

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 607 499 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

21.12.2005 Patentblatt 2005/51

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

(21) Anmeldenummer: **05012586.3**

(22) Anmeldetag: **11.06.2005**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA HR LV MK YU

(30) Priorität: **17.06.2004 DE 102004029274**

(71) Anmelder: **Dorlastan Fibers GmbH
41539 Dormagen (DE)**

(72) Erfinder:

- **Hütte, Stephan, Dr.
51371 Leverkusen (DE)**
- **Behrens, Hans-Josef, Dipl.-Ing.
41540 Dormagen (DE)**
- **Naroska, Darius, Dipl.-Ing.
41540 Dormagen (DE)**

(74) Vertreter: **Pettrich, Klaus-Günter
c/o LANXESS Deutschland GmbH
LIP-IPR
51369 Leverkusen (DE)**

(54) **Gegen Farbänderung geschützte chlorbeständige Elastanfasern**

(57) Die Erfindung betrifft elastische Polyurethanharnstofffasern, die im Rahmen der erforderlichen Prozessschritte zur Herstellung von Gewirken bzw. Stoffen oder Textilien, z.B. der Thermofixierung oder des Mouldings, keine unerwünschten Verfärbungen zeigen und in wässrigen, chlorhaltigen Umgebungen, wie beispiels-

weise in Schwimmbädern für Badebekleidung eingesetzt werden können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Polyurethanharnstofffasern enthalten mit Di-alkylsulfosuccinaten beschichtete Hydrotalcite.

EP 1 607 499 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft elastische Polyurethanfasern, insbesondere Polyurethanharnstofffasern, die durch erforderliche Prozessschritte zur Herstellung von Textilien keine Verfärbung aufweisen und in wässrigen, chlorhaltigen Umgebungen, wie beispielsweise in Schwimmbädern, für Badebekleidung eingesetzt werden können. Die Erfindung betrifft elastische Polyurethanharnstofffasern, die beschichtete Hydrotalcite enthalten.

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

[0003] Elastische Polyurethanharnstofffasern aus langkettigen synthetischen Polymeren, die zu wenigstens 85% aus segmentierten Polyurethanharnstoffen auf Basis von z.B. Polyethern, Polyestern und/oder Polycarbonaten aufgebaut sind, sind gut bekannt. Elastische Polyurethanfasern können analog der Polyurethanharnstofffasern aufgebaut werden. Wesentlicher Unterschied ist, dass zur Polymerisation anstelle von Aminen Diole eingesetzt werden. Garne aus zuvor genannten Fasern werden mit Hartfasern wie Polyamid oder Polyester oder anderen Fasern wie Baumwolle oder Viskose zur Herstellung von Gewirken bzw. Stoffen verwendet, die ihrerseits für Textilien, unter anderem für Miederwaren, Strümpfe und Sportbekleidung z.B. Badeanzüge bzw. Badehosen, geeignet sind. Zur Herstellung der Gewirke bzw. Stoffe oder Textilien durchlaufen die Fasern unterschiedliche Prozessschritte und können während der Thermofixierung oder des Mouldings hohen Temperaturen von über 185°C oder 100°C ausgesetzt werden. Durch diese thermische Belastung kann eine unerwünschte Farbänderung der Polyurethanharnstofffasern stattfinden, die besonders die Herstellung von hellen Textilien oder solchen mit hohen Gewichtsanteilen (>10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des gesamten Textils) an Polyurethanharnstofffasern erschweren kann. Desweiteren wird in Schwimmbädern das Wasser häufig aus hygienischen Gründen so stark chloriert, dass der aktive Chlorgehalt gewöhnlich zwischen 0,5 und 3,5 ppm (parts per million) oder sogar höher liegt. Wenn Polyurethanharnstofffasern einer solchen Umgebung ausgesetzt werden, kann dies zu einem Abbau bzw. einer Beeinträchtigung der physikalischen Eigenschaften, z.B. der Festigkeit, der Fasern und dadurch bedingt zu einem vorzeitigen Textilverschleiß führen.

[0004] In praktischer Hinsicht kann bei der Herstellung der Textilien eine Farbänderung der Polyurethanharnstofffasern durch thermische Behandlung, wie dieses im Rahmen einer Thermofixierung oder eines Mouldingprozesses stattfindet, nicht akzeptiert werden, da hierdurch insbesondere Textilien in hellen Farbnuancen nicht sicher hergestellt werden können. Bei der Herstellung von Textilien mit hohen Gehalten an Polyurethanharnstofffasern können darüber hinaus z.B. Farbtöne nicht richtig eingestellt werden. Ein gewisser Abbau der Faser durch Chlor kann hingegen toleriert werden, ohne dass seine Auswirkungen von dem Benutzer der aus diesen Fasern hergestellten Gewebe bemerkt werden. Eine Vermeidung der Farbänderung durch z.B. thermische Behandlung bei der Textilherstellung ist demnach insbesondere zur Herstellung von Textilien mit heller Farbnuance erforderlich, ebenso bei der Herstellung von Textilien mit einem hohen Gehalt an Polyurethanharnstofffasern, z.B. größer als 10 Gew.-%. Gleichzeitig soll eine gute Beständigkeit des Fasermaterials gegenüber einem durch Chlor induzierten Abbau gewährleistet sein.

[0005] Zur Verbesserung der Chlorwasserbeständigkeit von elastischen Polyurethanharnstoff-Garnen für das Einsatzgebiet Badebekleidung wurden die Polyurethanharnstoffe häufig aus Polyestern als niedermolekulares mono-, di- oder polyhydroxy-funktionelles Polymer hergestellt. Aliphatische Polyester zeigen jedoch eine hohe biologische Aktivität. Aus diesem Grunde haben die aus diesem Polymer hergestellten Polyurethanharnstoffe den Nachteil, dass sie leicht durch Mikroben und Pilze abgebaut werden. Weiterhin hat sich gezeigt, dass die Chlorwasserbeständigkeit von Polyurethanharnstoffen auf Basis von Polyestern nicht zufriedenstellend ist.

[0006] Eine Vielzahl von Additiven in Elastan-Fasern wurde beschrieben, um die Chlorwasserbeständigkeit von elastischen Polyurethanharnstofffasern zu verbessern.

[0007] In der Schrift US 6 406 788 ist die Einarbeitung von Zinkoxid in Filamente aus segmentierten Polyurethanharnstoffen zur Chlorstabilisierung beschrieben. Zinkoxid hat jedoch den gravierenden Nachteil, dass es während des Färbeprozesses der Gewebe, insbesondere unter sauren Bedingungen (pH 3 bis 4), aus dem Filament herausgewaschen wird. Dadurch wird die Chlorwasserbeständigkeit der Faser stark gemindert. Weiterhin werden durch die zinkhaltigen Färbabwässer Bakterienkulturen in biologisch arbeitenden Kläranlagen zur Verarbeitung der Abwässer abgetötet. In der Folge kann die Wirkungsweise solcher Kläranlagen erheblich beeinträchtigt werden.

[0008] In der Offenlegungsschrift JP 59-133 248 ist zur Verbesserung der Chlorwasserbeständigkeit die Einarbeitung von Hydrotalcit in Filamente aus segmentierten Polyurethanharnstoffen beschrieben. Neben der schwermetallfreien Stabilisierung wird beschrieben, dass nur geringe Mengen von dispergiertem Hydrotalcit bei Färbbedingungen im sauren Bereich (pH 3 bis 4) ausgewaschen werden und somit eine gute Chlorwasserbeständigkeit erhalten bleibt. Als Nachteil zeigt sich jedoch, dass Hydrotalcit in polaren Lösungsmitteln wie Dimethylacetamid oder Dimethylformamid und sogar in Spinnlösungen für Polyurethanharnstofffasern stark agglomeriert. Agglomerate in Spinnlösungen für Polyurethanharnstofffasern führen während des Spinnprozesses rasch zu Verstopfung der Spinnköpfe, wodurch der Spinnprozess wegen häufig brechender Fasern und/oder steigendem Druck an den Spinnköpfen häufig unterbrochen werden muss. Ein Spinnen solcher PU-Zusammensetzungen über einen längeren Zeitraum mit hinreichender Betrieb-

sicherheit ist somit gemäß diesem Verfahren nicht möglich. Zudem können solche Filamente bei der Weiterverarbeitung zu einem Textil, bedingt durch eine Thermofixierung oder einen Moulding-Prozess, zu einer unerwünschten Farbänderung führen.

[0009] In der Offenlegungsschrift EP -A- 558 758 wird eine Polyurethanharnstoff-Zusammensetzung beschrieben, die ein Kristallwasser enthaltendes Hydrotalcit mit anhaftender Fettsäure enthält. Nachteil dieser Zusammensetzung ist, dass aus der Polyurethanharnstoff-Zusammensetzung hergestellte Filamente bei der Weiterverarbeitung zu einem Textil, bedingt durch eine Thermofixierung oder einen Moulding-Prozess, also einer thermischen Behandlung, zu einer unerwünschten Farbänderung führen können.

[0010] In der Patentanmeldung EP-A- 843 029 wird eine Polyurethanharnstoff-Zusammensetzung und speziell daraus resultierende elastische Polyurethanharnstofffasern beschrieben, die mit Polyorganosiloxan oder einer Mischung von Polyorganosiloxan und Polyorganohydrogensiloxan beschichtete Hydrotalcite und/oder andere basische Metall-Aluminium-Hydroxy-Verbindungen enthalten. Nachteil dieser Zusammensetzung ist, dass bei den beschriebenen Polyurethanharnstofffasern in einem kontinuierlichen Spinnprozess über einen längeren Zeitraum Störungen im Spinnprozess möglich sind und nach wenigen Tagen Spindauer der Faden beim Aufwickeln auf den Spulkörper abzureißen beginnen kann. Weiterer Nachteil dieser Zusammensetzung ist, dass auch aus dieser Polyurethanharnstoff-Zusammensetzung hergestellte Filamente bei der Weiterverarbeitung zu einem Textil, bedingt durch eine Thermofixierung oder einen Moulding-Prozess, also einer thermischen Behandlung, zu einer unerwünschten Farbänderung führen können.

[0011] In der Offenlegungsschrift EP 1 200 518-A1 wird eine Polyurethanharnstoff-Zusammensetzung und speziell daraus resultierende Polyhamstofffasern beschrieben, die als Additiv Hydrotalcit und ein Dialkylsulfosuccinat enthalten, das die Festigkeit der Faser erhöht. Als Nachteil zeigt sich jedoch auch bei dieser Polyurethanharnstoff Zusammensetzung und daraus hergestellten Filamenten, dass es bei der Weiterverarbeitung zu einem Textil, bedingt durch eine Thermofixierung oder einen Moulding-Prozess, also einer thermischen Behandlung, zu einer unerwünschten Farbänderung kommen kann.

[0012] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Polyurethanharnstoffzusammensetzung insbesondere für Polyurethanharnstofffasern (auch Elastanfasern genannt) zur Verfügung zu stellen, die gegenüber dem Stand der Technik keine unerwünschte Verfärbung bedingt durch thermische Belastung der Polyurethanharnstofffasern, wie sie während der Thermofixierung oder des Mouldings in der Prozesskette zur Herstellung der Gewirke bzw. Stoffe oder Textilien vorkommen kann, aufweist und eine gute Chlorwasserbeständigkeit besitzt.

[0013] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass den Polyurethanharnstofffasern eine wirksame Menge fein zerteilter, mit Dialkylsulfosuccinat beschichteter Hydrotalcite zugesetzt wird.

[0014] Gegenstand der Erfindung sind Polyurethanharnstofffasern (Elastanfasern) mit erniedrigter Neigung zu Farbänderung während einer thermischen Behandlung und hoher Chlorbeständigkeit, bestehend aus mindestens 85 % segmentiertem Polyurethanharnstoff, wobei die Polyurethanharnstofffasern 0,30 bis 10 Gew.-% fein zerteiltes Hydrotalcit insbesondere solches der allgemeinen Formel (1) enthalten,



wobei

M^{2+} für Magnesium steht,

A^{n-} ein Anion mit der Valenzzahl n aus der Reihe OH^- , CO_3^{2-} oder Silikat, insbesondere CO_3^{2-} ist,

$$0 < x \leq 0,5 \text{ und } 0 < m < 1,$$

dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrotalcite mit 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der beschichteten Hydrotalcite, eines Dialkylsulfosuccinats beschichtet sind.

[0015] Die Menge des mit Dialkylsulfosuccinat beschichteten Hydrotalcits, die in den Polyurethanharnstoff fasern fein verteilt enthalten ist, beträgt 0,30 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,5 Gew.-% bis 7 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyurethanharnstofffaser. Bei den Elastanfasern kann die Menge an Hydrotalcit innerhalb der Elastanfasern und/oder auf der Faseroberfläche verteilt sein.

[0016] Bei den Hydrotalciten handelt es sich insbesondere bevorzugt um solche, wie sie z.B. in den Formeln (2) und (3) gezeigt sind:

EP 1 607 499 A1



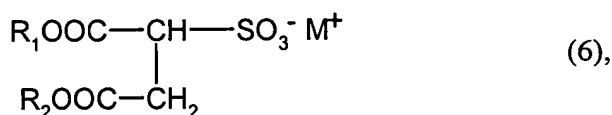
[0017] A^{2-} hat die oben zu Formel (1) angegebene Bedeutung und $1 \leq w \leq 15$.

[0018] Besonders bevorzugte Beispiele der Hydrotalcite sind solche mit den Formeln (4) und (5):



[0019] Die beschriebenen Dialkylsulfosuccinate werden zur Beschichtung der Hydrotalcite mit einem Gehalt von 1 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des beschichteten Hydrotalcits eingesetzt. Bevorzugt werden Hydrotalcite eingesetzt, die mit 1,5 bis 12 Gew.-% Dialkylsulfosuccinat beschichtet sind. Insbesondere werden bevorzugt Hydrotalcite eingesetzt, die mit 2 bis 8 Gew.-% Dialkylsulfosuccinat beschichtet sind.

[0020] Bei den eingesetzten Dialkylsulfosuccinaten handelt es sich bevorzugt um solche, entsprechend der allgemeinen Formel (6)



in der

R_1 und R_2 unabhängig voneinander gleich oder verschieden für eine Alkylgruppe mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen, bevorzugt für eine Alkylgruppe mit 8 Kohlenstoffatomen stehen,

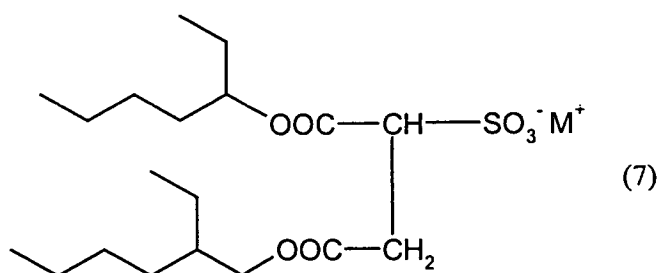
R_1 und R_2 besonders bevorzugt gleich sind und für Ethylhexyl-Reste: $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ stehen, und

M^+ Na^+ , K^+ oder NH_4^+ , bevorzugt Na^+ ist.

[0021] Die Herstellung der Dialkylsulfosuccinate kann nach an sich bekannten Verfahren, wie in der Literaturschrift C. R. Carly, Ind. Eng. Chem., Vol. 31, Seite 45, 1939 beschrieben erfolgen.

[0022] Spezielle bevorzugte Dialkylsulfosuccinate sind Natriumdiisobutylsulfosuccinat, Natriumbis-(n-octyl)sulfosuccinat, Natrium-bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinat, Natriumdihexylsulfosuccinat, Natriumdiamylsulfosuccinat und Natriumdicyclohexylsulfosuccinat.

[0023] Besondere Vorteile ergeben sich, wenn ein Dialkylsulfosuccinat gemäß der Formel (7) eingesetzt wird:



in der M^+ für Na^+ , K^+ oder NH_4^+ , bevorzugt für Na^+ steht.

[0024] Ganz besonders bevorzugtes Dialkylsulfosuccinat ist Natrium-bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinat.

[0025] Die zur Beschichtung von Hydrotalciten eingesetzten Dialkylsulfosuccinate können als Einzelstoffe oder als Mischungen mehrerer Dialkylsulfosuccinate eingesetzt werden.

[0026] Die Beschichtung der Hydrotalcite kann durch Aufsprühen und/oder Untermischen des Dialkylsulfosuccinates gemeinsam oder getrennt in beliebiger Reihenfolge vorzugsweise vor und/oder während einer abschließenden Mahlung des Hydrotalcits erfolgen. Es ist dabei gleichgültig, ob das Dialkylsulfosuccinat bei der Herstellung der Hydrotalcite anfallenden feuchten Filterkuchen, Pasten oder Aufschlämungen vor der Trocknung zugemischt wird oder ob es dem trockenen Gut unmittelbar vor der abschließenden Mahlung in geeigneter Weise, beispielsweise durch Aufsprühen, beigegeben oder, im Falle einer Dampfstrahltrocknung, dem Dampf unmittelbar bei der Einspeisung in die Strahlmühle zugesetzt wird. Das Dialkylsulfosuccinat kann gegebenenfalls vor der Zugabe in eine Emulsion überführt werden.

[0027] Die Herstellung der Hydrotalcite als solche erfolgt beispielsweise nach grundsätzlich bekannten Verfahren. Solche Verfahren sind z.B. beschrieben in der Offenlegungsschrift EP 129 805-A1.

[0028] Bevorzugt erfolgt die Herstellung der mit Dialkylsulfosuccinat beschichteten Hydrotalcite aus ihren Ausgangsverbindungen z.B. aus $MgCO_3$, Al_2O_3 und Wasser in Anwesenheit von Dialkylsulfosuccinat und einem Lösungsmittel wie z. B. Wasser oder einem C_1 - C_8 -Alkohol mit anschließender Trocknung durch z. B. Sprühtrocknung und gegebenenfalls anschließender Mahlung durch z.B. eine Perlmühle. Bei der Anwendung der mit Dialkylsulfosuccinat beschichteten Hydrotalcite als Faseradditiv werden bevorzugt beschichtete Hydrotalcite mit einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittel) von höchstens $5\mu m$ eingesetzt, besonders bevorzugt solche mit höchstens $3\mu m$, ganz besonders bevorzugt solche mit höchstens $2\mu m$ und insbesondere ganz besonders bevorzugt solche mit höchstens $1\mu m$ mittlerem Durchmesser.

[0029] Die mit Dialkylsulfosuccinat beschichteten Hydrotalcite können der Polyurethanharnstoffzusammensetzung bei der Herstellung von Polyurethanharnstofffasern an beliebiger Stelle zugesetzt werden. Beispielsweise können die mit Dialkylsulfosuccinat beschichteten Hydrotalcite in Form einer Lösung oder Aufschlämmung zu einer Lösung oder Dispersion von anderen Faser-Zusätzen hinzugefügt und dann in Bezug auf die Faserspinn Düsen stromaufwärts mit der Polymerlösung vermischt oder in diese eingespritzt werden. Natürlich können die mit Dialkylsulfosuccinat beschichteten Hydrotalcite auch getrennt zu der Polymerspinnlösung als trockene Pulver oder als Aufschlämmung in einem geeigneten Medium hinzugefügt werden. Die mit Dialkylsulfosuccinat beschichteten Hydrotalcite können grundsätzlich gegebenenfalls auch als Mischung mit unbeschichteten oder mit bekannten Beschichtungsmitteln (z.B. Metallfettsäuren oder Polyorganosiloxan oder einer Mischung von Polyorganosiloxan und Polyorganohydrogensiloxan) beschichteten Hydrotalciten zur Herstellung von Polyurethanharnstofffasern entsprechend der oben beschriebenen Verfahrensweise eingesetzt werden, wenn die oben beschriebenen Nachteile der bekannten beschichteten Hydrotalcite in der Mischung tolerierbar sind.

[0030] Bevorzugt erfolgt die Additivierung von mit Dialkylsulfosuccinaten beschichteten Hydrotalciten in Polyurethanharnstoff-Zusammensetzungen gemäß der im Folgenden beschriebenen Verfahrensweise. Eine 20%ige Dispersion von mit Dialkylsulfosuccinaten beschichteten Hydrotalciten wird durch Vermischung in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Dimethylacetamid, hergestellt. Die Dispersion kann gegebenenfalls mittels einer Perlmühle, z. B. Fryma-Mühle, Typ MSZ 12, Fryma-Maschinenbau GmbH, gemahlen werden. Die Dispersion wird mit einer Polyurethanharnstoffspinnlösung so versetzt, dass in der daraus resultierenden Dispersion ein 12 bis 16-%iger Gehalt (Gew.-%) an mit Dialkylsulfosuccinaten beschichteten Hydrotalciten resultiert. Diese Dispersion gewährleistet, dass die mit Dialkylsulfosuccinat beschichteten Hydrotalcite nicht sedimentieren und auch nach Lagerung fein verteilt vorliegen. Der mittlere Durchmesser (Zahlenmittel) der mit Dialkylsulfosuccinaten beschichteten Hydrotalcite in dieser Dispersion beträgt bevorzugt höchstens $3\mu m$, besonders bevorzugt höchstens $2\mu m$ und ganz besonders bevorzugt höchstens $1\mu m$.

[0031] Die erfindungsgemäßen Polyurethanharnstofffasern können eine Vielzahl von verschiedenen weiteren Zusätzen für verschiedene Zwecke enthalten, beispielsweise Mattierungsmittel, Füllstoffe, Antioxidantien, Farbstoffe, Anfarbmittel, Stabilisatoren gegen Wärme, Licht, UV-Strahlung und Dämpfe.

[0032] 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. Die genannten Stabilisatoren können auch in Mischungen eingesetzt werden und ein organisches oder anorganisches Beschichtungsmittel enthalten. Die genannten Zusätze sollen bevorzugt in solchen Mengen dosiert werden, dass sie keine den mit Dialkylsulfosuccinaten beschichteten Hydrotalciten entgegengesetzte Wirkungen zeigen.

[0033] Hydrotalcite agglomerieren wie eingangs beschrieben unter Umständen in polaren Lösungsmitteln wie z.B. Dimethylacetamid, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, die im Trocken- oder Nassspinnprozess zur Herstellung von Fasern aus Polyurethanharnstoff üblicherweise eingesetzt werden. Aus diesem Grund können bei Spinnlösungen mit eingearbeiteten Hydrotalciten während des Spinnprozesses Schwierigkeiten durch Verstopfungen der Spinn Düsen

auftreten, woraus ein stark ansteigender Düsendruck resultiert und/oder es zum Abriss von den frisch gebildeten Fasern vor oder bei dem Aufwickeln auf einen Spulkörper kommt. Bei Einarbeitung der mit Dialkylsulfosuccinat beschichteten Hydrotalcite in Polyurethanharnstoffspinnlösungen entsprechend der Erfindung tritt keine Agglomeration in der Spinnlösung auf und die mittlere Korngröße der mit Dialkylsulfosuccinat beschichteten Hydrotalcite bleibt im Wesentlichen unverändert. Dieses gewährleistet die Standzeit der Spinn Düsen und damit verbunden die Betriebssicherheit und die Wirtschaftlichkeit im Trocken- oder Nassspinnprozess der erfindungsgemäßen Polyurethanharnstofffasern.

[0034] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanharnstofffasern, bei dem ein langkettiges synthetisches Polymer mit wenigstens 85 % segmentiertem Polyurethan in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Dimethylacetamid, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, mit einem Anteil von 20 bis 50 Gew.-% in Bezug auf die Polyurethanharnstoff-Zusammensetzung, vorzugsweise mit einem Anteil von 25 bis 40 Gew.-% in Bezug auf die Polyurethanharnstoffzusammensetzung gelöst, und diese Lösung dann durch Spinn Düsen nach dem Trocken- oder Nassspinnprozess zu Filamenten versponnen wird, dadurch gekennzeichnet, dass mit einem Dialkylsulfosuccinat beschichtetes Hydrotalcit in einer Menge von 0,30 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise einer Menge von 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt einer Menge von 1,5 Gew.-% bis 7 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt einer Menge von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyurethanharnstofffaser, der Spinnlösung zugesetzt und innerhalb der Filamente und gegebenenfalls zusätzlich auch auf der Filamentoberfläche verteilt wird.

[0035] Werden weniger als 0,30 Gew.-% der mit Dialkylsulfosuccinat beschichteten Hydrotalcite innerhalb des Filamentes und gegebenenfalls zusätzlich auch auf der Filamentoberfläche verteilt, ist die Wirksamkeit gegen den Abbau des Polymeren durch Chlor unter Umständen weniger zufriedenstellend.

[0036] Die Dispergierung von wesentlich mehr als 10 Gew.-% der mit Dialkylsulfosuccinat beschichteten Hydrotalcite innerhalb des Filamentes und gegebenenfalls zusätzlich auch auf der Filamentoberfläche kann zu nachteiligen physikalischen Eigenschaften der Fasern führen und ist daher weniger empfehlenswert.

[0037] Die verbesserten erfindungsgemäßen Polyurethanharnstofffasern bestehen aus segmentierten Polyurethanen, beispielsweise solchen, die auf Polyethern, Polyestern, Polyetherestern, Polycarbonaten und dergleichen basieren. Derartige Fasern können nach grundsätzlich bekannten Verfahren hergestellt werden, wie beispielsweise nach denjenigen Verfahren, die in den Schriften WO 94/23100-A1 oder WO 98/25986-A1 beschrieben werden. Ferner können die Polyurethanharnstofffasern aus thermoplastischen Polyurethanen, deren Herstellung beispielsweise in der Offenlegungsschrift EP 1 379 591-A1 beschrieben ist, bestehen.

[0038] Die segmentierte Polyurethane werden grundsätzlich insbesondere aus einem linearen Homo- oder Copolymer mit je einer Hydroxygruppe am Ende des Moleküls und einem Molekulargewicht von 600 bis 4000, z.B. aus der Gruppe der Polyesterdiole, Polyetherdiole, Polyesteramidodiole, Polycarbonatdiole, Polyacryldiole, Polythioesterdiole, Polythioetherdiole, Polyhydrocarbonsäurediole oder einer Mischung oder Copolymeren von Verbindungen dieser Gruppe, hergestellt. Weiterhin basiert das segmentierte Polyurethan insbesondere auf organischen Diisocyanaten und Kettenverlängerern mit mehreren aktiven Wasserstoffatomen, wie z. B. Di- und Polyolen, Di- und Polyaminen, Hydroxylaminen, Hydrazinen, Polyhydraziden, Polysemicarbaziden, Wasser oder eine Mischung aus diesen Komponenten.

[0039] Einige von diesen Polymeren sind gegenüber einem durch Chlor induzierten Abbau empfindlicher als andere. Demnach sind Polyurethanharnstofffasern aus einem auf Polyether basierenden Polyurethanharnstoff wesentlich empfindlicher als Polyurethanharnstofffasern aus einem auf Polyester basierenden Polyurethanharnstoff. Aus diesem Grunde sind Polyurethanharnstofffasern besonders bevorzugt, die auf Polyether basierende Polyurethanharnstoffe umfassen.

[0040] Bei den mit Dialkylsulfosuccinat beschichteten Hydrotalciten handelt es sich um Additive, die kein Schwermetall enthalten und aus toxikologischer Sicht unbedenklich sind und daher bevorzugt werden. Dadurch kann gewährleistet werden, dass bei der Weiterverarbeitung der Polyurethanharnstofffasern wie z.B. der Färbung keine Abwässer entstehen, welche die Funktionsweise einer biologisch arbeitenden Kläranlage mindern oder zerstören.

[0041] Kommt es bei der Verarbeitung der Polyurethanharnstofffasern zu einer textilen Ware zu Verfärbungen aufgrund einer unerwünschten Farbänderung der Polyurethanharnstofffaser, können beispielsweise in Färbeprozessen die Farbtöne der textilen Ware nicht getroffen werden. Solch unerwünschte Verfärbungen erschweren insbesondere die Herstellung von textilen Waren in hellen Farbnuancen, oder machen diese unmöglich. Bei Einarbeitung der mit Dialkylsulfosuccinat beschichteten Hydrotalciten in Polyurethanharnstoffspinnlösungen entsprechend der Erfindung kann, wie in den Beispielen 1 und 2 gezeigt wird, die Verfärbung der Polyurethanharnstoff-Zusammensetzung bzw. der daraus resultierenden Polyurethanharnstofffasern verhindert werden. Die Standzeit der Spinn Düsen und die damit verbundene Betriebssicherheit im Trockenspinnprozess und die Beständigkeit gegen einen durch Chlorwasser induzierten Abbau der Polyurethanharnstofffasern verbleiben auf hohem Niveau.

[0042] Weiterer Gegenstand der Erfindung sind textile Waren, insbesondere Strick-, Wirk- oder Webwaren, hergestellt unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polyurethanharnstofffasern, bevorzugt in Mischung mit synthetischen Hartfasern wie Polyamid-, Polyester- oder Polyacrylfasern und/oder mit Naturfasern wie Wolle, Seide oder Baumwolle.

[0043] Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele, die jedoch keine Beschränkung darstellen, weiter erläutert,

wobei alle Prozentangaben sich auf das Gesamtgewicht der Faser beziehen, sofern nichts anderes angegeben wird.

Beispiele:

[0044] In den Beispielen wird die Farbänderung oder Vergilbung von zur Herstellung von Fasern geeigneten Polyurethanharnstoffzusammensetzungen und den daraus resultierenden Polyurethanharnstofffasern gezeigt, die mit verschiedenen Mitteln beschichtetes Hydrotalcit enthalten. Die Polyurethanharnstoffzusammensetzungen sind auf der Basis von Polyetherdiolen hergestellt und enthalten die mit verschiedenen Mitteln beschichteten Hydrotalcite als internes Additiv.

[0045] In den Beispielen 1 und 2 wurden Polyurethanharnstoffspinnlösungen aus einem Polyetherdiol, bestehend aus Polytetrahydrofuran (PTHF) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2000 g/mol hergestellt. Das Diol wurde mit Methylen-bis(4-phenyldiisocyanat) (MDI) mit einem molaren Verhältnis von 1 zu 1,65 gekappt, in Dimethylacetamid verdünnt und dann mit einem Gemisch aus Ethylendiamin (EDA) und Diethylamin (DEA) in Dimethylacetamid kettenverlängert. Das Molekulargewicht des Polyethers ist auf das Zahlenmittel bezogen. Der Gehalt an Polymer in der hergestellten Polyurethanharnstoffspinnlösung beträgt 30 Gew.-%.

Beispiel 1:

[0046] Mit verschiedenen Beschichtungsmitteln beschichtete Hydrotalcite wurden 20%ig in Dimethylacetamid als Lösungsmittel mittels eines Ultra-Turrax dispergiert und anschließend in die oben beschriebene Polyurethanharnstoffspinnlösung in der Art eingearbeitet, dass der Gehalt an beschichtetem Hydrotalcit bezogen auf das Polymer in der Polyurethanharnstoffspinnlösung 10 Gew.-% beträgt.

[0047] Aus der mit gemäß Tabelle 1 beschichtetem Hydrotalcit versetzten Polyurethanharnstoffspinnlösung wurden mit einem Rakel ein Film gezogen. Das Lösungsmittel wurde in einem Umlufttrockenschrank bei einer Temperatur von 70°C über ein Zeit von 10 Stunden verdampft. Der fertige Film hatte eine Schichtdicke von 1 mm.

[0048] Um die Vergilbung des Materials für Elastanfasern genauer prüfen und beurteilen zu können, werden die aus der Elastanlösung gerakelten Filme eingesetzt.

[0049] Die Prüfung der Vergilbung erfolgte, indem die Filme durch einen Spannrahmen mit einer Geschwindigkeit von 5 m/min bei einer Temperatur von 195°C geführt wurden. Dieser Durchlauf durch einen Spannrahmen entspricht dem Verarbeitungsschritt der Heißluftfixierung bei der Herstellung von Textilien. Die Durchlaufzeit der Filme durch den Spannrahmen betrug 50 Sekunden.

[0050] Die Ergebnisse der Vergilbung sind in Tabelle 1 aufgeführt. Es zeigt sich, dass lediglich der Film mit der Polyurethanharnstoffzusammensetzung keine Vergilbung zeigt, die das mit Natrium-dioctylsulfosuccinat beschichtete Hydrotalcit enthält. Sämtliche anderen Filme zeigten eine starke Vergilbung.

Tabelle 1:

Probe	Stabilisator	Beschichtung (Gew.-% in Bezug auf Stabilisator)	Vergilbung
1-1-V	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$	5% Stearinsäure	Stark
1-2-V	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$	5 % Baysilone-Öl GPW 2233*	Stark
1-3-V	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$	Ohne	Stark
1-4	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$	5% Natrium-dioctylsulfosuccinat	Keine

* Hersteller: GE-Bayer Silicones

Beispiel 2:

[0051] Der zuvor beschriebenen Polyurethanharnstoffspinnlösung wurde folgenden Additive über folgende Stammansätze zugesetzt:

Der erste Stammansatz bestand aus 55,3 Gew.-% Dimethylacetamid (DMAC), 11,1 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), 7,6 Gew.-% Aerosol OT® 100 (Natrium-bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinat, Fa. Cytec), 26,0 Gew.-% 30%iger Spinnlösung und 0,001 Gew.-% des Farbstoffs Makrolex® Violett (Fa. Bayer AG). Dieser Stammansatz wurde der Spinnlösung so zugefügt, dass in der fertigen Faser der Gehalt an Cyanox® 1790 1 Gew.-% bezogen auf den Feststoff des Faserpolymeren betrug.

[0052] Dieser Spinnlösung wurde ein zweiter Stammansatz zugemischt, bestehend aus 30,9 Gew.-% Titandioxid Typ RKB 3 (Fa. Kerr-McGee Pigments GmbH & Co. KG), 44,5 Gew.-% DMAC und 24,6 Gew.-% 30%iger Spinnlösung, in der Art, dass in der fertigen Faser ein Titandioxidgehalt von 0,20 Gew.-% bezogen auf das Polyurethan-Harnstoff-

Polymere resultierte.

[0053] Dieser Polyurethanharnstoffspinnlösung wird nun ein dritter Stammansatz zugemischt. Dieser besteht aus 5,5 Gew.-% Silwet® L 7607 (Polyalkoxy-modifiziertes Polydimethylsiloxan; Viskosität: 50 mPas (bei 25°C), Molekulargewicht 1000 g/mol, Fa. OSI Specialties), 5,5 Gew.-% Magnesium-Stearat, 45,0 Gew.-% DMAC und 44,0 Gew.-% einer 30%igen Spinnlösung und wird so zugesetzt, dass ein Magnesium-Stearat-Gehalt von 0,27 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff der Polyurethan-Harnstoff-Polymere, resultierte.

[0054] Dieser Spinnlösung wurde ein vierter Stammansatz zugemischt, bestehend aus 13,8 Gew.-% der in Tabelle 2 angegebenen beschichteten Hydrotalcite, 55,2 Gew.-% Dimethylacetamid und 31,0 Gew.-% 30%ige Spinnlösung, in der Art, dass in der fertigen Elastanfaser 3,0 Gew.-% der in Tabelle 2 angegebenen beschichteten Hydrotalcite bezogen auf das Polyurethan-Harnstoff-Polymere resultierte.

[0055] Die fertigen Spinnlösungen wurden durch Spinndüsen in einer typischen Spinnapparatur zu Filamenten mit einem Titer von 15 dtex trocken versponnen, wobei jeweils drei Einzelfilamente zu koaleszierenden Filamentgarnen mit einem Gesamtiter von 44 dtex zusammengefasst wurden. Die Faserpräparation, bestehend aus Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 5 cSt/25°C wurde über eine Präparationswalze aufgetragen, wobei ca. 4,0 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Faser appliziert wurden. Die Faser wurde anschließend mit einer Geschwindigkeit von 900 m/min aufgewickelt.

[0056] Die Prüfung der Vergilbung erfolgte, indem die Filamente mittels einer Strickmaschine zu einen Schlauch gestrickt und dieser anschließend durch einen Spannrahmen mit einer Geschwindigkeit von 5 m/min bei einer Temperatur von 195°C geführt wurde. Die Durchlaufzeit der Strickschläuche durch den Spannrahmen betrug 50 Sekunden.

[0057] Die Ergebnisse der Vergilbung sind in Tabelle 2 aufgeführt. Es zeigt sich, dass lediglich das Filament mit der Polyurethanharnstoffzusammensetzung keine Vergilbung bzw. Gelbfärbung zeigt, welche das mit Natrium-dioctylsulfosuccinat beschichtete Hydrotalcit enthält. Sämtliche anderen Filamente zeigten eine starke Vergilbung bzw. Gelbfärbung.

Tabelle 2:

Probe	Stabilisator	Beschichtung (Gew.-% in Bezug auf Stabilisator)	Vergilbung
2-1-V	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$	5% Stearinsäure	Gelbfärbung
2-2-V	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$	5 % Baysilone-Öl GPW 2233*	Gelbfärbung
2-3-V	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$	Ohne	Gelbfärbung
2-4	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$	5% Natrium-dioctylsulfosuccinat	Keine Verfärbung

*Hersteller: GE-Bayer-Silicones

[0058] Die gute Standzeit der Spinndüsen und die damit verbundene Betriebssicherheit im Trockenspinnprozess wurde in einen 14-tägigen Spinnversuch gezeigt. Während dieser Zeit wurden 5,0 Gew.-% des mit Dialkylsulfosuccinat beschichteten Hydrotalcits in Bezug auf die fertige Elastanfaser eingearbeitet. Es kam zu keiner Störung des Spinnprozesses durch z.B. eine Agglomeration des mit Dialkylsulfosuccinat beschichteten Hydrotalcits mit den möglichen Folgen eines Aufbaus von Druck stromaufwärts des Filters in der Spinndüse oder von Fadenabrissen im Spinnprozess. Die Beständigkeit der so hergestellten Polyurethanharnstofffasern gegen einen durch Chlorwasser induzierten Abbau verblieb auf einem hohen Niveau.

Patentansprüche

1. Polyurethanharnstofffaser mit erniedrigter Neigung zu Farbänderung während einer thermischen Behandlung und hoher Chlorbeständigkeit aus mindestens 85 % segmentiertem Polyurethanharnstoff, wobei die Polyurethanharnstofffaser 0,30 bis 10 Gew.-% fein zerteiltes Hydrotalcit insbesondere solches der allgemeinen Formel (1) enthält,



wobei

M^{2+} für Magnesium steht,

A^{n-} ein Anion mit der Valenzzahl n aus der Reihe OH^- , CO_3^{2-} oder Silikat, insbesondere CO_3^{2-} ist,

$$0 < x \leq 0,5 \text{ und } 0 < m < 1,$$

dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrotalcite mit 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der beschichteten Hydrotalcite, eines Dialkylsulfosuccinats beschichtet sind.

2. Polyurethanharnstofffasern nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge des mit Dialkylsulfosuccinat beschichteten Hydrotalcits, die in den Polyurethanharnstofffasern fein verteilt enthalten ist, 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bevorzugt 1,5 Gew.-% bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Faser beträgt.

3. Polyurethanharnstofffaser nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hydrotalcite solche der Formeln (2) oder (3) sind:



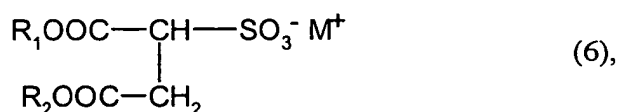
in denen A^{2-} die oben zu Formel (1) angegebene Bedeutung hat und $1 \leq w \leq 15$ ist.

4. Polyurethanharnstofffaser nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hydrotalcite solche der Formel (4) oder (5) sind:



5. Polyurethanharnstofffaser nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Dialkylsulfosuccinat zur Beschichtung der Hydrotalcite mit einem Gehalt von 1 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des beschichteten Hydrotalcits eingesetzt wird, bevorzugt von 1,5 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 8 Gew.-%.

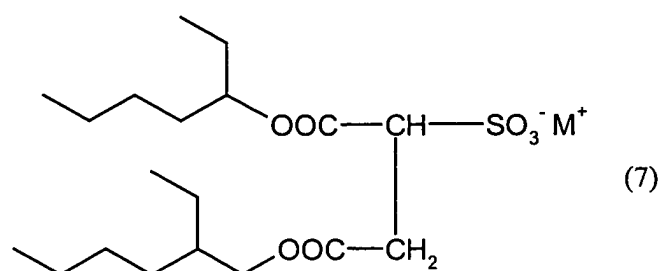
6. Polyurethanharnstofffaser nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Dialkylsulfosuccinat eines entsprechend der allgemeinen Formel (6) ist



in der R_1 und R_2 unabhängig voneinander gleich oder verschieden für eine Alkylgruppe mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen, bevorzugt für eine Alkylgruppe mit 8 Kohlenstoffatomen stehen, und R_1 und R_2 besonders bevorzugt gleich sind und für Ethylhexyl-Reste: $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ stehen, und M^+ Na^+ , K^+ oder NH_4^+ , bevorzugt Na^+ ist.

7. Polyurethanharnstofffaser nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Dialkylsulfosuccinat zur Beschichtung Natriumdiisobutylsulfosuccinat, Natriumbis-(n-octyl)sulfosuccinat, Natrium-bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinat, Natriumdihexylsulfosuccinat, Natriumdiamylsulfosuccinat oder Natriumdicyclohexylsulfosuccinat enthalten ist.

8. Polyurethanharnstofffaser nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Dialkylsulfosuccinat



enthalten ist, in der M^+ für Na^+ , K^+ oder NH_4^+ , bevorzugt für Na^+ steht und bevorzugt Natrium-bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinat.

9. Polyurethanharnstofffaser nach den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mit Dialkylsulfosuccinat beschichtete Hydrotalcit einen mittleren Durchmesser (Zahlenmittel) von höchstens $5\mu m$, besonders bevorzugt von höchstens $3\mu m$, ganz besonders bevorzugt von höchstens $2\mu m$ und insbesondere ganz besonders bevorzugt von höchstens $1\mu m$ hat.

10. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanharnstofffasern, insbesondere einer Polyurethanharnstofffaser nach einer der Ansprüche 1 bis 9, bei dem ein langkettiges synthetisches Polymer mit wenigstens 85 % segmentiertem Polyurethan in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Dimethylacetamid, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, mit einem Anteil von 20 bis 50 Gew.-% in Bezug auf die Polyurethanharnstoffzusammensetzung, vorzugsweise mit einem Anteil von 25 bis 45 Gew.-% in Bezug auf die Polyurethanharnstoffzusammensetzung gelöst, und diese Lösung dann durch Spinn Düsen nach dem Trocken- oder Nassspinnprozess zu Filamenten versponnen wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** mit einem Dialkylsulfosuccinat beschichtetes Hydrotalcit in einer Menge von 0,30 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise einer Menge von 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt einer Menge von 1,5 Gew.-% bis 7 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt einer Menge von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyurethanharnstofffaser, der Spinnlösung zugesetzt und innerhalb der Filamente und gegebenenfalls zusätzlich auf der Filamentoberfläche verteilt wird.

11. Textile Waren, insbesondere Strick-, Wirk- oder Webwaren, hergestellt unter Verwendung der Polyurethanharnstofffasern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, bevorzugt in Mischung mit synthetischen Hartfasern wie Polyamid-, Polyester- oder Polyacrylfasern und/oder mit Naturfasern wie Wolle, Seide oder Baumwolle.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 05 01 2586

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	EP 0 843 031 A (BAYER AG) 20. Mai 1998 (1998-05-20) * das ganze Dokument *	1-11	D01F6/70 D01F1/10
A	EP 1 329 419 A (KYOWA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD) 23. Juli 2003 (2003-07-23) * das ganze Dokument *	1-11	
A	EP 0 934 978 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 11. August 1999 (1999-08-11) * das ganze Dokument *	1-11	
A	WO 01/04202 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; BAYER FASER GMBH; ZWEERING, UWE; GROSS, THOM) 18. Januar 2001 (2001-01-18) * das ganze Dokument *	1-11	
D	& EP 1 200 518 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; BAYER FASER GMBH) 2. Mai 2002 (2002-05-02)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			D01F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 13. September 2005	Prüfer Tarrida Torrell, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 05 01 2586

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.

13-09-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0843031	A	20-05-1998	AT 266751 T	15-05-2004
			CA 2221065 A1	18-05-1998
			CN 1188828 A	29-07-1998
			DE 19647572 A1	20-05-1998
			ES 2218626 T3	16-11-2004
			JP 10168662 A	23-06-1998
			PT 843031 T	30-09-2004
			SG 54597 A1	16-11-1998
			US 5969028 A	19-10-1999

EP 1329419	A	23-07-2003	CA 2385361 A1	31-01-2002
			WO 0208123 A1	31-01-2002
			US 2002188060 A1	12-12-2002

EP 0934978	A	11-08-1999	BR 9900547 A	01-02-2000
			CA 2260760 A1	09-08-1999
			CN 1442462 A	17-09-2003
			CN 1226577 A	25-08-1999
			DE 19805130 A1	12-08-1999
			HK 1022163 A1	09-07-2004
			HU 9900274 A2	28-10-1999
			IL 128395 A	20-06-2004
			JP 11315202 A	16-11-1999
			PL 331308 A1	16-08-1999
			SG 77218 A1	19-12-2000
			TR 9900253 A2	21-09-1999
			TR 200400944 A1	21-02-2005
			TW 425417 B	11-03-2001
			US 6329452 B1	11-12-2001

WO 0104202	A	18-01-2001	AU 5978500 A	30-01-2001
			BR 0012230 A	26-03-2002
			CA 2378294 A1	18-01-2001
			DE 19931255 A1	11-01-2001
			EP 1200518 A1	02-05-2002
			JP 2003504477 T	04-02-2003
			MX PA02000131 A	30-07-2002
			PL 353317 A1	17-11-2003
			TR 200200093 T2	21-06-2002
			TW 567208 B	21-12-2003
			US 6663959 B1	16-12-2003

EP 1200518	A	02-05-2002	AU 5978500 A	30-01-2001
			BR 0012230 A	26-03-2002
			CA 2378294 A1	18-01-2001
			DE 19931255 A1	11-01-2001

EPC FORM P0461

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

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 05 01 2586

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.

13-09-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1200518	A	WO 0104202 A1	18-01-2001
		JP 2003504477 T	04-02-2003
		MX PA02000131 A	30-07-2002
		PL 353317 A1	17-11-2003
		TR 200200093 T2	21-06-2002
		TW 567208 B	21-12-2003
		US 6663959 B1	16-12-2003

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