



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 536 059 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
01.06.2005 Patentblatt 2005/22

(51) Int Cl.7: **D21F 1/00**

(21) Anmeldenummer: **04022743.1**

(22) Anmeldetag: **24.09.2004**

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

(72) Erfinder:
• **Büdenbender, Jürgen, Dipl.-Ing.
41539 Dormagen (DE)**
• **Onder de Linden, Thierry
41539 Dormagen (DE)**
• **Bödecker, Michael, Dipl.-Ing.
41542 Dormagen (DE)**

(30) Priorität: **06.10.2003 DE 10346246**

(71) Anmelder: **Dorlastan Fibers & Monofil GmbH
41538 Dormagen (DE)**

(74) Vertreter: **Pettrich, Klaus-Günter, Dr.
c/o Bayer Chemicals AG
Lanxess LIP
51368 Leverkusen (DE)**

(54) **Kombinationszwirne für Papiermaschinenfilze und Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Es wird ein Basisgewebe insbesondere zur Verwendung als Bespannung für Papiermaschinen oder als Textil für andere industrielle Verfahren beschrieben. Das Basisgewebe umfasst mindestens ein

Kombinationsgam aus Filamenten, die aus Polyamid und thermoplastischen Polyurethanen hergestellt sind.

EP 1 536 059 A2

Beschreibung

[0001] In Maschinen, die zur Herstellung von Papier, Pappe, Zellstoff oder ähnlichen Produkten dienen, wird die Fasermasse teilweise dadurch entwässert, dass sie entweder zwischen zwei Pressrollen oder in sogenannten Schuhpressen zwischen einer Anpressrolle und einem Pressschuh gequetscht wird. Aus ökonomischen Gründen ist es generell wünschenswert, den größten Teil des Wassers in der Fasermasse in diesem Pressabschnitt zu entfernen. In den vergangenen Jahrzehnten wurden durch intensive Forschung vollkommen neuen Typen von Filzen oder Geweben entwickelt, die für Entwässerung im Pressabschnitt von Papiermaschinen geeignet sind. Mit Hilfe dieser neuen Papiermaschinengewebe ist es möglich geworden, den steigenden Anforderungen an die Entwässerungseffektivität nachzukommen.

[0002] In der gleichen Zeit konnte die Maschinenlaufgeschwindigkeit stark gesteigert werden mit der Folge, dass die Suche nach Materialien mit einer starken Geschwindigkeitserhöhung nach der Installation eines neuen Papiermaschinengewebes angestiegen ist. Andere Eigenschaften, wie das Laufverhalten, der Widerstand gegen Schwingungen und der Abriebwiderstand mussten ebenso gesteigert werden.

[0003] Die Erfindung betrifft neue (Basis-)Gewebe für Papiermaschinenfilze, insbesondere Pressfilze mit verbesserten Eigenschaften, insbesondere mit verbesserter Elastizität in Richtung der Filzdicke, einer höheren Kompressibilität und einer verbesserten Wasseraufnahmefähigkeit während der Papierproduktion vom Beginn bis zum Ende der Laufzeit der Filze.

[0004] Die Aufgabe der Erfindung wird dadurch gelöst, dass bei der Herstellung des Stützgewebes für den Papiermaschinenfilz in Kette- und/oder in Schussrichtung Kombinationsgame von Polyamid und thermoplastischen Polyurethan-Filamenten, insbesondere gewirnte Garne aus Kombinationszwirnen mit 1 bis 20 Monofilamenten von Polyamid 6 und/oder Polyamid 4.6, Polyamid 6.10, Polyamid 6.12, Polyamid 11 oder Polyamid 12 und 20 bis 1 Monofilamente, hergestellt aus thermoplastischem Polyurethan verwendet werden anstelle von Zwirn oder einzelnen Monofilament-Garnen, die einzig aus Polyamid-Monofilamenten zusammengesetzt sind.

[0005] Verfahren zur Herstellung von Monofilamenten von thermoplastischen Polymeren sind grundsätzlich bekannt aus dem Stand der Technik (siehe Handbuch der Kunststofftechnik II (Manual of Plastic Technology II), C. Hauser-Verlag, München 1986, Seiten 295-319).

[0006] Das Lehrbuch der Papier- und Kartonerzeugung (Textbook of Paper and Paperboard Production, VEB-Fachbuchverlag 1987, Seite 190 ff.) enthält Informationen über die Papierherstellung in modernen Papiermaschinen, z.B. bezüglich der Blattbildung (forming section), der mechanischen Entwässerung (press sec-

tion) und der thermischen Entwässerung (drying section) ferner der Glättung (calendering) und Wicklung. Gewebe für die Blattbildungssektion bestehen hauptsächlich aus Polyester-Monofilamenten. Um die Abriebbeständigkeit zu erhöhen, werden Monofilamente auf Basis von Polyamid-Monofilamenten zusammen mit Polyester-Filamenten als alternierende Fäden in Querrichtung zum Maschinenlauf der Papiermaschine verwendet.

[0007] Pressfilze in der Pressektion bestehen aus einem oder mehreren mit Faservlies benadelten Basisgeweben. Diese Pressfilze werden nahezu ausschließlich aus Polyamidfasern und Polyamid-Monofilamenten hergestellt, vornehmlich aus reinem Polyamid 6 oder auch Polyamid 6.6-Filamenten.

[0008] Kommerzielle Pressfilze auf Basis von Polyamid-6-Monofilamenten bieten beachtliche Vorteile gegenüber Filzen, die möglicherweise auch aus anderen Materialien, z.B. Polypropylenpolyester oder Wolle hergestellt werden, wegen ihrer guten Abriebbeständigkeit, ihrer hohen Kompressibilität und ihrer guten Rückstellcharakteristik nach dem Gang durch den Pressspalt.

[0009] Gewebe für die Trocknungssektion, die im letzten Teil der Papiermaschine verwendet werden, bestehen üblicherweise aus Polyester-Monofilamenten, die gegen hydrolytischen Abbau stabilisiert sind, z.B. durch Stabilisatoren wie Stabaxol® (kommerzielles Produkt, hergestellt durch Rheinchemie, Mannheim).

[0010] Im Speziellen sind die folgenden Typen von Pressfilzen aus dem Stand der Technik grundsätzlich bekannt.

[0011] Die Patentschrift US-A-4 323 622 offenbart einen hochelastischen Entwässerungsfilz zur Anwendung beispielsweise bei der Papierherstellung oder in Cellulosemaschinen, bei denen die elastischen Eigenschaften des Filzes durch eine Zumischung von molekularen thermoplastischen Elastomeren erreicht wird. Alternativ könnte hier noch ein hochmolekulares verzweigtes Elastomer-Material auf Urethanbasis eingearbeitet werden, um die gewünschte Elastizität zu erreichen. Bei diesem Aufbau aber wird die Elastizität in Laufrichtung der Maschine ausgerichtet, und das Elastomer-Material soll in der Lage sein, sich auf das wenigstens zweifache seiner Originallänge zu dehnen und schließlich schnell substanziell zur ursprünglichen Länge zu reduzieren, nachdem die Last vom Gewebe genommen ist.

[0012] Die Nachteile des Standes der Technik gemäß US-A-4 323 622 sind aber schwerwiegend. Die hohe Dehnung des Materials in der Papiermaschine kann eine unerwünschte Dehnung des Gewebes und ebenso des Papiers in Maschinenlaufrichtung mit sich bringen sowie ein Zusammenziehen desselben in Querrichtung zur Maschinenlaufrichtung. Normalerweise führen solche hohen Dimensionsänderungen des Gewebes zu Falten im Filz und in dem Papier, was wiederum den Bruch des Papierblattes zur Folge hat. Unter dem Begriff Maschinenlaufrichtung (MD) wird hierbei die Rich-

tung parallel zur Bewegung der Filze in der papierherstellenden Maschine verstanden.

[0013] Die Patentschrift US-A-4 533 594 offenbart einen Papiermaschinenfilz, bei dem die Maschenlage ein Gewebe ist, das wiederum gebildet ist aus Garn in Maschinenlaufrichtung in Verbindung mit Garn in Querrichtung zur Maschinenlaufrichtung. Die Garne mit Querausrichtung sind hierbei Multifilament-Garne auf Basis von Nylon, Polyester oder Polyacrylnitril mit einer Polyurethan-Beschichtung. Diese Patentschrift hat sich zur Aufgabe gestellt, einen Papiermaschinenfilz des batt-on-mesh-Typs bereitzustellen, bei dem das Maschengewebe eine verbesserte Spannkraft aufweist. Ein ähnliches Gewebe findet sich beschrieben in der Patentschrift US-A 4 731 281. Hierbei wird ein Gewebe aus vollständig verkapselten Monofilament-Garnen erhalten. Die Garne werden vor dem Verweben beschichtet, um dem Gewebe Antihafteigenschaften zu verleihen. Die Beschichtung kann so eingestellt sein, dass die Dicke des Garns in Maschinenlaufrichtung anders ist, als die Dicke des Garns in Maschinenquerrichtung.

[0014] Die Nachteile des obengenannten Standes der Technik gemäß US-A 4 533 594 sind ebenfalls schwerwiegend. Die Beschichtung auf den Monofilamenten besteht aus einem anderen Typ von Polymer und ist nur physikalisch um das Kernfilament gebunden. Die Beschichtung ist nur sehr schwach chemisch verbunden. Das bedeutet, dass die Beschichtung verformt oder auf dem Kernfilament bewegt werden kann, die ursprünglich gewünschten Eigenschaften nehmen folglich ab. Der Nadelungsprozess während der Herstellung des Papiermaschinenfilzes ist typischerweise sehr aggressiv in Bezug auf diese Art der Beschichtung, was wiederum zur Folge hat, dass die ursprünglich gewünschten Eigenschaften nicht erhalten bleiben. Zusätzlich zu diesen Nachteilen ist die Beschichtung auf dem Kerngarn nur ein Teil des Querschnitts im Garn. Die tatsächliche elastische Deformation findet daher nur in einem kleinen Teil der Hülle statt, woraus ein geringer elastischer Effekt resultiert. Die Zug-/Entspannungseigenschaft eines Gewebes auf Basis dieses Garntyps hängt somit beinahe einzig von den Eigenschaften des Kernmaterials ab.

[0015] Ein anderes Pressgewebe mit beschichtetem Garn, das in der Pressektion einer Papiermaschine verwendet werden kann, wird in der Patentschrift US-A 5 360 518 beschrieben. Es weist eine mehrschichtige Struktur auf mit einer dünnen papierberührenden Oberfläche und einem breiten Unterbau. Eine von zwei oder mehr Lagen von gewebten Garnen umfasst Multikomponenten-Garne mit einer Vielzahl von gewichtstragenden Strängen. Die Multikomponenten-Garne können Multifilamente oder Multistrang-Garne sein, die zusammengesetzt sind aus dünnen Polyamid-Filamenten. Sie können auch Polyurethan-beschichtete Monofilament-Garne sein und verleihen dem Pressgewebe eine kompressible Struktur mit Spannkraft. Die Multifilament- oder Multistrang-Garne können ebenso Polyurethan-

beschichtet sein. Nachteile dieses Standes der Technik sind vergleichbar den Nachteilen des Gewebes, das aus der US-A 4 533 594 bekannt ist. Mit Multifilament-Garnen ist es besser möglich, eine stärkere Bindung der Beschichtung zu erreichen. Ein solches Garn leidet aber unter denselben Begrenzungen, wie das oben beschriebene Monofilament-beschichtete Monofilament-Kerngarn. Während der häufig wiederholten Druckphasen im Pressspalt (in der Größenordnung von einigen Millionen Druckvorgängen) wird die Beschichtung abgerissen oder auf dem Kerngarn deformiert und der ursprünglich gewünschte Effekt baut sich ab.

[0016] In der Patentschrift US-A-5 194 121 wird der Versuch gemacht, einen Filz mit höherer Elastizität, Rückstellfähigkeit und Dauerhaftigkeit herzustellen, mit einer elastischen Komponente, in der Faserschicht des Filzes. Allerdings wird Polyurethan als unbrauchbar für das Benadeln beschrieben, das die Fasern auf dem Basisgewebe verankern soll. Als alternative Lösung wird hier vorgeschlagen, stattdessen ein Polyamid-Blockcopolymer mit Hart- und Weichsegmenten zu benutzen.

[0017] Verschiedene Versuche sind unternommen worden, die Eigenschaften von Polyamid und thermoplastischen Polyurethan zu verbessern, dadurch, dass die Polymere im Extrusionsprozess gemischt wurden. In der Offenlegungsschrift DE 19 829 928 A2 wird ein Prozess zur Herstellung von Filamentmaterial beschrieben, das eine Mischung von Polyamid und thermoplastischem Polyurethan umfasst. Die weit auseinander liegenden Schmelzpunkte der beiden Polymeren führen allerdings zu besonderen Verfahrensproblemen. Das erhaltene Monofilament hat gegenüber konventionellem Polyamid eine geringere Festigkeit. Außerdem wird ein nur kleiner Anstieg der Querschnittselastizität beobachtet. Die thermische Abbaubarkeit des thermoplastischen Polyurethans kann auch sehr nachteilig sein beim Extrudieren, wenn die Verweilzeit im Extruder zu lang wird.

[0018] In der Patentschrift US-A-6 514 386 wird ein Papiermaschinenfilz beschrieben, von dem behauptet wird, dass es eine hervorragende Elastizität über einen langen Zeitraum umfasst, und aus einem Basisgewebe und Nadelvlieslage besteht sowie einer separaten Film- lage mit Furchen, die ihre Orientierung in Querrichtung zur Maschinenlaufrichtung haben. Ein solcher Film kann im Basisgewebe oder zwischen unterschiedlichen Lagen des Filzes vorgesehen sein. Der Papiermaschinenfilz ist danach in der Lage, den Umwindungsteil der Papiermaschine glatt zu durchlaufen und ist vergleichsweise widerstandsfähig gegen Ermüdung, die aufgrund der wiederholten Pressung im Pressspalt erfolgen kann.

[0019] Vom Gesichtspunkt der Filzherstellung kann die Laminierung der elastischen Lagen auf ein festes Basisgewebe sehr riskant sein. Verhalten und Unebenheiten können leicht erzeugt werden. Die Kanten des Film müssen verbunden werden, wobei diese Bereiche immer nicht perfekte Bereiche darstellen.

[0020] Obwohl es grundsätzlich denkbar wäre,

TPU-Monofilamente und/oder verzwirnte Garne auf Basis von TPU-Monofilamenten im Basisgewebe von Pressfilzen einzusetzen, würde der Fachmann wohl zunächst schwerwiegende Verarbeitungsprobleme erwarten, da Monofilamente auf Basis von thermoplastischen Polyurethanen hochelastisch und hoch dehnbar sind und zudem einen hohen Reibungskoeffizient aufweisen. TPU-Monofilamente werden daher nur mit größerem Durchmesser und unter Spannung verarbeitet. Garne und Gewebe, die auf diese Weise hergestellt werden, würden Defekte aufweisen, die für die Papiermaschinenindustrie unakzeptabel sind. Die Dimensionsstabilität und Spannung in Papiermaschinenlaufrichtung und Querrichtung zur Papiermaschinenlaufrichtung würden nicht tolerierbar werden. Da die elastischen Garne hochdehnbar sind, würde ein solches Gewebe ein niedrigeres Modul in Maschinenlaufrichtung und eine hohe Kontraktion in Querrichtung zur Maschinenlaufrichtung aufweisen. Diese Nachteile könnten teilweise dadurch behoben werden, dass ein solches Gewebe auf ein anderes Gewebe auf Polyamid laminiert würde. Allerdings blieben immer noch Probleme der Herstellung wegen der sehr unterschiedlichen Zug-Entspannungscharakteristik solcher zweier Basisgewebe. Das Einrollen der Gewebekanten wird z.B. ein Ergebnis dieser nicht zueinander passenden übereinanderliegenden Basisgewebe sein.

[0021] Überraschenderweise wurde nun aber gefunden, dass die oben beschriebenen Nachteile des Standes der Technik weitgehend vermieden werden können, wenn TPU-Monofilamente simultan mit ein oder mehreren Polyamid-Monofilamenten und/oder Polyamid-Multifilamenten zu technischen Basisgeweben verarbeitet werden, insbesondere, wenn sie zuerst verzwirnt und dann verwebt werden. Es wurde ferner überraschenderweise gefunden, dass diese Kombinationsgarne (Zwirne) auf Basis von thermoplastischem Polyurethan und Polyamid-Monofilamenten nahezu wie die gängigen reinen Polyamid-Garne in Basisgewebe oder Filze verarbeitet werden können.

[0022] Gegenstand der Erfindung ist ein Basisgewebe, insbesondere zur Verwendung als Bespannung für Papiermaschinen oder als Textil für andere industrielle Prozesse, und ist dadurch gekennzeichnet, dass das Basisgewebe wenigstens ein Kombinationsgarn aus Polyamid und TPU-Monofilamenten enthält.

[0023] Die thermoplastischen Polyurethane (TPU/Polyamid (PA)) Kombinationsgarne können entweder nur aus Vorzwirnen (mit einer Drehrichtung) oder aus Vor- und Endzwirnen (Zwirnen mit verschiedener Drehrichtung) bestehen. Die TPU/PA-Kombinationsgarne können bevorzugt in Maschinenlaufrichtung und/oder quer zur Maschinenlaufrichtung des Pressfilzes der Papiermaschine angeordnet sein.

[0024] Ein bevorzugtes Basisgewebe ist dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamid ausgewählt ist aus der Reihe Polyamid 4.6, Polyamid 6, Polyamid 6.6, Polyamid 6.12, Polyamid 6.10, Polyamid 11, und Polyamid

12, sowie Copolyamiden der genannten Polymere oder ausgewählten Mischungen dieser Polyamide.

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Kombinationsgarn aus geraden, d.h. unverzwirnten Filamenten aus Polyamid und thermoplastischen Polyurethanen aufgebaut.

[0026] In einer bevorzugten Variante des Basisgewebes ist das Kombinationsgarn hergestellt aus wenigstens einem Teil von verzwirnten Polyamidfilamenten und thermoplastischen Polyurethan-Filamenten.

[0027] In einer weiteren bevorzugten Ausführung des Basisgewebes wird das oben genannte Kombinationsgarn eine Kombination von 1 bis 10.000 Monofilamenten von Polyamid und 20 bis 1 Monofilamenten von thermoplastischen Polyurethanen aufweisen.

[0028] Ganz besonders bevorzugt ist das Kombinationsgarn für das Basisgewebe eine Kombination von 1 bis 20 Monofilamenten aus Polyamid und 20 bis 1 Monofilamenten aus thermoplastischen Polyurethanen.

[0029] Besonders bevorzugt ist auch ein Basisgewebe, das dadurch charakterisiert ist, dass die Monofilamente in dem Kombinationsgarn (Polyamid und/oder TPU-Monofilamente) einen Durchmesser im Bereich von 0,05 bis 2 mm aufweisen.

[0030] Ein besonderer Vorteil des obengenannten Basisgewebes ist, dass zu seiner Herstellung ohne weiteres die bestehende Papiermaschinen-Herstellungstechnologie einschließlich konventioneller Zwirnmaschinen und Webmaschinen verwendet werden kann.

[0031] Ein weiterer Vorteil ist, dass der Elastizitätsmodul des Polyamids in Maschinenlaufrichtung erhalten bleibt und mit dem Elastizitätsmodul des thermoplastischen Polyurethans in Richtung der Dicke des Gewebes kombiniert werden kann.

[0032] Es wurde ferner gefunden, dass Pressfilze, die auf Basis der erfindungsgemäßen Basisgewebe hergestellt werden, nicht nur eine größere Papierentwässerungskapazität haben sondern auch einen höheren Entwässerungseffekt schneller erreichen und ihre Entwässerungskapazität über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten als Pressfilze, die ohne die genannten Kombinationsgarne auf Basis von TPU-Polyamid hergestellt wurden. Es wurde außerdem noch gefunden, dass die Papiermaschinenschwingungen weiter reduziert werden können, wenn Pressfilze benutzt werden, die mit Hilfe des obengenannten Basisgewebes hergestellt wurden.

[0033] Hieraus folgt, dass weniger Energie für den Trockenschritt am Ende des Papierherstellungsprozesses notwendig ist. Alternativ kann die Papiermaschine bei höheren Geschwindigkeiten betrieben werden, bei ansonsten gleichem Energieverbrauch.

[0034] Die TPU/PA-Polyfilament-Kombination können auch im nicht verzwirnten Zustand verarbeitet werden. Dies kann so geschehen, dass TPU und Polyamid-Monofilamente zeitgleich auf diese Spule nach der Herstellung aufgewickelt werden. Zur Herstellung der TPU-Filamente geeignetes thermoplastisches Polyu-

rethan sind alle Extrusionstypen thermoplastischer Polyurethan-Elastomere sowohl auf Basis von Polyester oder Polyether-Typen, bevorzugt mit einer Shore-Härte von 75 bis 99 Shore A.

[0035] Thermoplastische Polyurethan-Elastomere (TPU) sind von technischer Bedeutung, da sie ausgezeichnete mechanische Eigenschaften zeigen und sich kostengünstig thermoplastisch verarbeiten lassen. Durch die Verwendung unterschiedlicher chemischer Aufbaukomponenten lassen sich ihre mechanischen Eigenschaften über einen großen Bereich variieren. Zusammenfassende Darstellungen von TPU, ihren Eigenschaften und Anwendungen finden sich in *Kunststoffe* 68 (1978), S. 819-825 und *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* 35 (1982), S. 568-584.

[0036] TPU werden aus linearen Polyolen, meist Polyester- oder Polyether-Polyolen, organischen Diisocyanaten und kurzkettigen Diolen (Kettenverlängerern) aufgebaut. Zur Beschleunigung der Bildungsreaktion können zusätzlich Katalysatoren zugesetzt werden. Die molaren Verhältnisse der Aufbaukomponenten können über einen breiten Bereich variiert werden, wodurch sich die Eigenschaften des Produkts einstellen lassen. Bewährt haben sich molare Verhältnisse von Polyolen zu Kettenverlängerern von 1:1 bis 1:12. Hierdurch ergeben sich Produkte im Bereich von 70 Shore A bis 75 Shore D. Der Aufbau der thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomeren kann entweder schrittweise (Prepolymerverfahren) oder durch die gleichzeitige Reaktion aller Komponenten in einer Stufe erfolgen (one-shot-Verfahren). Beim Prepolymerverfahren wird aus dem Polyol und dem Diisocyanat ein isocyanathaltiges Prepolymer gebildet, das in einem zweiten Schritt mit dem Kettenverlängerer umgesetzt wird. Die TPU können kontinuierlich oder diskontinuierlich hergestellt werden. Die bekanntesten technischen Herstellverfahren sind das Bandverfahren und das Extruderverfahren.

[0037] Erfindungsgemäß verwendbare thermoplastisch verarbeitbare Polyurethane sind erhältlich durch Umsetzung der polyurethanbildenden Komponenten

A) organisches Diisocyanat,

B) lineares hydroxylterminiertes Polyol mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000,

C) Diol- oder Diamin-Kettenverlängerer mit einem Molekulargewicht von 60 bis 500,

wobei das Molverhältnis der NCO-Gruppen in A) zu den gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen in B) u. C) 0,9 bis 1,2 beträgt.

[0038] Als organische Diisocyanate A) kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, heterocyclische und aromatische Diisocyanate in Betracht, wie sie in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, S.75-136 beschrieben werden.

[0039] Im einzelnen seien beispielhaft genannt: ali-

phatische Diisocyanate, wie Hexamethylendiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate, wie Isophorondiisocyanat, 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4-cyclohexan-diisocyanat und 1-Methyl-2,6-cyclohexan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat, 2,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, aromatische Diisocyanate, wie 2,4-Toluylendiisocyanat, Gemische aus 2,4-Toluylendiisocyanat und 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, Gemische aus 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, urethanmodifizierte flüssige 4,4'-Diphenylmethandiisocyanate und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanate, 4,4'-Diisocyanatodiphenyl-ethan-(1,2) und 1,5-Naphthylendiisocyanat. Vorzugsweise verwendet werden 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat-Isomerengemische mit einem 4,4'-Diphenylmethandiisocyanatgehalt von >96 Gew.-% und insbesondere 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 1,5-Naphthylendiisocyanat. Die genannten Diisocyanate können einzeln oder in Form von Mischungen untereinander zur Anwendung kommen. Sie können auch zusammen mit bis zu 15 Gew.-% (berechnet auf die Gesamtmenge an Diisocyanat) eines Polyisocyanates verwendet werden, beispielsweise Triphenylmethan-4,4',4''triiisocyanat oder Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten.

[0040] Als Komponente B) werden lineare hydroxylterminierte Polyole mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000 eingesetzt. Produktionsbedingt enthalten diese oft kleine Mengen an nichtlinearen Verbindungen. Häufig spricht man daher auch von "im wesentlichen linearen Polyolen". Bevorzugt sind Polyester-, Polyether-, Polycarbonat-Diole oder Gemische aus diesen.

[0041] Geeignete Polyether-Diole können dadurch hergestellt werden, dass man ein oder mehrere Alkylenoxide mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest mit einem Startermolekül, das zwei aktive Wasserstoffatome gebunden enthält, umsetzt. Als Alkylenoxide seien z.B. genannt: Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, Epichlorhydrin und 1,2-Butylenoxid und 2,3-Butylenoxid. Vorzugsweise werden Ethylenoxid, Propylenoxid und Mischungen aus 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid eingesetzt. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, Aminoalkohole, wie N-Alkyl-diethanolamine, beispielsweise N-Methyl-diethanol-amin, und Diole, wie Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol. Gegebenenfalls können auch Mischungen von Startermolekülen eingesetzt werden. Geeignete Polyether-Diole sind ferner die hydroxylgruppenhaltigen Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans. Es können auch trifunktionelle Polyether in Anteilen von 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die bifunkti-

nellen Polyether, eingesetzt werden, jedoch höchstens in solcher Menge, dass ein thermoplastisch verarbeitbares Produkt entsteht. Die im wesentlichen linearen Polyether-Diole besitzen Molekulargewichte von 500 bis 5000. Sie können sowohl einzeln als auch in Form von Mischungen untereinander zur Anwendung kommen.

[0042] Geeignete Polyester-Diole können beispielsweise aus Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: aliphatische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure und aromatische Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können einzeln oder als Gemische, z.B. in Form einer Bemstein-, Glutar- und Adipinsäuremischung, verwendet werden. Zur Herstellung der Polyester-Diole kann es gegebenenfalls vorteilhaft sein, anstelle der Dicarbonsäuren die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie Carbonsäurediester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, Carbonsäureanhydride oder Carbonsäurechloride zu verwenden. Beispiele für mehrwertige Alkohole sind Glykole mit 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,3-Propanandiol und Dipropylenglykol. Je nach den gewünschten Eigenschaften können die mehrwertigen Alkohole allein oder gegebenenfalls in Mischung untereinander verwendet werden. Geeignet sind ferner Ester der Kohlensäure mit den genannten Diolen, insbesondere solchen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie 1,4-Butandiol oder 1,6-Hexandiol, Kondensationsprodukte von Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise Hydroxycapronsäure und Polymerisationsprodukte von Lactonen, beispielsweise gegebenenfalls substituierten Caprolactonen. Als Polyester-Diole vorzugsweise verwendet werden Ethandiol-polyadipate, 1,4-Butandiol-polyadipate, Ethandiol-1,4-butandiol-polyadipate, 1,6-Hexandiol-neopentylglykol-polyadipate, 1,6-Hexandiol-1,4-butandiol-polyadipate und Poly-caprolactone. Die Polyester-Diole besitzen Molekulargewichte von 500 bis 5000 und können einzeln oder in Form von Mischungen untereinander zur Anwendung kommen.

[0043] Als Kettenverlängerungsmittel C) werden Diole oder Diamine mit einem Molekulargewicht von 60 bis 500 eingesetzt, vorzugsweise aliphatische Diole mit 2 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und insbesondere 1,4-Butandiol. Geeignet sind jedoch auch Diester der Terephthalsäure mit Glykolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Terephthalsäure-bis-ethylenglykol oder Terephthalsäure-bis-1,4-butandiol, Hydroxyalkylenether des Hydrochinons, wie z.B. 1,4-Di(-hydroxyethyl)-hydrochinon, ethoxilierte Bisphenole, (cyclo)aliphatische Diamine, wie z.B. Isophorondiamin, Ethylen-

diamin, 1,2-Propylen-diamin, 1,3-Propylen-diamin, N-Methyl-propylen-1,3-diamin, N,N'-Dimethyl-ethylen-diamin und aromatische Diamine, wie z.B. 2,4-Toluylendiamin und 2,6-Toluylendiamin, 3,5-Diethyl-2,4-toluylendiamin und 3,5-Diethyl-2,6-toluylendiamin und primäre mono-, di-, tri- oder tetraalkylsubstituierte 4,4'-Diaminodiphenylmethane. Es können auch Gemische der oben genannten Kettenverlängerer eingesetzt werden. Daneben können auch kleinere Mengen an Triolen zugesetzt werden.

[0044] Weiterhin können in geringen Mengen auch übliche monofunktionelle Verbindungen eingesetzt werden, z.B. als Kettenabbrecher oder Entformungshilfen. Beispielfhaft genannt seien Alkohole wie Oktanol und Stearylalkohol oder Amine wie Butylamin und Stearylamin.

[0045] Zur Herstellung der TPU können die Aufbaukomponenten, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, Hilfsmitteln und Zusatzstoffen, in solchen Mengen zur Reaktion gebracht werden, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen zur Summe der NCO-reaktiven Gruppen, insbesondere der OH-Gruppen der niedermolekularen Diole/Triole und Polyole 0,9:1,0 bis 1,2:1,0, vorzugsweise 0,95:1,0 bis 1,10:1,0 beträgt.

[0046] Geeignete erfindungsgemäße Katalysatoren sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylamino-ethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen, Zinnverbindungen, z.B.

[0047] Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Bevorzugte Katalysatoren sind organische Metallverbindungen, insbesondere Titansäureester, Eisen- oder Zinnverbindungen.

[0048] Neben den TPU-Komponenten und den Katalysatoren können auch andere Hilfsmittel und Zusatzstoffe zugesetzt werden. Genannt seien beispielsweise Gleitmittel wie Fettsäureester, deren Metallseifen, Fettsäureamide und Siliconverbindungen, Antiblockmittel, Inhibitoren, Stabilisatoren gegen Hydrolyse, Licht, Hitze und Verfärbung, Flammenschutzmittel, Farbstoffe, Pigmente, anorganische oder organische Füllstoffe. Nähere Angaben über die genannten Hilfs- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur zu entnehmen, beispielsweise J. H. Saunders, K.C. Frisch: "High Polymers", Band XVI, Polyurethane, Teil 1 und 2, Interscience Publishers 1962 bzw. 1964, R.Gächter, H.Müller (Ed.): Taschenbuch der Kunststoff-Additive, 3.Ausgabe, Hanser Verlag, München 1989, oder DE-A 29 01 774.

[0049] Weitere Zusätze, die in das TPU eingearbeitet werden können, sind Thermoplaste, beispielsweise Polycarbonate und Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymere, insbesondere ABS. Ebenfalls können andere

Elastomere wie Kautschuk, Ethylen-Vinylacetatcopolymerisate, Styrol-Butadiencopolymerisate sowie andere TPU verwendet werden. Weiterhin zur Einarbeitung geeignet sind handelsübliche Weichmacher wie Phosphate, Phthalate, Adipate, Sebacate und Alkylsulfonsäureester.

[0050] Die erfindungsgemäß verwendbaren TPU können kontinuierlich im sogenannten Extruderverfahren, z.B. in einem Mehrwellenextruder, hergestellt werden. Die Dosierung der TPU-Komponenten A), B) und C) kann gleichzeitig, d.h. im one-shot-Verfahren, oder nacheinander, d.h. nach einem Prepolymer-Verfahren, erfolgen. Dabei kann das Prepolymer sowohl batchweise vorgelegt, als auch kontinuierlich in einem Teil des Extruders oder in einem separaten vorgeschalteten Prepolymeraggregat hergestellt werden.

[0051] Die TPU und Polyamid-Monofilamente werden als solche nach Herstellungsverfahren hergestellt, die generell aus dem Stand der Technik bekannt sind.

[0052] Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Kombinationsgarns von Filamenten, hergestellt aus Polyamid und solchen aus thermoplastischen Polyurethanen, bei denen Polyamid und thermoplastische Polyurethan-Monofilamente einer Zwirnmaschine bei einer Geschwindigkeit von 5 bis 50 m/min. zugeliefert werden und dann bei einer Spannung von wenigstens 0,1 cN/tex, bevorzugt 0,2 bis 4 cN/tex, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,8 cN/tex verzwirnt werden, wobei sich die Spannung auf die TPU-Monofilamente bezieht.

[0053] In einem bevorzugten Verfahren bestehen die Polyamid-Monofilamente aus Polyamid 4.6, Polyamid 6, Polyamid 6.6, Polyamid 6.12, Polyamid 6.10, Polyamid 11 und Polyamid 12 oder ausgewählten Copolymeren oder Mischungen dieser Polyamide.

[0054] In einem weiteren, besonders bevorzugten Verfahren werden die TPU-Monofilamente mit einer definierten Zuführungsspannung dem Zulieferaggregat einer Zwirnmaschine zugeführt und dann mit dem Polyamid-Filamenten verzwirnt.

[0055] Ein weiteres bevorzugtes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die definierte Zuführungsspannung der TPU-Monofilamente mittels einer zusätzlichen TPU-Liefereinheit hergestellt wird, wobei die TPU-Liefereinheit eine geringere Liefergeschwindigkeit als die PA Monofil-Liefereinheit hat.

[0056] Die nachfolgenden Beispiele illustrieren die Vorteile der Erfindung in Bezug auf die Kombinationsgarne ohne Einschränkung der Erfindung als solche.

Beispiele

Beschreibung des Zwirnvorgangs

[0057] Zwirncharakteristik:

Der Vorzwirn der Monofilamente besteht aus wenigstens einem TPU-Monofilament und wenigstens

einem Polyamid-Monofilament und/oder einem Polyamid-Multifilament. Wenigstens zwei dieser Vorzwirne werden zusammen verzwirnt, um das gezwirnte Garn (Auszwirnen) zu bilden, das beim Weben verarbeitet wird.

Herstellung eines gezwirnten PA/TPU-Kombinationsgarns:

Die TPU-Monofilamente müssen mit einer definierten Zulieferspannung zu der Liefereinheit der Zwirnmaschine zugeführt werden und werden dann mit dem Polyamid-Monofilamenten in die Zwirnmaschine geliefert und verzwirnt. TPU-Monofil wird produziert und PA Monofil wird von einer Garnrolle entnommen.

Beide Monofile werden einer gemeinsamen Spule zugeführt, wobei die Wickelgeschwindigkeit durch die Zuliefergeschwindigkeit des PA Monofil gegeben ist. Da das TPU Monofil mit geringerer Geschwindigkeit zugeliefert wird, erhält es gegenüber dem PA Monofil eine gewisse Zuführungsspannung.

Für die Herstellung des anfänglichen Vorzwirns und die nachfolgenden Zwirnschritte wurde eine Zwirnmaschine vom Typ Alma Saurer AZB-T verwendet.

Patentansprüche

1. Basisgewebe insbesondere zur Verwendung als Bespannung für Papiermaschinen oder als Textil für andere industrielle Verfahren, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Basisgewebe mindestens ein Kombinationsgarn aus Filamenten, hergestellt aus Polyamid und thermoplastischen Polyurethanen umfasst.
2. Basisgewebe nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyamid ausgewählt ist aus der Reihe Polyamid 4.6, Polyamid 6, Polyamid 6.6, Polyamid 6.12, Polyamid 6.10, Polyamid 11, Polyamid 12, Copolyamiden der vorgenannten Polyamide oder ausgewählten Mischungen dieser Polyamide.
3. Basisgewebe nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kombinationsgarn aus glatten (unverzwirnten) Filamenten von Polyamid und thermoplastischen Polyurethanen aufgebaut ist.
4. Basisgewebe nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kombinationsgarn aus wenigstens einem verzwirnten Fila-

ment-Anteil von Polyamid oder thermoplastischen Polyurethan-Filamenten hergestellt ist.

5. Basisgewebe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kombinationsgarn eine Kombination von 1 bis 10.000 Monofilamenten von Polyamid und 20 bis 1 Monofilamenten von thermoplastischem Polyurethan aufweist. 5
6. Basisgewebe nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kombinationsgarn eine Kombination von 1 bis 20 Monofilamenten aus Polyamid und 20 bis 1 Monofilamenten aus thermoplastischem Polyurethan aufweist. 10
7. Basisgewebe nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Monofilamente in dem Kombinationsgarn einen Durchmesser in der Größenordnung von 0,05 bis 2 mm aufweisen. 15
8. Verfahren zur Herstellung von Kombinations-Garn aus Filamenten, hergestellt aus Polyamid und thermoplastischen Polyurethanen, **dadurch gekennzeichnet, dass** Polyamid und thermoplastische Polyurethan-Monofilamente eine Geschwindigkeit von 5 bis 50 m/min einer Zwirnmaschine zugeführt werden und dann miteinander verzwirrt werden bei einer Spannung der TPU-Monofilamente von wenigstens 0,1 cN/tex, bevorzugt 0,2 bis 4 cN/tex, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,8 cN/tex. 20
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polyamid-Monofilamente hergestellt sind auf Basis von Polyamid 4.6, Polyamid 6, Polyamid 6.6, Polyamid 6.12, Polyamid 6.10, Polyamid 11 und Polyamid 12 oder ausgewählten Mischungen oder Copolyamiden dieser Polyamide. 25
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die TPU-Monofilamente der Zwirnmaschine mit der definierten Zuliefererspannung der Zuliefereinheit der Zwirnmaschine zugeliefert werden und dann mit den Polyamidfilamenten verzwirrt werden. 30
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die definierte Zuführspannung der TPU-Monofilamente mit Hilfe einer zusätzlichen TPU-Liefereinheit erzeugt wird, wobei die TPU-Liefereinheit eine geringere Liefergeschwindigkeit als die PA-Monofil-Liefereinheit. 35
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die definierte Liefererspannung der TPU-Monofilamente durch den spannungskontrollierten Rollenabzug der Filamente von der TPU-Spule erzeugt wird. 40

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die definierte Liefererspannung der TPU-Monofilamente durch eine gemeinsame parallele Wicklung der TPU-Monofilamente zusammen mit den Polyamid-Monofilamenten auf eine Spule erzeugt wird, die als Lieferspule für die Zwirnmaschine dient. 45