchen auf Basis von Polydimethylsiloxanen hergestellt werden können und zu stabilen Dispersionen führen. Sie zeigen alle eine sehr gute Korngrößenverteilung, eine niedrige Viskosität und ein sehr gutes Sedimentationsverhalten.

Tabelle 1

Charakterisierung verschiedener Präparationsöle							
Präparation	Zusammensetzung	Korngrößenverteilung/µm			Viskosität/mPas/(1)	Sedimentationsverhalten	
		D10	D50	D90		3d %	10d %
1	Mineralöl a)	-	-	-	7	-	-
2	98 % Mineralöl a) 1 % (2) 1 % Mg-Stearat	0,42	1,68	4,8	7,7	0	2
3	96,5 % Mineralöl a) 1 % (2) 2 % Mg-Stearat 0,5% Na-Succinat b)	0,6	1,99	5,24	17,7	10	10
4	88% Polydimethylsiloxan (3 mPas/25°C) 10 % Paraffin 1 % (2) 1 % Mg-Stearat	0,61	2,57	5,89	8	0	8

a) leicht biologisch abbaubar;

b) Natrium-Dioctylsulfosuccinat, Fa. Cytec;

(1) 25°C

(2) Distearyltetraethylenoxid-phosphorsäureester

5 [0048] Die in Tabelle 1 angegebenen Präparationsöle werden über eine Präparationswalze mit einer Menge von 4,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyurethan-Faser, aufgetragen. Die Ergebnisse über die Bildung von Ablagerungen im Präparationssystem in Rohrleitungen und an Präparationswalzen nach einem Langzeittest von 14 Tagen, des Haftungsaufbaus nach Lagerzeit auch bei erhöhter Temperatur und der Verarbeitbarkeit auf einem Strumpfautomaten sind in Tabelle 2 gezeigt.

10 [0049] Es zeigt sich, daß durch den Zusatz von Natrium-Dioctylsulfosuccinat zu einer Präparation auf Basis von leicht biologisch abbaubaren Mineralölen, die in Form einer Dispersion vorliegt, der elektrische Widerstand der Polyurethan-Fasern stark reduziert wird. Hierdurch wird die Wirksamkeit von Natrium-Dioctylsulfosuccinat als Antistatikum belegt.

[0050] Die trotz Zusatz eines Phosphorsäureesters hohen elektrischen Widerstände bei mit den Präparationen 2 und 4 amierten Polyurethan-Fasern im Vergleich zu Präparation 1 sind durch die hohe Hydrophobie des eingesetzten Phosphorsäureesters und das Vorliegen einer Präparation in Form einer Dispersion zu erklären.

15 [0051] Es zeigt sich weiterhin, daß durch den Zusatz von Natrium-Dioctylsulfosuccinat zu einer Präparation auf Basis von leicht biologisch abbaubaren Mineralölen, die wie bei Präparation 3 in Form einer Dispersion vorliegt, auch nach einer Versuchsdauer von 14 Tagen keine Ablagerungen von Feststoffen aus der Präparation im Präparationssystem zu beobachten sind. Die Beurteilung von Haftungsaufbau und Verarbeitung auf dem Strumpfautomaten zeigen weiterhin keinen Unterschied zwischen Präparationsölen auf Basis von leicht biologisch abbaubaren Mineralölen und solchen
20 auf Basis von Polydimethylsiloxanen.

[0052] Durch die gezeigten Experimente wird die Eignung von Präparationen auf Basis von leicht biologisch abbaubaren Mineralölen für die Präparierung von Polyurethan-Fasern eindrucksvoll bestätigt.

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2

Verarbeitungsergebnisse von Polyurethan-Fasern mit verschiedenen Präparationsölen							
Präparation	Zusammensetzung	Durchgangswiderstand (10 ¹¹ Ohm)		Ablagerungen im Präparationssystem	Haftung/cN		Verarbeitung Elangerät Anzahl von Fadenbrücken
		100 V c)	1000 V c)		nach Herstellung	nach 8 Wochen/40 °C	
1	Mineralöl a)	1,5	1,4	-	0,18	0,33	0
2	98 % Mineralöl a) 1 % (1) 1 % Mg-Stearat	1,8	2,0	mittel	0,08	0,1	0
3	96,5 % Mineralöl a) 1 % (1) 2 % Mg-Stearat 0,5% Na-Succinat c)	0,4	0,4	keine	0,05	0,05	0
4	88 % (2) 10 % Paraffin 1 % (1) 1 % Mg-Stearat	1,1	1,2	mittel	0,06	0,1	0

- a) leicht biologisch abbaubar;
 b) Natrium-Dioctylsulfosuccinat, Fa. Cytec;
 c) Meßgleichspannung.
 (1) Distearyltetraethylenoxid-phosphorsäureester
 (2) Polydimethylsiloxan (3 mPas/25°C)

45 Patentansprüche

1. Biologisch abbaubares Beschichtungsmittel zur Beschichtung von Fasern, insbesondere von Elastanfasern, enthaltend biologisch abbaubares Mineralöl mit einer Viskosität von 2,5 bis 100 mPa · s (20°C), bevorzugt von 2,5 bis 50 mPa · s und einer Dichte von 790 bis 880 kg/m³ (15°C), bevorzugt von 805 bis 860 kg/m³ (15°C), und mit einer Viskositäts-Dichte-Konstante (VDK) von 0,770 bis 0,810, bevorzugt mit einer VDK von 0,775 bis 0,805 und besonders bevorzugt mit einer VDK von 0,775 bis 0,800.
2. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel zusätzlich zum Mineralöl bis 15 Gew.-%, bevorzugt bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt bis 3 Gew.-%, Gleitmittel, insbesondere Metallsalze höherer gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren, enthält.
3. Beschichtungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gleitmittel ein Li-, Na-, K-, Al-, Mg-, Ca- oder Zn-Salz einer höheren Fettsäure, insbesondere der Stearinsäure, Palmitinsäure oder Ölsäure ist.

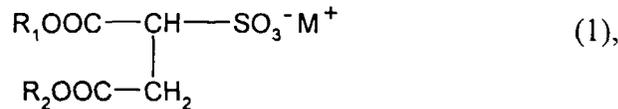
4. Beschichtungsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gleitmittel Al-Stearat, Ca-Stearat, Li-Stearat, Mg-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Palmitat oder Mg-Oleat ist.

5. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel zusätzlich bis 15 Gew.-% bevorzugt von 0,05 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 3 Gew.-%, eines Antistatikums enthält.

6. Beschichtungsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Antistatikum ein kationenaktives, anionenaktives oder nichtionogenes Antistatikum ist.

7. Beschichtungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Antistatikum ein kationenaktives Antistatikum aus der Gruppe der Ammoniumverbindungen, ein anionenaktives Antistatikum aus der Gruppe der Sulfonsäure- oder Phosphorsäuresalze oder ein nichtionogenes Antistatikum aus der Gruppe der Fettsäureester oder Phosphorsäureester oder der alkoxylierten Polydimethylsiloxane ist.

8. Beschichtungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Antistatikum ein Dialkylsulfosuccinat der allgemeinen Formel (1) ist,



in der

R_1 und R_2 , unabhängig voneinander gleich oder verschieden für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt für eine Alkylgruppe mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen und

M^+ H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ oder NH_4^+ ist.

9. Beschichtungsmittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Dialkylsulfosuccinat ausgewählt ist aus der Gruppe Natriumdiisobutylsulfosuccinat, Natriumdioctylsulfosuccinat, Natriumdihexylsulfosuccinat, Natriumdiämylsulfosuccinat und Natriumdicyclohexylsulfosuccinat.

10. Verwendung der Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Beschichtung von Formkörpern aus Polymeren.

11. Verwendung der Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Beschichtung von Fasern, Filamenten oder Garnen, insbesondere von elastischen Fasern, Filamenten oder Garnen, bevorzugt von Polyurethanfasern.

12. Verfahren zur Präparation von Fasern, Filamenten oder Garnen, insbesondere von Polyurethanfasern, durch Auftragen eines Beschichtungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 auf die Oberfläche der insbesondere frisch gesponnenen oder gestreckten Faser, Filamente oder Garne, wobei das Beschichtungsmittel in einer Menge von 0,5 bis 15 Gew.-% bevorzugt von 1,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2,5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Faser aufgebracht wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 10 1833

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP 0 537 687 A (HOECHST AG) 21. April 1993 * Seite 1, Zeile 1 - Zeile 26 * * Tabelle B *	1	D06M13/00 D06M13/184 D06M13/203 D01F6/70 C10M101/00 //D06M101:38
A,P	DATABASE WPI Week 99068. Mai 1997 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 99-065157 XP002102038 & JP 10 310979 A (MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU KK), 24. November 1998 * Zusammenfassung *	1-12	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 006, 30. Juni 1997 & JP 09 049167 A (TAKEMOTO OIL & FAT CO LTD), 18. Februar 1997 * Zusammenfassung *	1-10	
A	DATABASE WPI Week 862612. Oktober 1984 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-165311 XP002102039 & JP 61 097471 A (KANEBO GOSEN KK) , 15. Mai 1986 * Zusammenfassung *	1-4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) D06M D01F C10M
A,D	US 5 569 408 A (GOOSSENS BERNHARD ET AL) 29. Oktober 1996 * das ganze Dokument *	1	
A,D	US 3 039 895 A (E.I.DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 19. Juni 1962 * das ganze Dokument *	1	
A,D	US 3 717 575 A (RANKIN W) 20. Februar 1973 * das ganze Dokument *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	6. Mai 1999	Koegler-Hoffmann, S	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 99 10 1833

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

06-05-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0537687 A	21-04-1993	AT 150107 T	15-03-1997
		DE 59208168 D	17-04-1997
		ES 2100259 T	16-06-1997
		JP 5321141 A	07-12-1993
		TR 26123 A	15-02-1995
		US 5389269 A	14-02-1995
US 5569408 A	29-10-1996	DE 4113889 A	29-10-1992
		CN 1068812 A,B	10-02-1993
		WO 9219664 A	12-11-1992
		EP 0511589 A	04-11-1992
		EP 0582602 A	16-02-1994
		ES 2061417 T	16-12-1994
		GR 94300019 T	29-04-1994
		JP 2651510 B	10-09-1997
		JP 6509593 T	27-10-1994
US 3039895 A	19-06-1962	KEINE	
US 3717575 A	20-02-1973	KEINE	

EPO FORM P0461

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