

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-2336

(P2006-2336A)

(43) 公開日 平成18年1月5日(2006.1.5)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
DO1F 6/94 (2006.01)	DO1F 6/94 A	4G076
CO1F 7/00 (2006.01)	CO1F 7/00 C	4L035
DO3D 15/00 (2006.01)	DO3D 15/00 E	4L048
DO3D 15/08 (2006.01)	DO3D 15/08	

審査請求 有 請求項の数 3 O L 外国語出願 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2005-176964 (P2005-176964)	(71) 出願人	501334855
(22) 出願日	平成17年6月16日 (2005.6.16)		ドーラスタン ファイバーズ ゲゼルシャ フト ミット ベシュレンクテル ハフツ ング Dorl ast an F ibe rs G m b h ドイツ連邦共和国 ドルマーゲン (番地なし)
(31) 優先権主張番号	102004029274.4	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成16年6月17日 (2004.6.17)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色の変化に対して保護された耐塩素性エラストラン繊維

(57) 【要約】

【課題】織物または編み物を製造するために必要な処理工程により変色せず、塩素処理水環境で使用できるポリウレタン尿素の弾性繊維を提供する。

【解決手段】ポリウレタン尿素繊維がジアルキルスルホスクシネートで被覆されたハイドロタルサイトを含有する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱処理の間に色が変化する傾向が減少した、塩素に対する高い耐性を有し、セグメントポリウレタン尿素 85% 以上からなるポリウレタン尿素繊維であり、前記ポリウレタン尿素繊維が、微細分散ハイドロタルサイト、特に一般式 (I)



(式中、

M^{2+} はマグネシウムを表し、

A^{n-} は OH^- 、 CO_3^{2-} またはシリケート、特に CO_3^{2-} から選択される原子価 n のアニオンであり、

x は 0 より大きく、0.5 以下であり、 m は 0 より大きく、1 より小さい) のハイドロタルサイト 0.30 ~ 10 質量% を含有するポリウレタン尿素繊維において、前記ハイドロタルサイトが、被覆されたハイドロタルサイトの質量に対してジアルキルスルホスクシネート 1 ~ 15 質量% で被覆されていることを特徴とするポリウレタン尿素繊維。

10

【請求項 2】

セグメントポリウレタン 85% 以上を含有する長鎖合成ポリマーを、有機溶剤、例えばジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシドに、ポリウレタン尿素組成物に関して 20 ~ 50 質量% の範囲の割合で溶解し、引き続きこの溶液を、紡糸口金ダイを介して乾式または湿式紡糸法により紡糸し、フィラメントを形成することからなるポリウレタン尿素繊維、特に請求項 1 記載のポリウレタン尿素繊維の製造方法において、ジアルキルスルホスクシネートで被覆されたハイドロタルサイトを、紡糸溶液に、ポリウレタン尿素繊維の質量に対して 0.30 ~ 10 質量% の範囲の量で添加し、フィラメント内部に、適当な場合は付加的にフィラメント表面に分配することを特徴とするポリウレタン尿素繊維の製造方法。

20

【請求項 3】

ポリアミド、ポリエステルまたはポリアクリル繊維のような合成硬質繊維および/またはウール、絹または綿のような天然繊維と混合したまたは混合していない、請求項 1 記載のポリウレタン尿素繊維を使用して製造された織物製品、特にループ線状編み物、ループ形状編み物または織物製品。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は織物を製造するために必要な処理工程により変色されず、スイミングプールのような塩素処理水環境で使用することができる、例えばスイムウェアのためのポリウレタン、特にポリウレタン尿素の弾性繊維に関する。本発明は被覆されたハイドロタルサイトを含有するポリウレタン尿素の弾性繊維に関する。

【背景技術】

【0002】

ここで使用されるように、繊維は主に知られた紡糸処理、例えば乾式紡糸法または湿式紡糸法および熔融紡糸により製造することができるステーブル繊維および/または連続フィラメントを含む。

40

【0003】

ポリウレタン尿素の弾性繊維は、85% 以上の範囲で、例えばポリエーテル、ポリエステルおよび/またはポリカーボネートをベースとするセグメントポリウレタン尿素から形成され、十分に知られている長鎖合成ポリマーからなる。ポリウレタンの弾性繊維は同様にポリウレタン尿素繊維に形成することができる。基本的な相違は、重合にアミンの代わりにジオールを使用することである。予め確認された繊維から形成されるヤーンはポリアミドまたはポリエステルまたは綿またはビスコースのような他の繊維のような硬質繊維と結合し、ループ形状編み物を製造するために使用され、これが体型を整える婦人用下着、ストッキングおよびスポーツウェアを含む織物に有用であり、例は水着および水泳パン

50

ツである。ループ形状編み物または織物を製造するために、繊維は異なる処理を通過し、熱硬化または成形の間に185 または100 より高い高温にさらされることがある。この熱暴露はポリウレタン尿素繊維に色の好ましくない変化を生じることがあり、これが特に淡い色の織物およびポリウレタン尿素繊維の高い質量割合（全織物の質量に対して10質量%より大きい）を有する織物の製造を傷つけることがある。更にスイミングプールの水が衛生の理由からしばしば活性塩素含量が一般に0.5~3.5ppmまたはこれより高い程度に塩素処理される。ポリウレタン尿素繊維がこのような環境にされられる場合に、これが織物の物理的特性、たとえばテナシティーの減損または損傷を生じることがあり、これにより織物の部分に早すぎる摩耗および引き裂きを生じることがある。

【0004】

熱硬化または成形の進行中のような熱処理による繊維製造の進行中のポリウレタン尿素繊維の色の变化は商業的に受け入れられない、それというのも特に淡い色の織物の製造を共通した根拠で事実上不可能にするからである。更に製造される織物が高い濃度のポリウレタン尿素繊維を含有する場合は、例えば色合いを正しく適合できない。反対にこれらの繊維から製造される織物の使用者が塩素の作用に気づいていない場合は塩素による一定の程度の繊維の分解が許容される。従って、例えば織物製造の進行中の熱処理による色の变化の回避は、特に淡い色の色合いで織物を製造するために必要であり、同様に例えば10質量%より高い、ポリウレタン尿素繊維の高い濃度を有する織物を製造するために必要である。同時に繊維材料は塩素に誘発される分解に十分な耐性を有するべきである。

【0005】

スイムウェアに適用するために弾性ポリウレタン尿素ヤーンの塩素処理水耐性を改良するために、ポリウレタン尿素をしばしば低分子の一ヒドロキシル官能性、二ヒドロキシル官能性または多ヒドロキシル官能性ポリマーとしてポリエステルから製造した。しかし脂肪族ポリエステルは高い程度の生物活性を有する。これによりこのポリマーから製造されるポリウレタン尿素が微生物および菌類により容易に分解する欠点を有する。更にポリエステルをベースとするポリウレタン尿素の塩素処理水耐性が十分でないことが決定された。

【0006】

弾性ポリウレタン尿素繊維の塩素処理水耐性を改良するために、エラストン繊維での多くの添加剤が記載されている。

【0007】

塩素の安定化を達成する目的で、セグメントポリウレタン尿素のフィラメントへの酸化亜鉛の配合は文献に記載されている（特許文献1参照）。しかし酸化亜鉛は特に酸性条件下（pH3~4）で織物の染色中にフィラメントの浸出の重大な欠点を有する。これは繊維の塩素処理水耐性を大きく減少する。更に亜鉛含有染色工場の排水が排水を処理するために使用される生物的水処理装置中の細菌を殺す。結果としてこの水処理装置の性能が明らかに損なわれる。

【0008】

セグメントポリウレタン尿素のフィラメントにヒドロタルサイトを配合することにより達成される塩素処理水耐性の改良は文献に記載されている（特許文献2参照）。重金属を使用せずに安定化が達成されると同様に、酸性条件下（pH3~4）で染色した場合に、分散されたヒドロタルサイトがわずかしか浸出せず、塩素処理水への良好な安定性が保たれることが記載される。しかしヒドロタルサイトがジメチルアセトアミドまたはジメチルホルムアミドのような極性溶剤中でおよびポリウレタン尿素繊維の紡糸溶液中においても凝集しやすいことが欠点として見出された。ポリウレタン尿素繊維のための紡糸溶液中の凝集物は急速に紡糸口金ダイを閉塞させ、頻繁な繊維の破断および/または紡糸口金ダイでの圧力の形成により紡糸作業をしばしば中断しなければならない。従ってこの方法により十分なコンシステンシーを有する延長した時間にわたるPU組成物の紡糸は不可能である。更にこれらのフィラメントが熱硬化または成形処理により織物に更に処理する間に色の好ましくない変化を生じることがある。

10

20

30

40

50

【0009】

結晶化の水を含有するハイドロタルサイトおよびこれに付着した脂肪酸を有するポリウレタン尿素組成物は文献に記載されている（特許文献3参照）。この組成物を使用する欠点は、ポリウレタン尿素組成物から製造されたフィラメントを織物に更に処理する場合に、熱硬化または成形作業、すなわち熱処理により好ましくない色の変化を生じることである。

【0010】

ポリウレタン尿素組成物および特にこれから得られるポリウレタン尿素弾性繊維は文献に記載されており（特許文献4参照）、前記繊維はそれぞれポリオルガノシロキサンまたはポリオルガノシロキサンとポリオルガノハイドロシロキサンの混合物で被覆された、ハイドロタルサイトおよび/または他の塩基性金属-アルミニウムヒドロキシ化合物を含有する。この組成物を使用する1つの欠点は、前記ポリウレタン尿素繊維を延長した時間にわたり連続的紡糸作業で製造し、紡糸作業での破断が起こることがあり、紡糸の数日後にパッケージに巻く際に糸が破断しはじめることがある。この組成物を使用する他の欠点は、このポリウレタン尿素組成物から製造されるフィラメントが再び織物に更に処理する際に熱硬化または成形作業、すなわち熱処理による色の好ましくない変化を生じることである。

10

【0011】

ポリウレタン尿素組成物および特にこれから得られるポリ尿素繊維は文献に記載されており（特許文献5参照）、前記ポリ尿素繊維はハイドロタルサイトおよび繊維の強度を高めるジアルキルスルホスクシネート添加剤を含有する。しかしこのポリウレタン尿素組成物から製造されるフィラメントを織物に更に処理する場合に、熱硬化または成形作業、すなわち熱処理による色の好ましくない変化を生じることがある。

20

【特許文献1】米国特許第6406788号

【特許文献2】特開昭59-133248号

【特許文献3】欧州特許第558758号

【特許文献4】欧州特許第843029号

【特許文献5】欧州特許第1200518号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0012】

本発明の課題は、技術水準に比べて、ループ形状の編み物または織物を製造する連続作業での熱硬化または成形の間に生じることがあるこの種のポリウレタン尿素繊維の熱暴露による好ましくない変色を含まず、塩素処理水に対して良好な耐性を有する、特にポリウレタン尿素繊維（エラストン繊維と呼ばれる）のためのポリウレタン尿素組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

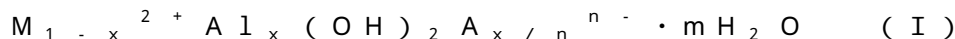
【0013】

前記課題は、本発明により、ポリウレタン尿素繊維に、ジアルキルスルホスクシネートで被覆された微細分散ハイドロタルサイトの有効な量を添加した場合に解決される。

40

【0014】

従って本発明は、熱処理の間に色が変化する傾向を減少し、塩素に対する高い耐性を有し、セグメントポリウレタン尿素85%以上からなるポリウレタン尿素繊維（エラストン繊維）であり、前記ポリウレタン尿素繊維が、微細分散ハイドロタルサイト、特に一般式（I）



（式中、

M^{2+} はマグネシウムを表し、

A^{n-} は OH^- 、 CO_3^{2-} またはシリケート、特に CO_3^{2-} から選択される原子価 n のアニオンであり、

50

xは0より大きく、0.5以下であり、mは0より大きく、1より小さい)のハイドロタルサイト0.30~10質量%を含有するポリウレタン尿素繊維を提供し、前記ハイドロタルサイトが、被覆されたハイドロタルサイトの質量に対してジアルキルスルホスクシネート1~15質量%で被覆されていることを特徴とする。

【0015】

ポリウレタン尿素繊維中に微細に分散して存在する、ジアルキルスルホスクシネートが被覆されたハイドロタルサイトの量は、ポリウレタン尿素繊維の質量に対して0.3質量%~10質量%、有利に0.5質量%~8質量%、より有利に1.5質量%~7質量%、およびきわめて有利に2質量%~6質量%の範囲内である。ハイドロタルサイトの量はエラストラン繊維および/またはその表面の内部に存在することができる。

10

【0016】

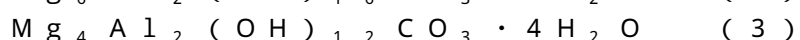
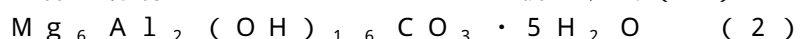
ハイドロタルサイトは、特に有利に、例えば式(2)および(3)：



に示されるハイドロタルサイトであり、 A^{2-} は式(I)に関して前記のものを表し、wは1以上で15以下である。

【0017】

特に有利なハイドロタルサイトの例は、式(4)および(5)：



に示されるハイドロタルサイトである。

20

【0018】

前記ジアルキルスルホスクシネートは、被覆されるハイドロタルサイトの質量に対して1~15質量%の範囲の濃度でハイドロタルサイトを被覆するために使用する。ジアルキルスルホスクシネート1.5~12質量%で被覆されたハイドロタルサイトを使用することが有利である。ジアルキルスルホスクシネート2~8質量%で被覆されたハイドロタルサイトを使用することが特に有利である。

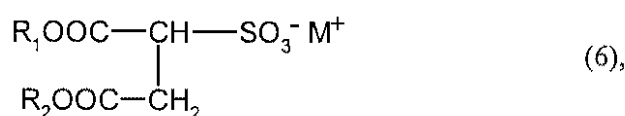
【0019】

使用されるジアルキルスルホスクシネートは、有利に一般式(6)：

【0020】

30

【化1】



に相当するジアルキルスルホスクシネートであり、

式中、 R_1 および R_2 は同じかまたは異なり、独立に5~18個の炭素原子を有するアルキル基、有利に8個の炭素原子を有するアルキル基を表し、

R_1 および R_2 はより有利に同じであり、エチルヘキシル基：

- CH_2 - $CH(CH_2-CH_3)$ - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 を表し、

M^+ は Na^+ 、 K^+ または NH_4^+ 、有利に Na^+ を表す。

40

【0021】

ジアルキルスルホスクシネートは一般的な方法で、参考文献、C.R.Carly, Ind.Eng.Chem.Vol.31、45頁、1939に記載されるように製造することができる。

【0022】

特に有利なジアルキルスルホスクシネートはジイソブチルスルホコハク酸ナトリウム、ビス(n-オクチル)スルホコハク酸ナトリウム、ビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム、ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、ジアミルスルホコハク酸ナトリウムおよびジシクロヘキシルスルホコハク酸ナトリウムである。

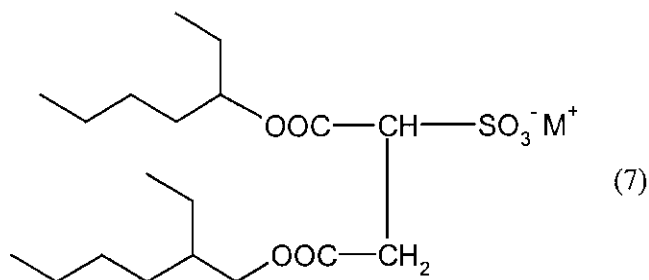
50

【0023】

式(7)：

【0024】

【化2】



10

(式中、 M^+ は Na^+ 、 K^+ または NH_4^+ 、有利に Na^+ を表す) のジアルキルスルホスクシネートを使用して特別な利点を得られる。

【0025】

ビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウムが最も有利なジアルキルスルホスクシネートである。

【0026】

ハイドロタルサイトを被覆するために使用されるジアルキルスルホスクシネートは単独物質としてまたは複数のジアルキルスルホスクシネートの混合物として使用することができる。

20

【0027】

ハイドロタルサイトの被覆はジアルキルスルホスクシネートを一緒にまたは別々に、任意の所望の順序で、有利にハイドロタルサイトの最終的粉碎の前および/または間に噴霧および/または混合することにより行うことができる。この関係でジアルキルスルホスクシネートを乾燥する前に、ハイドロタルサイト製造の進行中に製造される湿ったフィルタケーキ、ペーストまたはスラリーに混合するか、または適当な方法で、例えば噴霧により最終的粉碎の直前に乾燥材料に添加するか、または蒸気ジェット乾燥の場合にジェットミルに供給する直前に蒸気に添加するかは重要でない。ジアルキルスルホスクシネートを適当な場合は添加する前にエマルジョンに変換することができる。

30

【0028】

ハイドロタルサイトの製造自体は例えば公知方法により実施する。これらの方法は例えば欧州特許第129805号に記載されている。

【0029】

有利にジアルキルスルホスクシネートを被覆したハイドロタルサイトは、その出発化合物、例えば $MgCO_3$ 、 Al_2O_3 および水からジアルキルスルホスクシネートおよび溶剤、例えば水または $C_1 \sim C_8$ -アルコールの存在で製造し、引き続き例えば噴霧乾燥により乾燥し、適当な場合は引き続き、例えばピーズミルにより粉碎する。ジアルキルスルホスクシネート被覆ハイドロタルサイトを繊維添加物として使用する場合は、有利に数平均直径 $5 \mu m$ 以下を有する被覆されたハイドロタルサイト、より有利に平均直径 $3 \mu m$ 以下を有する被覆されたハイドロタルサイト、更に有利に平均直径 $2 \mu m$ 以下を有する被覆されたハイドロタルサイト、特に有利に平均直径 $1 \mu m$ 以下を有する被覆されたハイドロタルサイトを使用する。

40

【0030】

ジアルキルスルホスクシネートで被覆されたハイドロタルサイトはポリウレタン尿素組成物にポリウレタン尿素繊維製造の任意の所望の段階で添加することができる。例えばジアルキルスルホスクシネートで被覆されたハイドロタルサイトを溶液またはスラリーの形で他の繊維添加剤の溶液または分散液に添加し、引き続き混合し、または繊維紡糸用紡糸口金ダイの上流でポリマー溶液に噴霧することができる。もちろんジアルキルスルホスク

50

シネートで被覆されたハイドロタルサイトをポリマー紡糸溶液から乾燥粉末としてまたは適当な媒体中のスラリーとして添加することができる。ジアルキルスルホスクシネートで被覆されたハイドロタルサイトは、原則的に適当な場合は、被覆された公知のハイドロタルサイトの前記欠点が混合物中で許容されるという条件で、前記の方法により被覆されていないハイドロタルサイトまたは公知被覆剤（例えば金属脂肪酸またはポリオルガノシロキサンまたはポリオルガノシロキサンとポリオルガノヒドロシロキサンの混合物）を使用して被覆されたハイドロタルサイトとの混合物としてポリウレタン尿素繊維を製造するために使用することができる。

【0031】

ポリウレタン尿素組成物中のジアルキルスルホスクシネートで被覆されたハイドロタルサイトの添加は有利に前記方法により以下のように行う。ジアルキルスルホスクシネートで被覆されたハイドロタルサイトの20%分散液を適当な溶剤、例えばジメチルアセトアミドに混合することにより製造する。適当な場合は分散液をビーズミル、例えばFrymamill model MSZ12 (Fryma-Maschinenbau)を使用して粉砕することができる。分散液をポリウレタン尿素紡糸溶液と、12~16質量%の濃度のジアルキルスルホスクシネートで被覆されたハイドロタルサイトが得られる分散液を生じるように混合する。この分散液はジアルキルスルホスクシネートで被覆されたハイドロタルサイトが沈殿せず、貯蔵後に更に細分化した微細な状態で存在することを保証する。この分散液中のジアルキルスルホスクシネートで被覆されたハイドロタルサイトの数平均直径は有利に3 μ m以下、より有利に2 μ m以下、特に有利に1 μ m以下である。

【0032】

本発明によるポリウレタン尿素繊維は様々な目的のための多数の様々な他の添加剤、例えばつや消し剤、充填剤、酸化防止剤、染料、汚染剤、熱、光、UV線および煙に対する安定剤を含有することができる。

【0033】

酸化防止剤、熱、光またはUV線に対する安定剤の例は立体障害フェノール、ヒンデルトアミン光安定剤、トリアジン、ベンゾフェノンおよびベンゾトリアゾールの群からの安定剤である。顔料およびつや消し剤の例は二酸化チタン、酸化亜鉛および硫酸バリウムである。染料の例は酸性染料、分散染料および無金属有機顔料および任意の光沢剤である。前記安定剤は混合物の形で使用することができ、有機または無機被覆剤を含有する。前記添加剤は有利にジアルキルスルホスクシネートで被覆されたハイドロタルサイトに反対の作用を示さない量で供給するべきである。

【0034】

冒頭に記載したように、ハイドロタルサイトは、所定の条件下でポリウレタン尿素の繊維を製造するための乾式紡糸または湿式紡糸作業に一般に使用されるジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシドのような極性溶剤中で凝集する。これにより配合されたハイドロタルサイトを含有する紡糸溶液が紡糸作業の間に紡糸口金ダイを閉塞させ、ダイ圧力を激しく上昇させおよび/またはパッケージに巻く前またはその間に新たに形成される繊維が破断することにより問題を生じる。本発明によりポリウレタン尿素紡糸溶液にジアルキルスルホスクシネートを配合する際に紡糸溶液に凝集が生じることがなく、ジアルキルスルホスクシネートで被覆されたハイドロタルサイトの平均粒径が実質的に変化せずに残る。これは紡糸口金の耐用時間を増加し、従って作業の一貫性および本発明によるポリウレタン尿素繊維の乾式または湿式紡糸への適合性を増加する。

【0035】

本発明は更にセグメントポリウレタン85%以上を含有する長鎖合成ポリマーを有機溶剤、例えばジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシドに、ポリウレタン尿素組成物に関して20~50質量%の範囲の割合で、有利にポリウレタン尿素組成物に関して25~45質量%の範囲の割合で溶解し、引き続きこの溶液を紡糸口金ダイを介して乾式または湿式紡糸法により紡糸し、フィラメントを形成することからなるポリウレタン尿素繊維の製造方法を提供し、ジアルキルスルホスクシネートで被覆さ

れたハイドロタルサイトを、紡糸溶液に、ポリウレタン尿素繊維の質量に対して0.30～10質量%、有利に0.5～8質量%、より有利に1.5～7質量%、特に有利に2～6質量%の範囲の量で添加し、フィラメント内部に、適当な場合は付加的にフィラメント表面に分配することを特徴とする。

【0036】

0.30質量%未満のジアルキルスルホスクシネートで被覆されたハイドロタルサイトをフィラメント内部に、適当な場合は付加的にフィラメント表面に分散する場合に、塩素によるポリマーの分解に対する有効性が所定の条件下であまり十分でない。

【0037】

フィラメント内部および適当な場合は付加的にフィラメント表面の、10質量%よりかなり多いジアルキルスルホスクシネートで被覆されたハイドロタルサイトの分散は繊維の部分の不利な物理的特性を生じることがあり、従ってあまり勧められない。

10

【0038】

本発明の改良されたポリウレタン尿素繊維はセグメントポリウレタン、例えばポリエーテル、ポリエステル、ポリエーテルエステル、ポリカーボネート等をベースとするセグメントポリウレタンからなる。この繊維は、主に知られた方法により、例えばW094/23100号またはW098/25986号に記載される方法により製造することができる。更にポリウレタン尿素繊維は欧州特許第1379591号に記載されている熱可塑性ポリウレタンからなってもよい。

【0039】

セグメントポリウレタンは原則として特に分子のそれぞれの端部にヒドロキシル基を有し、600～4000の範囲の分子量を有する線状ホモポリマーまたはコポリマーから、例えばポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステルアミドジオール、ポリカーボネートジオール、ポリアクリレートジオール、ポリチオエーテルジオール、ポリチオエステルジオール、ポリ炭化水素ジオールからなる群、またはこの群の化合物の混合物またはコポリマーから製造される。セグメントポリウレタンは更に特に有機ジイソシアネートおよび複数の活性水素原子を有する連鎖延長剤、例えばジポリオール、ジアミンおよびポリアミン、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、ポリヒドラジド、ポリセミカルバジド、水またはこれらの混合物をベースとする。

20

【0040】

これらのポリマーの一部はほかのものより塩素に誘発される分解に対して繊細である。従ってポリエーテルベースポリウレタン尿素からなるポリウレタン尿素繊維はポリエステルベースポリウレタン尿素からなるポリウレタン尿素繊維よりかなり繊細である。これによりポリエーテルベースポリウレタン尿素からなるポリウレタン尿素繊維が特に有利である。

30

【0041】

ジアルキルスルホスクシネートで被覆されたハイドロタルサイトは重金属を含まない添加剤であり、一般に毒物学者により安全であると認識され、従って有利である。これは、例えば染色によるポリウレタン尿素繊維の更なる処理が生物的水処理装置の機能を損なうかまたは破壊する排水を生じないことを保証するために利用することができる。

40

【0042】

ポリウレタン尿素繊維から織物製品への処理の進行中にポリウレタン尿素繊維の部分での好ましくない色の変化により変色が生じる場合は、織物製品の色合いを例えば染色作業に適合することが不可能である。この好ましくない変色は、特に淡い色の色合いで織物製品の製造が不可能でない場合に、適合を困難にする。ジアルキルスルホスクシネートで被覆されたハイドロタルサイトを本発明によるポリウレタン尿素紡糸溶液に配合する場合に、例1および2に示されるように、ポリウレタン尿素組成物およびこれから得られるポリウレタン尿素繊維の変色を回避することができる。紡糸口金の耐用時間、乾式紡糸作業との関係する作業の一貫性および塩素処理水により生じるポリウレタン尿素繊維の分解に対する耐性が高い水準で維持される。

50

【0043】

本発明は更に、本発明のポリウレタン尿素繊維を使用して製造した、有利に合成硬質繊維、例えばポリアミド、ポリエステルまたはポリアクリル繊維および/または天然繊維、例えばウール、絹または綿との混合物での織物製品、特にループ線状に編んだ、ループ形状に編んだまたは織られた製品を提供する。

【0044】

本発明を限定されない実施例により詳細に説明するが、ほかに記載されない限り、すべての%は繊維の全質量に関する。

【0045】

実施例

実施例は種々の物質で被覆されたヒドロタルサイトを含有する繊維の製造に適したポリウレタン尿素組成物および得られるポリウレタン尿素繊維の色の変化または黄変を示す。ポリウレタン尿素組成物はポリエーテルジオールをベースとして製造され、内部添加剤として種々の物質で被覆されたヒドロタルサイトを含有する。

10

【0046】

例1および2は平均分子量2000g/molを有するポリテトラヒドロフラン(PTHF)からなるポリエーテルジオールからのポリウレタン尿素紡糸溶液の製造を特徴付ける。前記ジオールはメチレンビス(4-フェニルジイソシアネート)(MDI)で1:1.65のモル比でブロックされ、ジメチルアセトアミドで希釈され、引き続きジメチルアセトアミド中のエチレンジアミン(EDA)およびジエチルアミン(DEA)の混合物で鎖を延長した。ポリエーテルに関して示された分子量は数平均分子量である。製造したポリウレタン尿素紡糸溶液のポリマー含量は30質量%である。

20

【0047】

例1

種々の被覆剤で被覆されたヒドロタルサイトをウルトラツラックス(Ultra Turrax)を使用してジメチルアセトアミド溶剤中20%の濃度に分散し、引き続き前記ポリウレタン尿素紡糸溶液に配合し、ポリウレタン尿素紡糸溶液中のポリマーに対する被覆されたヒドロタルサイトの濃度が10質量%であるようにした。

【0048】

表1による被覆されたヒドロタルサイトと混合したポリウレタン尿素紡糸溶液をナイフ塗布してフィルムを形成した。空気循環乾燥棚中で70℃の温度で10時間にわたり溶剤を蒸発した。すでに製造したフィルムは厚さ1mmであった。

30

【0049】

エラストン溶液からナイフ塗布したフィルムを使用してより正確に試験することができ、エラストン繊維のための材料の黄変を評価することができる。

【0050】

フィルムを毎分5mの速度および195℃の温度でステーターを通過することにより黄変を試験した。このステーターの通過は織物の製造での空気熱硬化の処理工程に相当する。フィルムがステーターを通過するのに要した時間は50秒であった。

【0051】

黄変の結果は表1に示される。ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムで被覆されたヒドロタルサイトを含有するポリウレタン尿素組成物からのフィルムのみが黄変の兆候を示さないことが明らかである。ほかのすべてのフィルムは激しい黄変を示した。

40

【0052】

【表 1】

表 1

試料	安定剤	被覆 (安定剤に対する質量%)	黄変
1-1-成分	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \times 5 H_2O$	ステアリン酸 5%	激しい
1-2-成分	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \times 5 H_2O$	Baysilone oil 5% GPW 2233*	激しい
1-3-成分	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \times 5 H_2O$	なし	激しい
1-4	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \times 5 H_2O$	ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 5%	なし

* 製造者: GE-Bayer Silicones

10

【0053】

例 2

前記のポリウレタン尿素紡糸溶液を以下のストックバッチによる以下の添加剤と混合した。

20

【0054】

第1ストックバッチはジメチルアセトアミド (DMAC5) 55.3質量%、シアノックス (Cyanox) (登録商標) 1790 ((1, 3, 5-トリス(4-t-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオン、Cytec社) 11.1質量%、エーロゾル (Aerosol) OT (登録商標) 100 (ビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム、Cytec社) 7.6質量%、濃度30%紡糸溶液 26.0質量%および染料 Makrolex (登録商標) Violet (Bayer社) 0.001質量%からなっていた。このストックバッチを紡糸溶液に添加し、すでに製造した繊維中のシアノックス1790の濃度が繊維ポリマーの固形分に対して1質量%であるようにした。

30

【0055】

この紡糸溶液を、二酸化チタン、タイプRKB3 (Kerr-McGee Pigments社) 30.9質量%、DMAC 44.5質量%および濃度30%紡糸溶液 24.6質量%からなる第2ストックバッチと混合し、すでに製造した繊維中でポリウレタン尿素ポリマーに対して0.20質量%の二酸化チタン含量が得られるようにした。

【0056】

引き続きこのポリウレタン尿素紡糸溶液を第3ストックバッチと混合した。このバッチはシルウェット (Silwet) (登録商標) L7607 (ポリアルコキシ変性ポリジメチルシロキサン、粘度50mPas (25)、分子量1000g/モル、OSI Specialties) 5.5質量%、ステアリン酸マグネシウム 5.5質量%、DMAC 45.0質量%および濃度30%紡糸溶液 44.0質量%からなり、ポリウレタン尿素ポリマーの固形分に対して0.27質量%のステアリン酸マグネシウム含量が得られるように添加する。

40

【0057】

この紡糸溶液を、表2に示される被覆されたハイドロタルサイト 13.8質量%、ジメチルアセトアミド 55.2質量%および濃度30%紡糸溶液 31.0質量%からなる第4ストックバッチと混合し、すでに製造されたエラストン繊維中でポリウレタン尿素ポリマー

50

に対して表 2 に示される被覆されたハイドロタルサイト 3.0 質量% が得られるようにした。

【 0 0 5 8 】

すでに製造した紡糸溶液を、典型的な紡糸装置中で紡糸口金ダイを介して乾式紡糸し、線密度 15 dtex を有するフィラメントを製造し、3つの個々のフィラメントを同時に一緒にまとめて全線密度 44 dtex を有する合体したフィラメントヤーンを形成した。粘度 5 cSt / 25 の粘度を有するポリジメチルシロキサンからなる紡糸仕上げ剤を塗リロールを介して繊維の質量に対して 4.0 質量% の含浸量で塗布した。引き続き繊維を毎分 900 m の速度で巻いた。

【 0 0 5 9 】

フィラメントを巻き管に編み、引き続き巻き管がステンターを毎分 5 m の速度および 195 の温度で通過させて、機械により黄変を試験した。編み管がステンターを通過するのに要した時間は 50 秒であった。

【 0 0 6 0 】

黄変の結果は表 2 に示される。ドデシルスルホコハク酸ナトリウムで被覆されたハイドロタルサイトを含むポリウレタン尿素組成物からのフィラメントのみが黄変の兆候を示さないことが明らかである。他のすべてのフィラメントは激しい黄変を示した。

【 0 0 6 1 】

【表 2】

表 2

試料	安定剤	被覆 (安定剤に対する質量%)	黄変
2-1- 成分	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \times 5 H_2O$	ステアリン酸 5%	黄変
2-2- 成分	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \times 5 H_2O$	Baysilone oil 5% GPW 2233*	黄変
2-3- 成分	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \times 5 H_2O$	なし	黄変
2-4	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \times 5 H_2O$	ドデシルスルホコハク酸ナトリウム 5%	変色せず

* 製造者 : GE-Bayer Silicones

【 0 0 6 2 】

紡糸口金ダイの長い耐用時間および乾式紡糸作業での関係する作業の一貫性は 14 日の紡糸試験に示された。この時間の間にすでに製造したエラストン繊維に対してジアルキルスルホスクシネートで被覆されたハイドロタルサイト 5.0 質量% を配合した。例えばジアルキルスルホスクシネートで被覆されたハイドロタルサイトの凝集および紡糸口金ダイでのフィルターの上流の圧力の形成または紡糸作業での糸ラインの破断の起こりうる結果による紡糸作業の中断がなかった。こうして製造したポリウレタン尿素繊維の塩素処理水により生じる分解に対する耐性は高い水準で維持された。

フロントページの続き

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 シュテファン ヒュッテ

ドイツ連邦共和国 レーファーケーゼン イン デン ブレッシェンヘーフェン 2 2 アー

(72)発明者 ハンス - ヨーゼフ ベーレンス

ドイツ連邦共和国 ドルマーゲン ガイル - フォン - シュヴェッペンブルク - シュトラーセ 1 5

(72)発明者 ダリウス ナロスカ

ドイツ連邦共和国 ドルマーゲン イム ガンスダール 3

Fターム(参考) 4G076 AA10 AB11 BF02 CA07 DA02 DA30

4L035 AA04 BB02 BB03 EE01 EE20 JJ01 JJ23 MH09

4L048 AA08 AA11 AA12 AA16 AA20 AA24 AA26 AA46 AA56 AB01

AB06

【 外国語明細書 】

Title of Invention

Polyurethaneurea fibre, process for producing thereof, and textile articles produced using thereof

Detailed Explanation of the Invention

The invention relates to elastic fibres of polyurethane, especially polyurethaneurea, which are not discoloured by operating steps required to produce textiles and can be used in aqueous chlorinated environments, such as swimming pools for example, for swimwear. The invention relates to elastic fibres of polyurethaneurea which comprise coated hydrotalcites.

As used herein, "fibre" comprehends staple fibres and/or continuous filaments which can be produced by principally known spinning operations, for example the dry-spinning process or the wet-spinning process, and also melt spinning.

Elastic fibres of polyurethaneurea are composed of long-chain synthetic polymers which are constructed, to an extent of not less than 85%, of segmented polyurethaneureas based on, for example, polyethers, polyesters and/or polycarbonates, and are well known. Elastic fibres of polyurethane can be constructed similarly to polyurethaneurea fibres. The essential difference is that diols are used for polymerization instead of amines. Yarns formed from previously identified fibres are combined with hard fibres such as polyamide or polyester or other fibres such as cotton or viscose and used to produce loop-formingly knitted fabrics which in turn are useful for textiles, including foundation garments, stockings and sportswear, examples being bathing costumes and swimming trunks. To produce loop-formingly knitted fabrics or textiles, the fibres pass through different operations and can be exposed to high temperatures of above 185°C or 100°C during heat setting or moulding. This thermal exposure can cause polyurethaneurea fibres to undergo an undesirable change of colour, which can compromise particularly the production of light-coloured textiles or those having high weight fractions (>10% by weight, based on the weight of the entire textile) of polyurethaneurea fibres. Furthermore, swimming pool water is for hygienic reasons frequently chlorinated to such an extent that the active chlorine content is usually between 0.5 and 3.5 ppm (parts per million) or even higher. When polyurethaneurea fibres are exposed to such an environment, this can lead to degradation or impairment of physical properties,

for example the tenacity, of the fibres and thereby to premature wear and tear on the part of the textiles.

A change in the colour of polyurethaneurea fibres in the course of textile manufacture due to thermal treatment, as in the course of a heat setting or moulding operation, is commercially unacceptable, since it makes it virtually impossible to produce especially light-coloured textiles on a consistent basis. Moreover, when the textiles to be produced contain high levels of polyurethaneurea fibres, hues cannot be correctly matched for example. By contrast, a certain degree of fibre degradation due to chlorine can be tolerated without the user of the fabrics produced from these fibres being aware of the effects of chlorine. Avoidance of colour change due to, for example, thermal treatment in the course of textile manufacture is accordingly necessary especially to produce textiles in a light-coloured hue and similarly to produce textiles containing a high level of polyurethaneurea fibres, above 10% by weight for example. At the same, the fibre material shall possess good resistance to chlorine-induced degradation.

To improve chlorinated water resistance of elastic polyurethaneurea yarns for swimwear applications, polyurethaneureas have frequently been produced from polyesters as a low molecular weight mono-, di- or poly-hydroxyl-functional polymer. However, aliphatic polyesters possess a high level of biological activity. This is why polyurethaneureas produced from this polymer have the disadvantage of being readily degraded by microbes and fungi. It has further been determined that the chlorinated water resistance of polyurethaneureas based on polyesters is unsatisfactory.

A multiplicity of additives in elastane fibres have been described to improved the chlorinated water resistance of elastic polyurethaneurea fibres.

US 6 406 788 describes the incorporation of zinc oxide in filaments of segmented polyurethaneureas for the purpose of achieving chlorine stabilization. Zinc oxide, however, has the serious disadvantage of leaching out of the filament during dyeing of the fabrics, especially under acidic conditions (pH 3 to 4). This greatly diminishes

the chlorinated water resistance of the fibre. Furthermore, the zinc-containing dyehouse wastewaters kill bacteria in biological water treatment plants used to treat the wastewaters. As a consequence, the performance of such water treatment plants may suffer appreciably.

JP 59-133 248 OPI document describes improved chlorinated water resistance achieved through incorporation of hydrotalcite in filaments of segmented polyurethaneureas. As well as stabilization being achieved without use of a heavy metal, it is stated that only small amounts of dispersed hydrotalcite leach out when dyeing under acidic conditions (pH 3 to 4), so preserving good stability to chlorinated water. What has been found to be disadvantageous, however, is that hydrotalcite tends to agglomerate in polar solvents such as dimethylacetamide or dimethylformamide and even in spinning solutions for polyurethaneurea fibres. Agglomerates in spinning solutions for polyurethaneurea fibres rapidly lead to clogging of spinneret dies, so that the spinning operation has to be frequently interrupted on account of frequently breaking fibres and/or pressure build-up at the spinneret dies. Spinning such PU compositions for a prolonged period with sufficient consistency is thus not possible by this process. Moreover, such filaments can lead to an undesirable change in colour in the course of further processing into a textile due to a heat setting or moulding operation.

EP-A-558 758 OPI document describes a polyurethaneurea composition which comprises a hydrotalcite containing water of crystallization and having a fatty acid adhered thereto. The disadvantage with this composition is that when filaments produced from the polyurethaneurea composition are further processed into a textile they can lead to an undesirable change in colour due to a heat setting or moulding operation, i.e. a thermal treatment.

EP-A-843 029 patent application describes a polyurethaneurea composition and polyurethaneurea elastic fibres which result specifically therefrom and which contain hydrotalcites and/or other basic metal-aluminium hydroxy compounds each coated with polyorganosiloxane or a mixture of polyorganosiloxane and polyorganohydro-siloxane. One disadvantage with this composition is that, when the polyurethaneurea

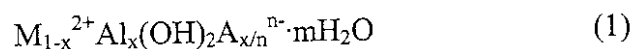
fibres described are produced in a continuous spinning operation over a prolonged period, disruptions in the spinning operation are possible and, after a few days of spinning, the thread can start to break as it is being wound up on the package. A further disadvantage with this composition is that, again, filaments produced from this polyurethaneurea composition can lead on further processing into a textile to an undesirable change in colour due to a heat setting or moulding operation, i.e. a thermal treatment.

EP 1 200 518-A1 OPI document describes a polyurethaneurea composition and polyurea fibres which result specifically therefrom and which contain hydrotalcite and a dialkyl sulphosuccinate additive which increases fibre strength. However, when filaments produced from this polyurethaneurea composition are further processed into a textile they can lead to an undesirable change in colour due to a heat setting or moulding operation, i.e. a thermal treatment.

The invention has for its object to provide a polyurethaneurea composition especially for polyurethaneurea fibres (also known as elastane fibres) which, compared with the prior art, is free of undesirable discoloration due to thermal exposure of the polyurethaneurea fibres of the kind which can occur during the heat setting or moulding in the process chain to produce the loop-formingly knitted fabrics or textiles, and possesses good resistance to chlorinated water.

We have found that this object is achieved by the invention when an effective amount of finely divided hydrotalcites coated with dialkyl sulphosuccinate is added to the polyurethaneurea fibres.

The invention accordingly provides polyurethaneurea fibres (elastane fibres) having reduced tendency to change colour during a thermal treatment and high resistance to chlorine and composed of not less than 85% of segmented polyurethaneurea, the polyurethaneurea fibres containing 0.30% to 10% by weight of finely divided hydrotalcite especially hydrotalcite of the general formula (1)



where

M^{2+} represents magnesium,

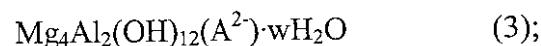
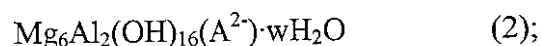
A^{n-} is an anion of valence number n selected from OH^- , CO_3^{2-} or silicate, especially CO_3^{2-} ,

$0 < x \leq 0.5$ and $0 < m < 1$,

characterized in that the hydrotalcites are coated with 1% to 15% by weight, based on the weight of the coated hydrotalcites, of a dialkyl sulphosuccinate.

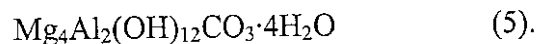
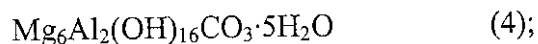
The amount of dialkyl sulphosuccinate coated hydrotalcite present in fine dissipation in the polyurethaneurea fibres is in the range from 0.3% by weight to 10% by weight, preferably in the range from 0.5% by weight to 8% by weight, more preferably in the range from 1.5% by weight to 7% by weight and most preferably in the range from 2% by weight to 6% by weight, based on the weight of the polyurethaneurea fibre. The amount of hydrotalcite can be present within the elastane fibres and/or on their surface.

The hydrotalcites are especially preferably hydrotalcites as shown for example in the formulae (2) and (3):



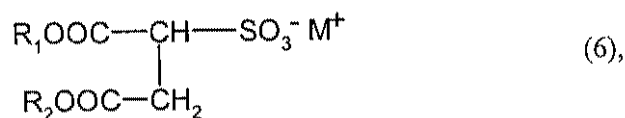
A^{2-} is as defined above in connection with the formula (1) and $1 \leq w \leq 15$.

Particularly preferred examples of hydrotalcites are those having the formulae (4) and (5):



The dialkyl sulphosuccinates described are used for coating the hydrotalcites at a level in the range from 1% to 15% by weight based on the weight of the coated hydrotalcite. Preference is given to using hydrotalcites coated with 1.5% to 12% by weight of dialkyl sulphosuccinate. Particular preference is given to using hydrotalcites coated with 2% to 8% by weight of dialkyl sulphosuccinate.

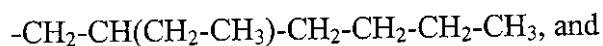
The dialkyl sulphosuccinates used are preferably dialkyl sulphosuccinates conforming to the general formula (6)



where

R_1 and R_2 are the same or different and independently represent an alkyl group having 5 to 18 carbon atoms and preferably an alkyl group having 8 carbon atoms,

R_1 and R_2 are more preferably the same and represent ethylhexyl radicals:



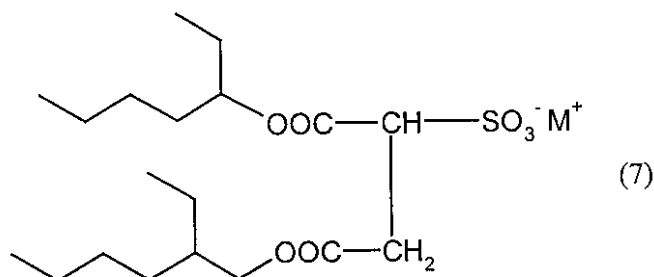
M^+ is Na^+ , K^+ or NH_4^+ , preferably Na^+ .

Dialkyl sulphosuccinates can be prepared in a conventional manner as described in the literature reference C.R. Carly, Ind. Eng. Chem., Vol. 31, page 45, 1939.

Specific preferred dialkyl sulphosuccinates are sodium diisobutyl sulphosuccinate, sodium bis(n-octyl) sulphosuccinate, sodium bis(2-ethylhexyl) sulphosuccinate,

sodium dihexyl sulphosuccinate, sodium diamyl sulphosuccinate and sodium dicyclohexyl sulphosuccinate.

Particular advantages result on using a dialkyl sulphosuccinate of the formula (7):



where M^+ represents Na^+ , K^+ or NH_4^+ , preferably Na^+ .

Sodium bis(2-ethylhexyl) sulphosuccinate is a most preferred dialkyl sulphosuccinate.

The dialkyl sulphosuccinates used to coat hydrotalcites can be used as single materials or as mixtures of plural dialkyl sulphosuccinates.

Coating of the hydrotalcites can be effected by spraying with and or admixing of the dialkyl sulphosuccinate conjointly or separately in any desired order preferably before and/or during a final grinding of the hydrotalcite. It is immaterial in this connection whether the dialkyl sulphosuccinate is mixed into moist filtercakes, pastes or slurries produced in the course of hydrotalcite production, prior to drying, or whether it is added to the dry material directly before the final grinding in a suitable manner, for example by spraying, or, in the case of steam jet drying, it is added to the steam directly before feeding into the jet mill. The dialkyl sulphosuccinate can if appropriate be converted into an emulsion before being added.

Production of the hydrotalcites as such is effected for example by processes known per se. Such processes are described for example in the EP 129 805-A1 OPI document.

Preferably, the dialkyl sulphosuccinate coated hydrotalcites are prepared from their starting compounds, for example from MgCO_3 , Al_2O_3 and water, in the presence of dialkyl sulphosuccinate and a solvent such as for example water or a C_1 - C_8 alcohol with subsequent drying by for example spray drying and if appropriate subsequent grinding by for example a bead mill. When dialkyl sulphosuccinate coated hydrotalcites are used as a fibre additive, it is preferable to use coated hydrotalcites having a number average diameter of not more than $5\ \mu\text{m}$, more preferably those having an average diameter of not more than $3\ \mu\text{m}$, even more preferably those having an average diameter of not more than $2\ \mu\text{m}$ and yet even more preferably those having an average diameter of not more than $1\ \mu\text{m}$.

The hydrotalcites coated with dialkyl sulphosuccinate can be added to the polyurethaneurea composition at any desired stage of polyurethaneurea fibre production. For example, the hydrotalcites coated with dialkyl sulphosuccinate can be added in the form of a solution or slurry to a solution or dispersion of other fibre additives and then be mixed, or sprayed, into the polymer solution upstream of the fibre-spinning spinneret dies. Of course, the hydrotalcites coated with dialkyl sulphosuccinate can also be added separately from the polymer-spinning solution as dry powders or as a slurry in a suitable medium. The hydrotalcites coated with dialkyl sulphosuccinate can in principle also be used if appropriate to produce polyurethaneurea fibres in accordance with the procedure described above as a mixture with uncoated hydrotalcites or with hydrotalcites coated with known coating agents (for example metal fatty acids or polyorganosiloxane or a mixture of polyorganosiloxane and polyorganohydrosiloxane) provided the above-described disadvantages of known coated hydrotalcites are tolerable in the mixture.

The additization of hydrotalcites coated with dialkyl sulphosuccinates in polyurethaneurea compositions is preferably effected in accordance with the procedure described in what follows. A 20% dispersion of hydrotalcites coated with dialkyl sulphosuccinates is produced by mixing in a suitable solvent, for example dimethylacetamide. The dispersion can if appropriate be ground by means of a bead mill, for example Fryma mill model MSZ 12, Fryma-Maschinenbau GmbH. The dispersion is admixed with a polyurethaneurea spinning solution such that a 12 to

16% level (% by weight) of hydrotalcites coated with dialkyl sulphosuccinates results in the resulting dispersion. This dispersion ensures that the hydrotalcites coated with dialkyl sulphosuccinate do not sediment and are in a fine state of subdivision after storage. The number average diameter of dialkyl sulphosuccinate coated hydrotalcites in this dispersion is preferably not more than 3 μm , more preferably not more than 2 μm and most preferably not more than 1 μm .

The polyurethaneurea fibres according to the invention may contain a multiplicity of various further additives for various purposes, for example delustrants, fillers, antioxidants, dyes, staining agents, stabilizers against heat, light, UV radiation and fumes.

Examples of antioxidants, stabilizers against heat, light or UV irradiation are stabilizers from the group of sterically hindered phenols, hindered amine light stabilizers, triazines, benzophenones and benzotriazoles. Examples of pigments and delustrants are titanium dioxide, zinc oxide and barium sulphate. Examples of dyes are acidic dyes, disperse dyes and pigments dyes and optical brighteners. The stabilizers mentioned can also be used in mixtures and contain an organic or inorganic coating agent. The additives mentioned should preferably be metered in such amounts that they do not exhibit any effects contrary to the hydrotalcites coated with dialkyl sulphosuccinates.

As mentioned at the beginning, hydrotalcites will agglomerate under certain circumstances in polar solvents such as for example dimethylacetamide, dimethylformamide or dimethyl sulphoxide which are customarily employed in the dry- or wet-spinning operation to produce fibres of polyurethaneurea. This is why spinning solutions comprising incorporated hydrotalcites may, during the spinning operation, give rise to problems due to clogging of spinneret dies, resulting in a strongly rising die pressure and/or breaking of freshly formed fibres before or in the course of winding onto a package. On incorporation of dialkyl sulphosuccinate coated hydrotalcites in polyurethaneurea spinning solution in accordance with the invention no agglomeration occurs in the spinning solution and the average particle size of the hydrotalcites coated with dialkyl sulphosuccinate remains essentially

unchanged. This promotes spinneret die service life and hence operating consistency and profitability in the dry or wet spinning of the invention's polyurethaneurea fibres.

The invention also provides a process for producing polyurethaneurea fibres comprising dissolving a long-chain synthetic polymer comprising not less than 85% of segmented polyurethane in an organic solvent, for example dimethylacetamide, dimethylformamide or dimethyl sulphoxide, at a fraction in the range from 20% to 50% by weight in relation to the polyurethaneurea composition and preferably at a fraction in the range from 25% to 45% by weight in relation to the polyurethaneurea composition and then spinning this solution through spinneret dies by the dry- or wet-spinning process to form filaments, characterized in that hydrotalcite coated with a dialkyl sulphosuccinate is added to the spinning solution in an amount in the range from 0.30% by weight to 10% by weight, preferably in the range from 0.5% by weight to 8% by weight, more preferably in the range from 1.5% by weight to 7% by weight and most preferably in the range from 2% by weight to 6% by weight, based on the weight of the polyurethaneurea fibre, and is distributed within the filaments and if appropriate additionally on the filament surface.

When less than 0.30% by weight of hydrotalcites coated with dialkyl sulphosuccinate is dispersed within the filament and also if appropriate additionally on the filament surface, efficacy against degradation of the polymer due to chlorine will under certain circumstances be less satisfactory.

The dispersion of significantly more than 10% by weight of hydrotalcites coated with dialkyl sulphosuccinate within the filament and also if appropriate additionally on the filament surface can lead to disadvantageous physical properties on the part of the fibres and therefore is less advisable.

The improved polyurethaneurea fibres of the invention consist of segmented polyurethanes, for example those which are based on polyethers, polyesters, polyetheresters, polycarbonates and the like. Such fibres can be produced by principally known processes, as for example by processes described in

WO 94/23100-A1 or WO 98/25986-A1. In addition, the polyurethaneurea fibres can consist of thermoplastic polyurethanes whose preparation is described for example in the OPI document EP 1 379 591-A1.

Segmented polyurethanes are prepared in principle in particular from a linear homo- or copolymer having a hydroxyl group at each end of the molecule and a molecular weight in the range from 600 to 4000, for example from the group consisting of polyesterdiols, polyetherdiols, polyester amide diols, polycarbonate diols, polyacrylate diols, polythioester diols, polythioether diols, polyhydrocarbon diols or a mixture or copolymers of compounds of this group. The segmented polyurethane is further based in particular on organic diisocyanates and chain extenders having plural active hydrogen atoms, such as for example di-polyols, di- and polyamines, hydroxylamines, hydrazines, polyhydrazides, polysemicarbazides, water or a mixture thereof.

Some of these polymers are more sensitive to chlorine-induced degradation than others. Accordingly, polyurethaneurea fibres composed of a polyether-based polyurethaneurea are significantly more sensitive than polyurethaneurea fibres composed of a polyester-based polyurethaneurea. This is why particular preference is given to polyurethaneurea fibres comprising polyether-based polyurethaneureas.

Hydrotalcites coated with dialkyl sulphosuccinate are additives which do not contain heavy metal and are generally recognized as safe by toxicologists and therefore are preferred. This can be utilized to ensure that the further processing of the polyurethaneurea fibres, as by dyeing for example, does not give rise to wastewaters which would impair or destroy the functioning of a biological water treatment plant.

If, in the course of the processing of the polyurethaneurea fibres into a textile article, discolorations occur due to an undesirable colour change on the part of the polyurethaneurea fibre, the hues of the textile article are impossible to match in dyeing operations for example. Such undesirable discolorations make it difficult if not impossible to produce textile articles in light-coloured hues in particular. When hydrotalcites coated with dialkyl sulphosuccinate are incorporated into

polyurethaneurea spinning solutions in accordance with the invention, then, as shown in Examples 1 and 2, the discoloration of the polyurethaneurea composition and of the polyurethaneurea fibres resulting therefrom can be prevented. The spinneret die service life and the associated operating consistency in the dry-spinning operation and the resistance to degradation of the polyurethaneurea fibres which is induced by chlorinated water remain at a high level.

The present invention further provides textile articles, especially loop-drawingly knitted, loop-formingly knitted or woven articles, produced using the polyurethaneurea fibres of the invention, preferably in admixture with synthetic hard fibres such as polyamide, polyester or polyacrylic fibres and/or with natural fibres such as wool, silk or cotton.

The invention will now be more particularly described by non-limiting examples in which all percentages are based on the total weight of fibre, unless otherwise stated.

Examples

The examples show the colour change or yellowing of polyurethaneurea compositions suitable for producing fibres and of the resulting polyurethaneurea fibres that contain hydrotalcite coated with various agents. The polyurethaneurea compositions have been produced on the basis of polyetherdiols and contain the hydrotalcites coated with various agents as an internal additive.

Examples 1 and 2 feature the production of polyurethaneurea spinning solutions from a polyetherdiol consisting of polytetrahydrofuran (PTHF) having an average molecular weight of 2000 g/mol. The diol was blocked with methylene bis(4-phenyl diisocyanate) (MDI) in a molar ratio of 1:1.65, diluted in dimethylacetamide and then chain extended with a mixture of ethylenediamine (EDA) and diethylamine (DEA) in dimethylacetamide. The molecular weight reported for the polyether is the number average molecular weight. The polymer content of the polyurethaneurea spinning solution produced is 30% by weight.

Example 1

Hydrotalcites coated with various coating agents were dispersed in 20% strength in dimethylacetamide solvent by means of an Ultra-Turrax and subsequently incorporated into the above-described polyurethaneurea spinning solution such that the level of coated hydrotalcite based on the polymer in the polyurethaneurea spinning solution is 10% by weight.

The polyurethaneurea spinning solution admixed with hydrotalcite coated according to Table 1 was knife coated to form a film. The solvent was evaporated in a circulating air drying cabinet at a temperature of 70°C over a period of 10 hours. The ready-produced film was 1 mm thick.

The films knife coated from the elastane solution are used to be able to more accurately test and assess the yellowing of the material for elastane fibres.

Yellowing was tested by leading the films through a stenter at a speed of 5 m/min and at a temperature of 195°C. This passage through a stenter corresponds to the processing step of hot air setting in the manufacture of textiles. The time taken for the films to pass through the stenter was 50 seconds.

The yellowing results are listed in Table 1. It is evident that only the film from the polyurethaneurea composition which contained hydrotalcite coated with sodium dioctyl sulphosuccinate shows no sign of yellowing. All the other films showed severe yellowing.

Table 1:

Sample	Stabilizer	Coating (% by weight based on stabilizer)	Yellowing
1-1-comp.	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \times 5 H_2O$	5% of stearic acid	severe
1-2-comp.	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \times 5 H_2O$	5% of Baysilone oil GPW 2233*	severe
1-3-comp.	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \times 5 H_2O$	none	severe
1-4	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \times 5 H_2O$	5% of sodium dioctyl sulphosuccinate	none

*manufacturer: GE-Bayer Silicones

Example 2

The polyurethaneurea spinning solution described above was admixed with the following additives via the following stock batches:

The first stock batch consisted of 55.3% by weight of dimethylacetamide (DMAC), 11.1% by weight of Cyanox® 1790 ((1,3,5-tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,5-dimethylbenzyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-(1H,3H,5H)-trione, from Cytec), 7.6% by weight of Aerosol OT® 100 (sodium bis(2-ethylhexyl) sulphosuccinate, from Cytec), 26.0% by weight of 30% strength spinning solution and 0.001% by weight of the dye Makrolex® Violet from Bayer AG. This stock batch was added to the spinning solution such that the level of Cyanox® 1790 in the ready-produced fibre was 1% by weight based on the solids content of the fibre polymer.

This spinning solution was admixed with a second stock batch consisting of 30.9% by weight of titanium dioxide type RKB 3 (from Kerr-McGee Pigments GmbH & Co. KG), 44.5% by weight of DMAC and 24.6% by weight of 30% strength spinning solution such that a titanium dioxide content of 0.20% by weight resulted in the ready-produced fibre, based on the polyurethane-urea polymer.

This polyurethaneurea spinning solution is then admixed with a third stock batch. This consisted of 5.5% by weight of Silwet® L 7607 (polyalkoxy-modified polydimethylsiloxane; viscosity: 50 mPas (at 25°C), molecular weight 1000 g/mol, from OSI Specialties), 5.5% by weight of magnesium stearate, 45.0% by weight of DMAC and 44.0% by weight of a 30% strength spinning solution and is added such that a magnesium stearate content of 0.27% by weight, based on the solids content of the polyurethane-urea polymer, resulted.

This spinning solution was admixed with a fourth stock batch consisting of 13.8% by weight of the coated hydrotalcites reported in Table 2, 55.2% by weight of dimethylacetamide and 31.0% by weight of 30% strength spinning solution such that 3.0% by weight of coated hydrotalcites reported in Table 2 resulted in the ready-produced elastane fibre, based on the polyurethane-urea polymer.

The ready-produced spinning solutions were dry spun through spinneret dies in a typical spinning apparatus to produce filaments having a linear density of 15 dtex, three individual filaments at a time being converged together to form coalescent filament yarns having a total linear density of 44 dtex. The spin finish, consisting of polydimethylsiloxane having a viscosity of 5 cSt/25°C, was applied via an applicator roll at add-on of 4.0% by weight on weight of fibre. The fibre was subsequently wound up at a speed of 900 m/min.

Yellowing was tested by machine knitting the filaments into a tube which was subsequently led through a stenter at a speed of 5 m/min and a temperature of 195°C. The time taken for the knit tubes to pass through the stenter was 50 seconds.

The yellowing results are listed in Table 2. It is evident that only the filament from the polyurethaneurea composition which contained hydrotalcite coated with sodium dioctyl sulphosuccinate shows no sign of yellowing. All the other filaments showed severe yellowing.

Table 2:

Sample	Stabilizer	Coating (% by weight based on stabilizer)	Yellowing
2-1-comp.	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \times 5 H_2O$	5% of stearic acid	yellowed
2-2-comp.	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \times 5 H_2O$	5% of Baysilone oil GPW 2233*	yellowed
2-3-comp.	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \times 5 H_2O$	none	yellowed
2-4	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \times 5 H_2O$	5% of sodium dioctyl sulphosuccinate	no discoloration

*manufacturer: GE-Bayer Silicones

The long service lives of the spinneret dies and the associated operating consistency in the dry-spinning operation was demonstrated in a 14 day spinning trial. During this period, 5.0% by weight of hydrotalcite coated with dialkyl sulphosuccinate based on the ready-produced elastane fibre were incorporated. There was no disruption of the spinning operation due to, for example, an agglomeration of the dialkyl sulphosuccinate coated hydrotalcite with the possible consequences of a build-up of pressure upstream of the filter in the spinneret die or of threadline snaps in the spinning operation. The resistance of the polyurethaneurea fibres thus produced to degradation induced by chlorinated water remained at a high level.

Claims

1. Polyurethaneurea fibre having reduced tendency to change colour during a thermal treatment and high resistance to chlorine and composed of not less than 85% of segmented polyurethaneurea, the polyurethaneurea fibre containing 0.30% to 10% by weight of finely divided hydrotalcite especially hydrotalcite of the general formula (1)



where

M^{2+} represents magnesium,

A^{n-} is an anion of valence number n selected from OH, CO_3^{2-} or silicate, especially CO_3^{2-} ,

$0 < x \leq 0.5$ and $0 < m < 1$,

characterized in that the hydrotalcites are coated with 1% to 15% by weight, based on the weight of the coated hydrotalcites, of a dialkyl sulphosuccinate.

2. Process for producing polyurethaneurea fibres and especially a polyurethaneurea fibre according to Claim 1 comprising dissolving a long-chain synthetic polymer comprising not less than 85% of segmented polyurethane in an organic solvent, for example dimethylacetamide, dimethylformamide or dimethyl sulphoxide, at a fraction in the range from 20% to 50% by weight in relation to the polyurethaneurea composition and then spinning this solution through spinneret dies by the dry- or wet-spinning process to form filaments, characterized in that hydrotalcite coated with a dialkyl sulphosuccinate is added to the spinning solution in an amount in the range from 0.30% by weight to 10% by weight, based on the weight of the polyurethaneurea fibre, and is distributed within the filaments and if appropriate additionally on the filament surface.

3. Textile articles, especially loop-drawingly knitted, loop-formingly knitted or woven articles, produced using the polyurethaneurea fibres according to Claim 1, in admixture or not in admixture with synthetic hard fibres such as polyamide, polyester or polyacrylic fibres and/or with natural fibres such as wool, silk or cotton.

A b s t r a c t

The invention relates to elastic fibres of polyurethaneurea, which are not discoloured by operating steps required to produce loop-formingly knitted fabrics or textiles, for example heat setting or moulding, and can be used in aqueous chlorinated environments, such as swimming pools for example, for swimwear, and to a process for their production. The polyurethaneurea fibres contain hydrotalcites coated with dialkyl sulphosuccinates.