



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 431 429 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**23.06.2004 Patentblatt 2004/26**

(51) Int Cl.7: **D01F 6/70, D01F 1/10**

(21) Anmeldenummer: **03027837.8**

(22) Anmeldetag: **04.12.2003**

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

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

(74) Vertreter: **Bramer-Weger, Elmar**  
**Bayer AG**  
**Konzernbereich RP,**  
**Patente und Lizenzen**  
**51368 Leverkusen (DE)**

(30) Priorität: **16.12.2002 DE 10258587**

(71) Anmelder: **Bayer Faser GmbH**  
**41538 Dormagen (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Polyurethanharnstofffasern durch Einspinnen einer Kombination aus Polydimethylsiloxan, alkoxyliertem Polydimethylsiloxan und Fettsäuresalz**

(57) Es werden Polyurethanharnstofffasern beschrieben, die durch einen Trocken- oder Nassspinnprozess hergestellt werden und eine Mischung von Polydimethylsiloxan, alkoxyliertem Polydimethylsiloxan und Fettsäuresalz als Additiv fein dispergiert oder gelöst

enthalten. Außerdem wird ein Verfahren zur Herstellung der Polyurethanharnstofffasern mit einer Mischung von Polydimethylsiloxan, alkoxyliertem Polydimethylsiloxan und Fettsäuresalz als Additiv beschrieben.

**EP 1 431 429 A1**

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Nassspinn- oder Trockenspinnverfahren, insbesondere ein Trockenspinnverfahren, zur Herstellung von Polyurethanharnstofffasern, in dem der Polyurethanharnstoffzusammensetzung vor dem Verspinnen von 0,1 bis 5 Gew.-% Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 2 bis 20 cSt (25°C), von 0,1 bis 5 Gew.-% alkoxyliertes Polydimethylsiloxan einer Molmasse (Zahlenmittel) von kleiner 30 000 g/Mol und einer Viskosität von 10 bis 5000 cSt (25°C) und von 0,01 bis 3 Gew.-% Fettsäuresalz zugesetzt werden (Gew.-% in Bezug auf die Polyurethanharnstofffaser).

**[0002]** Unter elastischen Polyurethanharnstofffasern werden Fasern verstanden, die zu wenigstens 85 Gew.-% aus segmentierten Polyurethanen auf Basis von z.B. Polyethern, Polyestern und/oder Polycarbonaten und aromatischen und/oder aliphatischen Diisocyanaten aufgebaut sind. Polyurethanharnstofffasern werden üblicherweise durch Verspinnen von Lösungen nach dem Schmelzspinn-, Nassspinn- oder bevorzugt nach dem Trockenspinnverfahren hergestellt. Als Lösungsmittel eignen sich im Nass- und Trockenspinnverfahren polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, und bevorzugt Dimethylacetamid. Diese Spinnverfahren sind beispielsweise beschrieben in Polyurethan-Elastomerfasern, H. Gall und M. Kausch in Kunststoff-Handbuch 7, Polyurethane, Herausgeber: G. Oertel, Carl Hanser Verlag München Wien, 1993, Seite 679 bis 694.

**[0003]** Polyurethanharnstofffasern zeigen eine hervorragende Elastizität und starke Dehnbarkeit in Kombination mit hohen Rückstellkräften. Aufgrund dieser hervorragenden Eigenschaftskombination finden sie breite Verwendung im Bekleidungsbereich. Wichtigste Einsatzgebiete für diese Fasern ist die elastifizierende Funktion für Wäsche, Miederwaren und Sportbekleidung wie z.B. Badeanzüge bzw. Badehosen, sowie der Einsatz in Strumpfbündeln, Socken, elastischen Bändern oder Windeln.

**[0004]** Die Wirtschaftlichkeit bei der Herstellung der Polyurethanharnstofffasern wird entscheidend durch den Spinnprozess geprägt. So wird z.B. im Trockenspinnprozess die hochviskose Spinnlösung dem beheizten Spinnloch zugeführt, filtriert und durch Mehrlochdüsen gepresst, wobei das Lösungsmittel durch zugeführte, heiße Spinnluft rasch verdampft. Die fertigen Einzelfilamente werden im Spinnloch - je nach erwünschtem Titer - zu einem Garn gebündelt und durch eine Dralleinrichtung zu einem quasi-monofilen Faden verklebt. Ein Präparationsöl kann aufgetragen werden. Der fertige Faden wird schließlich auf Spulen aufgewickelt. So kann ein z.B. 480 dtex-Elastan-Faden aus 36 Einzelfilamenten hergestellt werden.

**[0005]** Die Wirtschaftlichkeit in diesem Herstellungsprozess von Polyurethanharnstofffasern hängt entscheidend von der Aufwickelgeschwindigkeit des Fadens auf die Spule ab. Ist diese hoch, ist der Durchsatz an Spinnlösung pro Spinnöse ebenfalls hoch. Die Spinnlösung oder darin enthaltene Additive sollen daher so ausgesucht sein, dass während des Spinnprozesses keine Verstopfung von Filtern auftritt. Tritt dennoch eine Verstopfung auf, muss der Spinnprozess unterbrochen werden. In einem solchen Fall wird die Ausbeute und damit verbunden die Wirtschaftlichkeit reduziert. Ein zweiter, ebenso wichtiger Parameter in Bezug auf die Wirtschaftlichkeit, ist das Erreichen von textilen Fadendaten auf konstantem Niveau über die gesamte Spindauer. Verändern sich im Laufe des Spinnprozesses Fadendaten, so können Polyurethanharnstofffasern außerhalb der Spezifikation erhalten werden. Nicht spezifikationsgerechte Ware wird aussortiert, die Wirtschaftlichkeit verringert.

**[0006]** Aufgabe dieser Erfindung ist es, die Herstellung von Polyurethanharnstofffasern mit über den gesamten Spinnprozess konstanten textilen Fadendaten und erhöhter Produktivität zu ermöglichen.

**[0007]** Überraschend wurde gefunden, dass dieses Ziel dadurch erreicht werden kann, dass man vor dem Verspinnen der Polyurethanharnstoffzusammensetzung zu dieser Lösung ein Gemisch aus 0,1 bis 5 Gew.-% Polydimethylsiloxan (PDMS) mit einer Viskosität von 2 bis 20 cSt (25°C), 0,1 bis 5 Gew.-% alkoxyliertem Polydimethylsiloxan mit einer Molmasse (Zahlenmittel) von kleiner 30 000 g/Mol und einer Viskosität von 10 bis 5000 cSt (25°C) und 0,01 bis 3 Gew.-% Fettsäuresalz zugibt (Gew.-% in Bezug auf die Polyurethanharnstofffaser) und anschließend den Spinnprozess durchführt.

**[0008]** Das Einspinnen von reinem Polydimethylsiloxan in Polyurethanharnstofffasern ist grundsätzlich bekannt. Es wird zum Beispiel beschrieben in DE-A-3 912 510, in der die Herstellung von Elastanen nach einem speziellen Spinnverfahren unter Einleitung von überhitztem Wasserdampf zur Herstellung grobtitriger Elastanfasern beschrieben ist. Silikonöle werden dort unter anderen möglichen Zusätzen als Fließverbesserer genannt. Die US-Patentschrift 4 973 647 erwähnt ebenfalls das Einspinnen von Silikonöl. Eine spezielle Kombination von Ölen bestimmter Eigenschaften einzuspinnen wird in keinem der Dokumente erwähnt.

**[0009]** Auch das Einspinnen von amyloxylierten Polydimethylsiloxanölen, das nicht Gegenstand der Erfindung ist, ist aus der Schrift DE-AS 1 469 452 bekannt.

**[0010]** Das Einspinnen einer Kombination von Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 50 bis 300 cSt (25°C) und ethoxyliertem Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 20 bis 150 cSt (25°C) zur Herstellung von Polyurethanharnstofffasern wird in der Schrift EP 643 159 genannt.

**[0011]** Durch die Einspinnung der in dieser Anmeldung empfohlenen Mischung wird jedoch die Wirksamkeit des Antihafmittels, z.B. Magnesium-Stearat, reduziert. Zur Einstellung der für die Verarbeitung der Polyurethanharnstofffaser

zu z.B. textilen Geweben notwendigen Haftung wird zwangsläufig eine zusätzliche, d.h. erhöhte Menge Antihafmittel in die Faser eingesponnen. Eine Mehrmenge Antihafmittel, z.B. Magnesium-Stearat, führt aufgrund von verstärkter Verstopfung zu einer Verkürzung von Filterstandzeiten im Spinnprozess. Der Spinnprozess wird unter Ausbeuteverlust für den notwendigen vorzeitigen Filterwechsel unterbrochen. Des Weiteren kann die in der Anmeldung empfohlene Mischung vor die Additivierung in die zum Spinnprozess geführte Polyurethanharnstoffzusammensetzung in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur zu einer Agglomeration von Magnesium-Stearat führen. Durch die sich über Zeit bildenden Agglomerate kann sich die Wirksamkeit von Magnesium-Stearat als Antihafmittel verändern. Im kontinuierlichen Verlauf des Spinnprozesses können sich textile Daten, z.B. die Haftung über die Zeit hinweg verändern. Dann außerhalb der Spezifikation liegende Polyurethanharnstofffasern werden aufwendig unter Reduzierung der Ausbeute aussortiert. In dieser Veröffentlichung gibt es einen Hinweis darauf, dass das eingesetzte Polydimethylsiloxan eine Viskosität von 50 cSt (25°C) nicht unterschreiten darf. Durch die erfindungsgemäße Einspinnung einer Mischung aus Polydimethylsiloxan (PDMS) mit einer Viskosität von 2 bis 20 cSt (25°C), alkoxyliertem Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 10 bis 5000 cSt (25°C) und einem Fettsäuresalz treten die in vorstehender Schrift genannten Nachteile in der Wirtschaftlichkeit bei der Herstellung von Polyurethanharnstofffasern nicht auf.

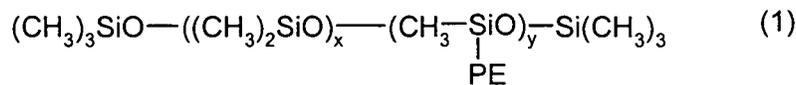
**[0012]** Das Auftragen von Gemischen aus Polydimethylsiloxan und polyethermodifizierten PDMS auf den fertig gesponnenen Elastanfasern per Tauchen, Spraysen oder mittels Rolle ist gleichfalls bekannt (siehe hierzu JP 57 128 276 oder JP 03 146 774). Das Aufbringen derartiger Präparationsöle dient dazu, die Ablaufeigenschaften der Elastanfasern bei Schär- und Wirkprozessen zu verbessern. Das Einspinnen der Gemische wird in diesen Schriften nicht erwähnt. Ebenso gibt es auch keinen Hinweis darauf, dass Gemische, insbesondere solche mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, eingesponnen in die Elastanfasern zu einer Verbesserung der Produktivität im Spinnprozess führen können.

**[0013]** Gegenstand der Erfindung sind Polyurethanharnstofffasern, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus

A) von 99,7 bis 65 Gew.-%, insbesondere von 99,5 bis 80 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 99 bis 85 Gew.-% Polyurethanharnstoffpolymer,

B) von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 3 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 0,3 bis 2 Gew.-% Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 2 bis 20 cSt (25°C),

C) von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 3 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 0,3 bis 2 Gew.-% alkoxyliertem Polydimethylsiloxan (PDMS) entsprechend der allgemeinen Formel (1)



worin

PE der einbindige Rest  $-CH_2-CH_2-CH_2-O(eo_v/po_w)_mZ$  ist,

eo Ethylenoxid,

po Propylenoxid bedeutet und

Z entweder Wasserstoff oder ein  $C_1-C_6$ -Alkylrest ist

v und w ganze Zahlen größer oder gleich 0 sind, wobei v und w nicht gleichzeitig 0 sind,

x, y und m ganze Zahlen größer oder gleich 1 sind, die bevorzugt so gewählt sind, dass die Formel (1) das Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 30 000 g/Mol nicht überschreitet und die Viskosität von C) von 10 bis 5000 cSt (25°C) beträgt,

D) von 0,01 bis 3 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,5 Gew.-% Metallsalz einer gesättigten oder ungesättigten, mono- oder bifunktionellen  $C_6-C_{30}$ -Fettsäure enthält, wobei das Metall ein Metall ausgewählt aus der ersten, zweiten oder dritten Hauptgruppe des Periodensystems oder Zink ist und

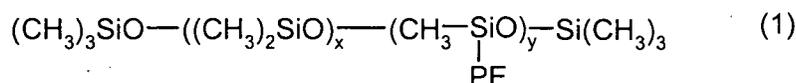
## EP 1 431 429 A1

E) von 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0 bis 15 Gew.-% Zusatzstoffe besteht.

**[0014]** Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von verbesserten Polyurethanharnstofffasern nach dem Trockenspinn- oder Nassspinnverfahren, bevorzugt nach dem Trockenspinnverfahren, durch Herstellen der Spinnlösung, Verspinnen der Spinnlösung mit einer Spinndüse, Fadenbildung unterhalb der Spinndüse durch Entfernen des Spinnlösungsmittels durch Trocknen oder in einem Fällbad, Präparieren und Aufwickeln der Fäden, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyurethanharnstofflösung vor dem Verspinnen der Lösung zur Polyurethanharnstofffaser folgende Komponenten zugesetzt werden:

B) Von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 3 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 0,3 bis 2 Gew.-% Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 2 bis 20 cSt (25°C),

C) von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 3 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 0,3 bis 2 Gew.-% alkoxyliertem Polydimethylsiloxan (PDMS) entsprechend der allgemeinen Formel (1)



worin

PE der einbindige Rest  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}(\text{eo}_v/\text{po}_w)_m\text{Z}$  ist,

eo Ethylenoxid,

po = Propylenoxid bedeutet und

Z entweder Wasserstoff oder ein  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylrest ist,

v und w ganze Zahlen größer oder gleich 0 sind, wobei v und w nicht gleichzeitig 0 sind,

x, y und m ganze Zahlen größer oder gleich 1 sind, die bevorzugt so gewählt sind, dass die Verbindung der Formel (1) das Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 30 000 g/Mol nicht überschreitet und die Viskosität der Komponente C) von 10 bis 5000 cSt (25°C) beträgt,

und

D) von 0,01 bis 3 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,5 Gew.-% Metallsalz einer gesättigten oder ungesättigten, mono- oder bifunktionellen  $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Fettsäure enthält, wobei das Metall ein Metall ausgewählt aus der ersten, zweiten oder dritten Hauptgruppe des Periodensystems oder Zink ist.

**[0015]** Bevorzugt sind auch Fasern erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

**[0016]** Die erfindungsgemäßen Polyurethanharnstofffasern enthalten die unter B), C) und D) genannten Polydimethylsiloxane, alkoxylierten Polydimethylsiloxane und Fettsäuresalze in fein dispergierter (Domäne) oder gelöster Form. Die Domänen in der Polyurethanharnstofffaser haben in Längsrichtung der Filamente insbesondere eine Länge von kleiner als 24  $\mu\text{m}$ , bevorzugt kleiner als 18  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt kleiner als 15  $\mu\text{m}$ . Die Domänen in Querrichtung der Filamente haben eine Größe von insbesondere kleiner als 6  $\mu\text{m}$ , bevorzugt kleiner als 5  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt kleiner als 4  $\mu\text{m}$ . Die erfindungsgemäßen Polyurethanharnstofffasern bestehen aus segmentierten Polyurethanharnstoffpolymeren. Die Polymere weisen Segmentstruktur auf, d.h. sie bestehen aus "kristallinen" und "amorphen" Blöcken (sogenannte Hartsegmente und Weichsegmente).

**[0017]** Die Polyurethanharnstoffzusammensetzung und die Polyurethanharnstofffasern können insbesondere aus einem linearen Homo- oder Copolymer mit je einer Hydroxygruppe am Ende des Moleküls und einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 600 bis 6000 g/Mol, wie Polyetherdiole, Polyesterdiole, Polyesteramididole, Polycarbonatdiole oder aus einer Mischung bzw. aus Copolymeren dieser Gruppe hergestellt werden. Weiterhin basieren sie auf organischen Diisocyanaten, mit denen die polymeren Diole zu endständig isocyanatfunktionellen Präpolymeren umgesetzt werden, und Diaminen oder Mischungen verschiedener Diamine als Kettenverlängerer, mit denen die endständig isocyanatfunktionellen Präpolymere zu Hochpolymeren umgesetzt werden.

**[0018]** Die beschriebenen Reaktionen werden gewöhnlich in einem inerten polaren Lösungsmittel, wie Dimethylacetamid, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon oder dergleichen, durchgeführt. Die Herstellung von endständig isocyanatfunktionellen Präpolymeren kann auch in der Schmelze erfolgen.

**[0019]** Zur Herstellung von endständigen isocyanatfunktionellen Präpolymeren können auch Polyester und/oder Polyetherdiol in Kombination mit Diolen, die tertiäre Aminogruppen enthalten, eingesetzt werden. Besonders geeignet sind z.B. N-Alkyl-N,N-bis-hydroxyalkylamine. Als Komponenten seien hier beispielsweise genannt:

4-tert.-Butyl-4-azaheptandiol-2,6, 4-Methyl-4-azaheptandiol-2,6, 3-Ethyl-3-azapentandiol-1,5, 2-Ethyl-2-dimethylaminomethyl-1,3-propandiol, 4-tert.-Pentyl-4-azaheptandiol-2,6, 3-Cyclohexyl-3-azapentandiol-1,5, 3-Methyl-3-azapentandiol-1,5, 3-tert.-Butylmethyl-3-azapentandiol-1,5 und 3-tert.-Pentyl-3-azapentandiol-1,5.

**[0020]** Beispiele für organische Diisocyanate sind 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat. Beispiele für Diamine sind Ethylendiamin, 1,2-Propandiamin, 2-Methyl-1,5-diaminopentan, Isophorondiamin, 1,3-Diaminocyclohexan, 1-Methyl-2,4-diaminocyclohexan oder 1,2-Diamino-cyclohexan. Durch die Verwendung einer geringen Menge an Monoaminen als Kettenabbrecher, z.B. Diethylamin, Dibutylamin oder Ethanolamin, während der Kettenverlängerung kann das gewünschte Molekulargewicht eingestellt werden. Die Kettenverlängerung selbst kann unter Verwendung von CO<sub>2</sub> als Retardierungsmittel ausgeführt werden.

**[0021]** Die Polyurethanharstofffasern können nach grundsätzlich bekannten Verfahren hergestellt werden, wie 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 sind.

**[0022]** Die erfindungsgemäßen Polyurethanharstofffasern können zur Herstellung von elastischen Geweben, Gestriicken, Gewirken u.a. textilen Waren verwendet werden. Diese Verwendung ist auch Gegenstand der Erfindung.

**[0023]** Das Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 2 bis 20 cSt (25°C) wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-%, das alkoxylierte Polydimethylsiloxan mit einer Molmasse (Zahlenmittel) von kleiner 30 000 g/Mol und einer Viskosität von 10 bis 5000 cSt (25°C) in einer Konzentration von 0,1 bis 5,0 Gew.-% und das Metallsalz einer Fettsäure in einer Konzentration von 0,01 bis 3,0 Gew.-% in Bezug auf die Polyurethanharstofffaser eingebracht. Das Gewichtsverhältnis von Polydimethylsiloxan zu alkoxyliertem Polydimethylsiloxan in der fertigen Phase beträgt nach Einstellung der Teilkomponenten B), C) und D) bevorzugt 2:1 bis 1:2. Das Gewichtsverhältnis von Polydimethylsiloxan zu Fettsäuresalz in der fertigen Phase beträgt bevorzugt 2:1 bis 1:2. Die Konzentrationsangaben bedeuten den Gehalt an Öl bzw. Fettsäuresalz im fertig gesponnenen Elastanfilament.

**[0024]** Die Öle und das Fettsäuresalz können der Polyurethanharstoffzusammensetzung vor der Herstellung von Polyurethanharstofffasern an beliebiger Stelle der Verarbeitung der Zusammensetzung zugesetzt werden. Beispielsweise können die Öle und das Fettsäuresalz in Form einer Lösung zu einer Lösung, Dispersion oder Aufschlämmung von anderen Additiven hinzugefügt werden. Sie können bei einer Verarbeitung zu Fasern dann in Bezug auf die Faserspinndüsen stromaufwärts mit der Polymerlösung vermischt oder in diese eingespritzt werden.

**[0025]** Das Einbringen der Öle und des Fettsäuresalzes in die Polyurethanharstoffzusammensetzung erfolgt vorzugsweise mit Hilfe eines Stammansatzes, in dem die Öle und das Fettsäuresalz zusammen mit anderen Spinnhilfsmitteln im Lösungsmittel, z.B. Dimethylacetamid, dispergiert werden. Anschließend wird dieser Stammansatz über einen dynamischen oder statischen Mischer der Spinnlösung zugemischt. Die Konzentration beider Silikonöle und des Fettsäuresalzes zusammen in der gemeinsamen Stammansatzlösung beträgt bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%.

**[0026]** Die Polyurethanharstofffasern werden aus der erhaltenen Spinnlösung anschließend nach dem Nassspinn- oder Trockenspinnverfahren, bevorzugt dem Trockenspinnverfahren, hergestellt. Nach dem Verfahren hergestellte Fasern weisen bevorzugt einen Einzeltiter von 10 bis 1280 dtex auf. Die Einzeltiter können als Monofile oder aus multifilen Fasern hergestellt werden, bestehend aus z.B. 2 bis 200 koaleszierten Einzelkapillaren. Nach dem Verlassen des Spinnchachtes können die Fasern noch mit einer Außenpräparation versehen werden.

**[0027]** Geeignete Fettsäuresalze D) im Sinne der Erfindung sind solche, deren Metall ein Metall der ersten bis dritten Hauptgruppe des Periodensystem oder Zink ist. Die Fettsäuren sind gesättigt oder ungesättigt, aus mindestens sechs und höchstens 30 Kohlenstoffatomen aufgebaut und sind mono- oder bifunktionell. Bei den erfindungsgemäßen Fettsäuresalzen handelt es sich besonders um Lithium-, Magnesium-, Calcium-, Aluminium- und Zinksalze der Öl-, Palmitin- oder Stearinsäure, besonders bevorzugt um Magnesiumstearat, Calciumstearat oder Aluminiumstearat.

**[0028]** Die Polyurethanharstoffzusammensetzungen oder daraus hergestellten erfindungsgemäßen Polyurethanharstofffasern können als Zusatzstoffe E) Mattierungsmittel, Füllstoffe, Antioxidantien, Farbstoffe, Pigmente, Anfärbemittel, Stabilisatoren gegen Wärme, Licht, UV-Strahlung, chlorhaltiges Wasser, chemische Faserreinigungsmittel, insbesondere chlorierte Kohlenwasserstoffe, und gegen Dämpfe, enthalten.

**[0029]** Beispiele für Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Wärme, Licht oder UV-Strahlung sind Stabilisatoren aus der Gruppe der sterisch gehinderten Phenole, HALS-Stabilisatoren (hindered amine light stabilizer), Triazine, Benzophenone und der Benzotriazole. Beispiele für Pigmente und Mattierungsmittel sind Titandioxid, Zinkoxid und Bariumsulfat. Beispiele für Farbstoffe sind saure Farbstoffe; Dispersions- und Pigmentfarbstoffe und optische Aufheller. Beispiele für Stabilisatoren gegen Abbau der Fasern durch Chlor oder chlorhaltiges Wasser sind Zinkoxid, Magnesiumoxid, Calcium-Magnesium-Carbonate, Calcium-Magnesium-Hydroxycarbonate oder Magnesium-Aluminium-Hydroxycar-

bonate, insbesondere Hydrotalcite. Die genannten Stabilisatoren können auch in Mischungen eingesetzt werden und ein organisches oder anorganisches Beschichtungsmittel enthalten.

[0030] Die Erfindung wird nachfolgend durch die Beispiele, welche jedoch keine Beschränkung der Erfindung darstellen, weiter erläutert.

**Beispiele:**

[0031] Die für die nachfolgenden Beispiele eingesetzte Polyurethanharnstofflösung wird nach folgender Verfahrensweise hergestellt:

[0032] In allen Beispielen werden Polyurethanharnstoffzusammensetzungen aus einem Polyesterdiol mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 2000 g/Mol hergestellt, welches aus Adipinsäure, Hexandiol und Neopentylglykol besteht, mit Methylen-bis(4-phenyldiisocyanat) (MDI, Fa. Bayer AG) gekappt und dann mit einem Gemisch von Ethylendiamin (EDA) und Diethylamin (DEA) kettenverlängert.

[0033] Die Polyurethanharnstoffzusammensetzungen für jedes der Beispiele werden nach dem gleichen Verfahren hergestellt.

[0034] Zur Herstellung der Polyurethanharnstoffzusammensetzung werden 50 Gew.-% Polyesterdiol mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 2000 g/Mol mit 1 Gew.-% 4-Methyl-4-azaheptandiol-2,6 und 36,2 Gew.-% Dimethylacetamid (DMAc) und 12,8 Gew.-% MDI bei 25°C gemischt, auf 50°C erwärmt und 110 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, um ein isocyanatgekapptes Polymeres mit einem NCO-Gehalt von 2,65 % NCO zu gewinnen.

[0035] Nach dem Abkühlen auf eine Temperatur von 25°C werden 100 Gewichtsteilen, des gekappten Polymeren zu einer Lösung von 1,32 Gewichtsteilen EDA und 0,04 Gewichtsteilen DEA in 187 Teilen DMAc so schnell untergemischt, so dass eine Polyurethanharnstoffzusammensetzung in DMAc mit einem Feststoffgehalt von 22 % entsteht. Durch Zugabe von Hexamethyldiisocyanat (HDI, Fa. Bayer AG) wird das Molekulargewicht des Polymeren so eingestellt, dass eine Viskosität von 70 Pa\*s (25°C) resultiert.

[0036] Nach der im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Herstellung der Polymeren wird diesen ein Stammansatz von Additiven beigemischt. Dieser Stammansatz besteht aus 65,6 Gew.-% DMAC, 11,5 Gew.-% Cyanox 1790 ((1,3,5-Tris(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,5-dimethylbenzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion, Fa. Cytec), 5,7 Gew.-% Tinuvin 622 (Polymer mit einer Molmasse von ca. 3500 g/Mol, bestehend aus Bernsteinsäure und 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinethanol, Fa. Ciba Geigy), 17,2 Gew.-% 22 %iger Spinnlösung und 0,001 Gew.-% des Farbstoffs Makrolexviolett B (Fa. Bayer AG). Dieser Stammansatz wird der Spinnlösung so zugesetzt, dass der Gehalt an Cyanox 1790 1,0 Gew.-% und der Gehalt an Tinuvin 622 0,5 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt in der Polyurethanharnstoffzusammensetzung, beträgt.

[0037] Dieser Spinnlösung wird ein zweiter Stammansatz, bestehend aus 31 Gew.-% Titandioxid (Tronox TiO<sub>2</sub> R-KB-3, Fa. Kerr-McGee Pigments GmbH & Co. KG), 44,5 Gew.-% Dimethylacetamid und 24,5 Gew.-% 22 %iger Spinnlösung, in der Art zugemischt, dass im fertigen Faden ein Titandioxidgehalt von 0,05 Gew.-%, bezogen auf die fertige Polyurethanharnstofffaser resultiert.

[0038] Dieser Spinnlösung werden nun weitere Stammansätze zugemischt. Sie bestehen aus 5,3 Gew.-% Magnesium-Stearat (Fa. Peter Greven), 49,6 Gew.-% DMAC, 33,8 Gew.-% 22 %iger Spinnlösung, 6,0 Gew.-% Polydimethylsiloxan und 5,3 Gew.-% Silwet L 7607 (Fa. Crompton Specialities GmbH; ethoxyliertes Polydimethylsiloxan, Methylen-terminiert, Molekulargewicht 1000 g/Mol, Viskosität 50 cSt (25°C)), die so gewählt werden, dass die in den Beispielen 1 bis 3 angegebenen Prozentgehalte in der fertigen Faser resultieren.

**Beispiel 1**

[0039] Additivgehalt in der fertigen Polyurethanharnstofffaser:

- 0,28 Gew.-% Magnesium-Stearat
- 0,28 Gew.-% Silwet L 7607
- 0,32 Gew.-% Baysilone-Öl M 5 (Fa. GE Bayer Silicones, Viskosität 5 cSt (25°C)).

**Beispiel 2**

[0040] Additivgehalt in der fertigen Polyurethanharnstofffaser:

- 0,19 Gew.-% Magnesium-Stearat
- 0,19 Gew.-% Silwet L 7607
- 0,22 Gew.-% Baysilone-Öl M 5 (Fa. GE Bayer Silicones, Viskosität 5 cSt (25°C)).

**Beispiel 3 (Vergleich)**

**[0041]** Additivgehalt in der fertigen Polyurethanharnstofffaser

- 5 0,28 Gew.-% Magnesium-Stearat
- 0,28 Gew.-% Silwet L 7607
- 0,32 Gew.-% Baysilone-Öl M 100 (Fa. GE Bayer Silicones, Viskosität 100 cSt (25°C)).

**[0042]** Bei den Beispielen 1 bis 3 wird die Polyurethanharnstoffzusammensetzung in einer für einen Trockenspinnprozess typischen Spinnapparatur zu Filamenten mit einem Titer von 11 dtex versponnen, wobei jeweils 4 Einzelfilamente zu koaleszierten Filamentgarnen von 44 dtex zusammengefasst und mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 550 m/min aufgewickelt werden.

**[0043]** Die so erhaltenen Filamente werden gemäß ihrer mechanischen Eigenschaften untersucht und charakterisiert. Hierzu werden vor allem die Feinheitfestigkeit (FF) und die Höchstzugkraftdehnung (HZKD) in Anlehnung an die DIN 53834 Teil 1 vermessen. Zu diesem Zweck werden Zugversuche an den Elastan-Filamentgarnen im klimatisierten Zustand durchgeführt. Der vorbereitete Prüfling wird dazu in einer Schlinge um den Haken des Messkopfes und um eine 10 mm Umschlingungsklemme mit einer Vorspannkraft von 0,001 cN/dtex gelegt. Die Einspannlänge beträgt insgesamt 200 mm. Ein aus Alufolie bestehendes Fähnchen wird genau auf Höhe einer Lichtschranke eingehängt. Der Schlitten fährt mit einer Verformungsgeschwindigkeit von 400%/min (800mm Abzug) bis zum Bruch des Fadens und nach der Messung wieder in seine Ausgangsstellung zurück. Pro Prüfling werden 20 Messungen durchgeführt.

**[0044]** Die Bestimmung der Haftung des Fadens auf einer Spule erfolgt, indem zunächst der Faden von der Spule mit einem Gewicht von 500 g bis auf 3 mm oberhalb der Spulenhülse abgeschnitten wird. Anschließend wird ein Gewicht an den Faden gehängt und das Gewicht bestimmt, mit dem sich der Faden von der Spule abrollt. Die so bestimmte Haftung ist ein Maß für die Verarbeitbarkeit der Spulen. Ist die Haftung zu hoch, kann aufgrund von Fadenrissen die Verarbeitbarkeit zu textilen Flächenwaren erschwert werden. Ist die Haftung zu niedrig, kann der Faden im Aufwickelprozess am Trockenspinnschacht oder bei der Weiterverarbeitung der Spule zu textilen Geweben herunterfallen, abreißen und damit verbunden nicht mehr weiterverarbeitet werden.

**[0045]** Die Beurteilung der optischen Gleichmäßigkeit erfolgt nach der im Folgenden beschriebenen Methode.

**[0046]** Im ersten Schritt werden 1340 Fäden vom Titer dtex 44 auf einer Elastan-Schärmaschine (Typ DSE 50/30 der Fa. Karl Mayer, Oberhausen) mit einer Vorverstretchung von 156 % und einer Endverstretchung von 40 % auf zwei Teilkettbäume (TKBs) geschärt.

**[0047]** Im zweiten Schritt wird aus diesen Teilkettbäumen zusammen mit zwei TKBs aus Polyamid dtex 44/10 der Fa. Snia eine elastische Kettwirkware hergestellt. Als Kettwirkmaschine wird ein Kettstuhl vom Typ HKS 2/E 32 (Fa. Karl Mayer, Oberhausen) eingesetzt.

**[0048]** Die so hergestellte Kettwirkware wird anschließend auf einem Dämpftisch entspannt. Im weiteren Verfahren erfolgt auf einem Spannrahmen eine Heißluftfixierung im nicht vorgewaschenen Zustand während 40 sec bei 195°C und einer Voreilung von 8 %. Die Fixierbreite beträgt 100 cm.

**[0049]** In einem separaten Spannrahmendurchgang wird die fixierte Ware kalt auf perforierte Färbebäume gewickelt.

**[0050]** Die Färbung erfolgt im Baumfärbeapparat in Blau gemäß der folgenden Rezeptur:

- 0,90 % Telon Lichtblau RR 182 % (Fa. Bayer AG; Säurefarbstoff)
- 0,05 % Telon Echorange AGT 200 % (Fa. Bayer AG; Säurefarbstoff)
- 2,00 g/l Natriumacetat
- 1,50 % Levogal FTS (Fa. Bayer AG; Egalisierungsmittel) und
- 0,30 ml/l Essigsäure.

**[0051]** Vor Zugabe aller Hilfsmittel wird der verschlossene Apparat zunächst ohne Flottenzirkulation mit Wasser gefüllt. Die Zugabe der zuvor erwähnten Hilfsmittel erfolgt, nachdem die Zirkulationspumpe eingeschaltet und der vorgesehene Druck von 2,2 bis 2,0 bar eingestellt ist. Das Aufheizen der Flotte erfolgt bei 1 °C pro Minute, wobei bis 80°C die Flottenrichtung außen/innen gewählt wird und ab 80°C die Flotte von innen nach außen gepumpt wird. Nach Erreichen der vorgesehenen Endtemperatur von 98°C beträgt die weitere Behandlungszeit noch 60 Minuten. Anschließend wird indirekt abgekühlt bis auf 70°C, danach durch Zulauf von frischem, kaltem Wasser kontinuierlich gespült und abschließend noch einmal mit frischem Wasser gespült.

**[0052]** Nach der Färbung werden die Färbebäume mit der nassen Ware dem Foulard vorgelegt, bei der Foulardpassage durch Spülwasser gefahren und gleichmäßig abgequetscht.

**[0053]** Die anschließende Zwischentrocknung erfolgt im Siebtrommeltrockner bei 120°C mit einer Laufgeschwindigkeit von ca. 7 m/min. Im Auflauf des Siebtrommeltrockners wird die Ware abgetafelt.

**[0054]** Die zwischengetrocknete Ware wird abschließend im Spannrahmen bei einer Temperatur von 150°C mit einer Warengeschwindigkeit von 10 m/min und einer Voreilung von 5 % fertig gespannt, wobei eine glatte Fertigware resultiert, die im Spannrahmenauslauf aufgewickelt wird.

**[0055]** Die Beurteilung der optischen Gleichmäßigkeit erfolgt durch eine optische Kontrolle der fertigen gefärbten Ware sowohl im Durchlicht als auch im Auflicht und wird mittels einer Notenskala (Prüfnote), die von 1 bis 9 reicht, beurteilt. Für die hier beschriebenen Polyurethanharnstofffasern dtex 44 stellt die Note 4 eine sehr gleichmäßige Ware dar, Note 5 entspricht nur noch einer guten Gleichmäßigkeit, Note 6 einer befriedigenden Gleichmäßigkeit. Wird eine Ware mit Note 7 beurteilt, ist sie nur noch als Sonderposten einsetzbar. Waren mit den Noten 8 und 9 sind unverkäuflich.

**[0056]** Die Tabelle 1 zeigt die ermittelten Filamenteigenschaften und die Prüfnoten zur Beurteilung der optischen Gleichmäßigkeit.

Tabelle 1

Tabellarischer Vergleich der Fadendaten und der Prüfnoten zur Beurteilung der optischen Gleichmäßigkeit:					
Beispiel- nummer	Titer (dtex)	FF (cN/dtex)	HZKD (%)	Haftung (cN)	Prüfnote
1	43,6	1,24	417	0,05	n.b.
2	45,7	1,21	420	0,23	5,0
3 (Vergleich)	45,2	1,21	402	0,23	5,0

FF: Feinheitfestigkeit, HZKD: Höchstzugkraftdehnung.

**[0057]** Wie die Beispiele zeigen, wird die Haftung durch den Zusatz eines Stammansatzes auf Basis von Baysilone-Öl M5 im Vergleich zu einem auf Basis von Baysilone-Öl M100 deutlich verändert. So wird durch Zusatz eines Stammansatzes auf Basis von Baysilone-Öl M5 im Vergleich zu Baysilone-Öl M100 die Haftung stark reduziert. Hiermit kann gezeigt werden, dass die Wirksamkeit von Magnesium-Stearat als Antihafmittel bei Verwendung eines Stammansatzes auf Basis von Baysilone-Öl M5 deutlich erhöht ist. Im Falle des Stammansatzes auf Basis von Baysilone-Öl M100 ist die Wirksamkeit von Magnesium-Stearat aufgrund von Agglomeratbildung reduziert. Durch Reduzierung des Einspinnzusatzes auf Basis von Baysilone-Öl M5 kann die Haftung leicht auf das Niveau des Stammansatzes auf Basis von Baysilone-Öl M100 eingestellt werden. Durch die Einspinnung eines Stammansatzes auf der Basis von Baysilone-Öl M5 kann die Standzeit von Filtern im Spinnprozess verlängert und damit die Produktivität erhöht werden.

**[0058]** Die feinheitbezogene Festigkeit (FF) und die Beurteilung der optischen Gleichmäßigkeit sind unabhängig von dem Stammansatz und verbleiben unverändert auf konstantem Niveau.

**[0059]** In der Versuchsserie für die Beispiele 4 bis 9 wurden Stammansätze mit unterschiedlichen Polydimethylsiloxanen und alkoxylierten Polydimethylsiloxanen hergestellt. Die Stammansätze bestehen aus 5,3 Gew.-% Magnesium-Stearat (Fa. Peter Greven), 49,6 Gew.-% DMAC, 33,8 Gew.-% 30 %iger Spinnlösung, 6,0 Gew.-% Polydimethylsiloxan und 5,3 Gew.-% alkoxyliertem Polydimethylsiloxan.

**[0060]** Die Stammansätze werden bei 25°C und 50°C gelagert und deren Homogenität sofort und nach einer Standzeit von 24h beurteilt.

**[0061]** Die Beurteilung der Homogenität der Stammansätze ist in Tabelle 2 gezeigt.

**[0062]** Die Herstellung der zur Herstellung der Stammansätze eingesetzten 30 %igen Spinnlösung erfolgt aus einem Polyetherdiol, bestehend aus Polytetrahydrofuran (PTHF, z.B. Terathane 2000 von der Fa. Du Pont) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 2000 g/Mol. Das Diol wird mit Methylen-bis(4-phenyldiisocyanat) (MDI, Fa. Bayer AG) mit einem molaren Verhältnis von 1 zu 1,65 gekappt und anschließend mit einem Gemisch aus Ethylendiamin (EDA) und Diethylamin (DEA) im Gewichtsverhältnis 97:3 in Dimethylacetamid (DMAc) kettenverlängert. Das Verhältnis der Menge von Kettenverlängerer und Kettenabbrecher zu nicht reagiertem Isocyanat im Präpolymeren beträgt 1,075. Der Feststoffgehalt der resultierenden Polyurethanharnstofflösung liegt bei 30 Gew.-%.

**[0063]** Danach wird dem Polymeren ein Stammansatz von Additiven beigemischt. Dieser Stammansatz besteht aus 62,7 Gew.-% Dimethylacetamid (DMAC), 10,3 Gew.-% Cyanox 1790 ((1,3,5-Tris(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,5-dimethylbenzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion, Fa. Cytec), 27,0 Gew.-% 30 %iger Spinnlösung und 0,001 Gew.-% des Farbstoffs Makrolexviolett B (Fa. Bayer AG). Dieser Stammansatz wird der Polyurethanharnstoffzusammensetzung so zugefügt, dass der Gehalt an Cyanox 1790 1,0 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt, beträgt.

**Beispiel 4**

**[0064]**

5 5,3 Gew.-% Magnesium-Stearat  
6,0 Gew.-% Baysilone-Öl M 3 (Fa. GE Bayer Silicones, Viskosität 3 cSt (25°C))  
5,3 Gew.-% Silwet L7607 (Fa. Crompton Specialities GmbH; ethoxyliertes Polydimethylsiloxan, Methyl-terminiert,  
Molekulargewicht 1000 g/Mol, Viskosität 50 cSt (25°C)).

10 **Beispiel 5**

**[0065]**

15 5,3 Gew.-% Magnesium-Stearat  
6,0 Gew.-% Baysilone-Öl M 5 (Fa. GE Bayer Silicones, Viskosität 5 cSt (25°C))  
5,3 Gew.-% Silwet L7607 (Fa. Crompton Specialities GmbH; ethoxyliertes Polydimethylsiloxan, Methyl-terminiert,  
Molekulargewicht 1000 g/mol, Viskosität 50 cSt (25°C)).

20 **Beispiel 6 (Vergleich)**

**[0066]**

25 5,3 Gew.-% Magnesium-Stearat  
6,0 Gew.-% Baysilone-Öl M 100 (Fa. GE Bayer Silicones, Viskosität 100 cSt (25°C))  
5,3 Gew.-% Silwet L7607 (Fa. Crompton Specialities GmbH; ethoxyliertes Polydimethylsiloxan, Methyl-terminiert,  
Molekulargewicht 1000 g/Mol, Viskosität 50 cSt (25°C)).

**Beispiel 7**

30 **[0067]**

35 5,3 Gew.-% Magnesium-Stearat  
6,0 Gew.-% Baysilone-Öl M 5 (Fa. GE Bayer Silicones, Viskosität 5 cSt (25°C))  
5,3 Gew.-% Silwet L77 (Fa. Crompton Specialities GmbH; ethoxyliertes Polydimethylsiloxan, Methyl-terminiert,  
Molekulargewicht 600 g/Mol, Viskosität 20 cSt (25°C)).

**Beispiel 8**

**[0068]**

40 5,3 Gew.-% Magnesium-Stearat  
6,0 Gew.-% Baysilone-Öl M 5 (Fa. GE Bayer Silicones, Viskosität 5 cSt (25°C))  
5,3 Gew.-% Silwet L7608 (Fa. Crompton Specialities GmbH; ethoxyliertes Polydimethylsiloxan, Wasserstoff-ter-  
miniert, Molekulargewicht 600 g/Mol, Viskosität 35 cSt (25°C)).

45

**Beispiel 9 (Vergleich)**

**[0069]**

50 5,3 Gew.-% Magnesium-Stearat,  
6,0 Gew.-% Baysilone-Öl M 100 (Fa. GE Bayer Silicones, Viskosität 100 cSt (25°C))  
5,3 Gew.-% Silwet L7608 (Fa. Crompton Specialities GmbH; ethoxyliertes Polydimethylsiloxan, Wasserstoff-ter-  
miniert, Molekulargewicht 600 g/Mol, Viskosität 35 cSt (25°C)).

55

Tabelle 2

Tabellarischer Vergleich der Homogenität von Stammansätzen:

Beispielnummern	Homogenität nach Herstellung	Homogenität nach 24h/ 25°C*	Homogenität nach 24h/ 50°C*
4	sehr gut	Sehr gut	sehr gut
5	sehr gut	Sehr gut	sehr gut
6 (Vergleich)	Phasentrennung	Phasentrennung	Agglomeration
7	sehr gut	Sehr gut	sehr gut
8	sehr gut	Sehr gut	sehr gut
9 (Vergleich)	Phasentrennung	Phasentrennung	Agglomeration

\*Lagertemperatur der Stammansätze.

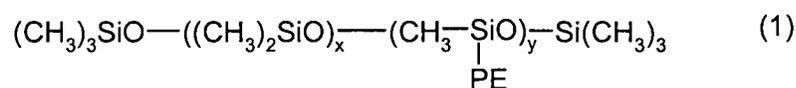
**[0070]** Wie die Beispiele zeigen, ist die Homogenität der Stammansätze stark von der Viskosität der eingesetzten Polydimethylsiloxanen abhängig. Es bilden sich Phasentrennungen und die Homogenität der Stammansätze geht verloren, wenn mit Baysilone-Öl M100 ein höher viskoses Polydimethylsiloxan eingesetzt wird. In diesen Stammansätzen bilden sich bei einer Lagertemperatur von 50°C, wie sie bei der Herstellung von Polyurethanharbstoffzusammensetzungen zur Herstellung von Polyurethanharstofffasern üblich sind, sogar Agglomerate aus. Die Bildung von Agglomeraten führt bei der Herstellung von Polyurethanharstofffasern zu einer Reduzierung der Wirksamkeit von Magnesium-Stearat als Mittel zur Einstellung der Haftung, zu einem sich über die Laufzeit des Spinnprozesses ändernden Haftungsniveau und zu verkürzten Standzeiten von Filtern. Somit können aufgrund der Agglomerate bei der kontinuierlichen Herstellung von Polyurethanharstofffasern keine konstanten textilen Fadendaten (Haftung) eingestellt werden. Gleichzeitig ist die Produktivität im Spinnprozess reduziert.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanharstofffasern nach dem Trockenspinn- oder Nassspinnverfahren, bevorzugt nach dem Trockenspinnverfahren, durch das Herstellen einer Polyurethanharstoff-Spinnlösung, Verspinnen der Spinnlösung mit einer Spinndüse, Fadenbildung unterhalb der Spinndüse durch Entfernen des Spinnlösungsmittels durch Trocknen oder in einem Fällbad, Präparieren, gegebenenfalls Drallen und Wickeln der gesponnenen Fasern, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Spinnlösung vor dem Verspinnen

B) von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 3 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 0,3 bis 2 Gew.-% Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 2 bis 20 cSt (25°C),

C) von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 3 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 0,3 bis 2 Gew.-% alkoxyliertem Polydimethylsiloxan (PDMS) entsprechend der allgemeinen Formel (1)



worin PE der einbindige Rest  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}(\text{eo}_v/\text{po}_w)_m\text{Z}$  ist, wobei eo = Ethylenoxid, po = Propylenoxid bedeutet und Z entweder Wasserstoff oder ein  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -Alkylrest ist, v und w ganze Zahlen größer oder gleich 0 sind, wobei v und w nicht gleichzeitig 0 sind,

x, y und m ganze Zahlen größer oder gleich 1 sind, die bevorzugt so gewählt sind, dass die Verbindung der Formel (1) das Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 30 000 g/Mol nicht überschreitet und die Viskosität der Komponente C) von 10 bis 5000 cSt (25°C) beträgt,

und

EP 1 431 429 A1

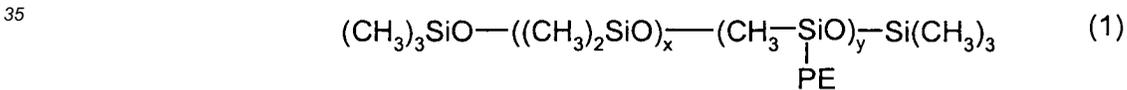
D) von 0,01 bis 3,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,5 Gew.-% Metallsalz einer gesättigten oder ungesättigten, mono- oder bifunktionellen C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Fettsäure enthält, wobei das Metall eines aus der ersten, zweiten oder dritten Hauptgruppe des Periodensystems oder Zink ist, zugesetzt werden, bezogen auf das Gewicht der fertigen Polyurethanharnstofffaser.

- 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Polyurethanharnstoffgehalt der Spinnlösung so eingestellt wird, dass die fertige Polyurethanharnstofffaser von 99,7 bis 65 Gew.-%, insbesondere von 99,5 bis 80 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 99 bis 85 Gew.-% Polyurethanharnstoff enthält.
- 10
3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Teilkomponenten B), C) und D) in solcher Menge der Spinnlösung zugesetzt werden, dass das Gewichtsverhältnis von Polydimethylsiloxan B) zu alkoxyliertem Polydimethylsiloxan C) in der fertigen Faser 2:1 bis 1:2 und das Gewichtsverhältnis Polydimethylsiloxan B) zu Fettsäuresalz D) 2:1 bis 1:2 beträgt.
- 15
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polydimethylsiloxane B), alkoxylierten Polydimethylsiloxane C) und Fettsäuresalze D) in Form einer 10 bis 25 gew.-%igen Stammansatzlösung im Spinnlösungsmittel, bezogen auf die Summe der Anteile der Teilkomponenten B), C) und D) der Lösung zugefügt werden.
- 20
5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Einzeltiter der fertig gesponnenen Fäden von 10 bis 1280 dtex beträgt.
6. Polyurethanharnstofffasern, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie aus

25 A) von 99,7 bis 65 Gew.-%, insbesondere von 99,5 bis 80 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 99 bis 85 Gew.-% Polyurethanharnstoffpolymer,

B) von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 3 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 0,3 bis 2 Gew.-% Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 2 bis 20 cSt (25°C),

30 C) von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 3 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 0,3 bis 2 Gew.-% alkoxyliertem Polydimethylsiloxan (PDMS) entsprechend der allgemeinen Formel (1)



- 40
- worin
- PE der einbindige Rest -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O(eo<sub>v</sub>/po<sub>w</sub>)<sub>m</sub>Z ist,
- eo Ethylenoxid,
- 45 po Propylenoxid bedeutet und
- Z entweder Wasserstoff oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest
- 50 v und w ganze Zahlen größer oder gleich 0 sind, wobei v und w nicht gleichzeitig 0 sind,
- x, y und m ganze Zahlen größer oder gleich 1 sind, die bevorzugt so gewählt sind, dass die Verbindung der Formel (1) das Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 30 000 g/Mol nicht überschreitet und die Viskosität der Komponente C) von 10 bis 5000 cSt (25°C) beträgt,
- 55

D) von 0,01 bis 3 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,5 Gew.-% Metallsalz einer gesättigten oder ungesättigten, mono- oder bifunktionellen C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Fettsäure enthält, wobei das Metall ein Metall ausgewählt aus der ersten, zweiten oder dritten Hauptgruppe des Periodensystems oder

Zink ist  
und

E) von 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0 bis 15 Gew.-% Zusatzstoffe bestehen,

5 wobei das Polydimethylsiloxan, das alkoxylierte Polydimethylsiloxan und das Fettsäuresalz in der Faser fein dispergiert oder gelöst sind.

- 10 **7.** Polyurethanharnstofffaser nach Anspruch 6, erhältlich aus einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
- 8.** Verwendung der Polyurethanharnstofffasern nach dem Anspruch 6 oder 7 zur Herstellung von elastischen Geweben, Gestriicken, Gewirken u.a. textilen Waren.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 03 02 7837

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,A	EP 0 643 159 A (BAYER AG) 15. März 1995 (1995-03-15) * das ganze Dokument *	1-8	D01F6/70 D01F1/10
A	EP 0 393 422 A (BAYER AG) 24. Oktober 1990 (1990-10-24) * das ganze Dokument *	1-8	
A	EP 0 756 026 A (BAYER FASER GMBH) 29. Januar 1997 (1997-01-29) * das ganze Dokument *	1-8	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1999, Nr. 02, 26. Februar 1999 (1999-02-26) & JP 10 310979 A (MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU CO LTD), 24. November 1998 (1998-11-24) * Zusammenfassung *	1-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			D01F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>Den Haag</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>29. Maerz 2004</b>	Prüfer <b>Tarrida Torrell, J</b>
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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

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

EP 03 02 7837

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

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-03-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0643159	A	15-03-1995	DE 4330725 A1	16-03-1995
			CA 2131581 A1	11-03-1995
			DE 59407269 D1	17-12-1998
			EP 0643159 A1	15-03-1995
			JP 7150416 A	13-06-1995
			US 6123885 A	26-09-2000
			US 6284371 B1	04-09-2001
-----				
EP 0393422	A	24-10-1990	DE 3912510 A1	18-10-1990
			DE 59009228 D1	20-07-1995
			EP 0393422 A2	24-10-1990
			ES 2072938 T3	01-08-1995
			JP 2293413 A	04-12-1990
			JP 2909137 B2	23-06-1999
			KR 154332 B1	01-12-1998
			US 5057260 A	15-10-1991
-----				
EP 0756026	A	29-01-1997	DE 59608945 D1	02-05-2002
			EP 0756026 A1	29-01-1997
			US 5723080 A	03-03-1998
			US 6562456 B1	13-05-2003
-----				
JP 10310979	A	24-11-1998	KEINE	
-----				

EPO FORM P0461

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