

(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2004-277632

(P2004-277632A)

(43) 公開日 平成16年10月7日(2004.10.7)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08L 77/02	C08L 77/02	4J001
C08G 69/14	C08G 69/14	4J002
C08K 3/22	C08K 3/22	4L035
D01F 6/80	D01F 6/80 321A	
D01F 6/90	D01F 6/90 301	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)		

(21) 出願番号 特願2003-73354 (P2003-73354)
 (22) 出願日 平成15年3月18日 (2003.3.18)

(71) 出願人 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
 (72) 発明者 松見 大介
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内
 (72) 発明者 山本 浩房
 愛知県名古屋市西区堀越1丁目1番1号
 東レ株式会社愛知工場内
 Fターム(参考) 4J001 DA01 DB04 EA06 EB07 EB37
 EC07 EC08 EC13 EC46 EC48
 EE04E FA03 FB03 FC03
 4J002 CL011 DE136 FD016 FD096 GK01
 4L035 BB31 EE08 FF01 GG03 JJ05
 JJ15 LC02

(54) 【発明の名称】 二酸化チタンの分散性に優れたポリカブラミド樹脂組成物、および繊維、ならびにその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 二酸化チタンの分散が良好なポリカブラミド樹脂組成物、その繊維およびその製造方法を得ること。

【解決手段】 主としてカブラミド単位からなり、主鎖中にジカルボン酸単位とジアミン単位とを含む共重合ポリカブラミドを含有してなるポリカブラミド樹脂組成物であって、前記共重合ポリカブラミド100重量部に対して二酸化チタンを2重量部以上5重量部以下含み、かつ5 μm以上の二酸化チタン粗大粒子数がポリカブラミド樹脂組成物1gあたり400個以下であることを特徴とするポリカブラミド樹脂組成物とすること。さらに、前記共重合ポリカブラミド100重量部に対して、二酸化チタンを0.01重量部以上2重量部未満含み、かつ5 μm以上の二酸化チタン粗大粒子数がポリカブラミド樹脂組成物1

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

主としてカブラミド単位からなり、主鎖中にジカルボン酸単位とジアミン単位とを含む共重合ポリカブラミドを含有してなるポリカブラミド樹脂組成物であって、前記共重合ポリカブラミド 100 重量部に対して二酸化チタンを 2 重量部以上 5 重量部以下含み、かつ 5 μm 以上の二酸化チタン粗大粒子数がポリカブラミド樹脂組成物 1 g あたり 400 個以下であることを特徴とするポリカブラミド樹脂組成物。

【請求項 2】

主としてカブラミド単位からなり、主鎖中にジカルボン酸単位とジアミン単位とを含む共重合ポリカブラミドを含有してなるポリカブラミド樹脂組成物であって、前記共重合ポリカブラミド 100 重量部に対して、二酸化チタンを 0.01 重量部以上 2 重量部未満含み、かつ 5 μm 以上の二酸化チタン粗大粒子数がポリカブラミド樹脂組成物 1 g あたり 200 個以下であることを特徴とするポリカブラミド樹脂組成物。

【請求項 3】

カプロラクタム単位 100 mol に対して、ジカルボン酸単位 0.01 ~ 0.5 mol、かつジアミン単位 0.01 ~ 0.5 mol であることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載のポリカブラミド樹脂組成物。

【請求項 4】

ジカルボン酸単位がジアルキルテレフタル酸であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリカブラミド樹脂組成物。

【請求項 5】

ジアミン単位が、1 級アミンと 3 級アミンを同一分子内に有するジアミン単位であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリカブラミド樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のポリカブラミド樹脂組成物を用いてなる繊維。

【請求項 7】

ポリカブラミド樹脂組成物の重合前または途中のいずれかの段階で、原料あるいは反応系にジカルボン酸エステルを加えることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリカブラミド樹脂組成物の製造方法。

【請求項 8】

ポリカブラミド樹脂組成物の重合前または途中のいずれかの段階で、原料あるいは反応系にジカルボン酸エステルを加えることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリカブラミド樹脂組成物を用いてなる繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、二酸化チタンの分散が良好な高強度繊維用ポリカブラミド樹脂組成物、およびその製造方法に関する。さらには、熔融紡糸時のろ過圧力上昇や糸切れ回数等の製糸操作性を改善することが可能な、前記高強度繊維用ポリカブラミド樹脂組成物を用いてなる繊維、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリアミドはポリエステルとともに衣料用、産業用等の繊維用途あるいは樹脂成形用途として幅広く利用されている。ポリアミドのうち特にポリカブラミドは品質面、コスト面で有利であり汎用ポリアミドとして生産量の大きなウエイトを占めている。またポリカブラミドを衣料用繊維などとして使用する場合、艶消し剤として二酸化チタンを添加することが広く行われている。

【0003】

しかしながらポリマ中の二酸化チタンの分散性が悪いと、紡糸時等における糸切れや紡糸機内でのろ過圧力上昇などの重大なトラブルを引き起こす問題があり、これらを解決する

10

20

30

40

50

ために、例えば特許文献 1 に開示されたように、分級操作により二酸化チタンの粒径を限定する方法が提案されている。

【 0 0 0 4 】

一方、ポリカプラミド繊維の強度を上げるために、特許文献 2 で開示されたように、ポリマ中のアミノ末端基量よりカルボキシル末端基量を過剰になるようジカルボン酸を微量共重合させる方法が提案されている。しかし衣料用途ではアミノ末端基を酸性染料の染色座として一般的に利用しており、上記方法では染色性が悪化する問題があり、これを補うために例えば特許文献 3 では重縮合反応に関与せず染色座として機能するアミノ基を有する特殊なジアミンを共重合させる方法が開示されている。

【 0 0 0 5 】

この方法では染色性の改善された高強度ポリカプラミド繊維を得ることが可能であるが、つや消し剤として二酸化チタンを添加した場合に、共重合成分を使用しない場合と異なり分級操作等を行った場合でも二酸化チタンが共重合ポリカプラミド樹脂中で二次凝集を起こし、結果として紡糸時の過圧力上昇や糸切れが増大して操業性に悪影響を及ぼしたり、繊維強度が改善されない等の問題があった。

【 0 0 0 6 】

【 特 許 文 献 1 】

特開平 1 0 - 2 6 5 6 6 4 号公報 ([0 0 1 3] ~ [0 0 1 6] 段落)

【 特 許 文 献 2 】

米国特許第 3 3 8 6 9 6 7 号公報 (第 1 欄 6 5 行目 ~ 第 2 欄 2 行目、第 2 欄 5 0 行目 ~ 5 9 行目)

【 特 許 文 献 3 】

特開 2 0 0 1 - 2 0 0 0 5 6 号公報 ([0 0 0 9] ~ [0 0 1 1] 段落)

【 0 0 0 7 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

そこで本発明では上記技術をさらに改良し、二酸化チタンの分散が良好な高強度繊維用ポリカプラミド樹脂組成物、およびそれを用いてなる繊維、ならびにその製造方法を得ることを課題とする。

【 0 0 0 8 】

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

本発明者らは高強度繊維の原料となるジカルボン酸単位とジアミン単位をポリカプラミドと共重合させる系において二酸化チタンの分散を向上させるために鋭意検討をした結果、上記課題を解決できる方法を見いだした。

【 0 0 0 9 】

すなわち本発明は、主としてカプラミド単位からなり、主鎖中にジカルボン酸単位とジアミン単位とを含む共重合ポリカプラミドを含有してなるポリカプラミド樹脂組成物であって、前記共重合ポリカプラミド 1 0 0 重量部に対して二酸化チタンを 2 重量部以上 5 重量部以下含み、かつ 5 μm 以上の二酸化チタン粗大粒子数がポリカプラミド樹脂組成物 1 g あたり 4 0 0 個以下であることを特徴とするポリカプラミド樹脂組成物およびそれからなる繊維である。また、主としてカプラミド単位からなり、主鎖中にジカルボン酸単位とジアミン単位とを含む共重合ポリカプラミドを含有してなるポリカプラミド樹脂組成物であって、前記共重合ポリカプラミド 1 0 0 重量部に対して、二酸化チタンを 0 . 0 1 重量部以上 2 重量部未満含み、かつ 5 μm 以上の二酸化チタン粗大粒子数がポリカプラミド樹脂組成物 1 g あたり 2 0 0 個以下であることを特徴とするポリカプラミド樹脂組成物およびそれからなる繊維である。

【 0 0 1 0 】

さらにはそのポリカプラミド樹脂組成物およびその繊維を製造する工程において、ポリカプラミド樹脂組成物の重合前または途中のいずれかの段階で、原料あるいは反応系にジカルボン酸エステルを加えることを特徴とするポリカプラミド樹脂組成物あるいは繊維の製造方法である。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 1 】

【 発明の実施の形態 】

以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明では主としてカブラミド単位からなり、主鎖中にジカルボン酸単位とジアミン単位とを含む共重合ポリカブラミドであることが必須である。ここで言う主としてとは、カブラミド単位として90モル%以上であることを言い、さらに好ましくは95モル%以上であることが好ましい。本発明で規定する主鎖中に含むジカルボン酸単位とは、ポリアミド66で代表されるジアミンとジカルボン酸の重縮合により得られるポリアミド、いわゆるAB型ポリアミドを形成可能であるモノマーのうちジカルボン酸由来の構造を有するモノマーを指し、例としてはグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸のような脂肪族ジカルボン酸、およびその金属塩、ならびにそのエステル、1,4-シクロヘキサジカルボン酸のような脂環式ジカルボン酸、およびその金属塩、ならびにそのエステル、テレフタル酸、イソフタル酸、キシリレンジカルボン酸のような芳香族ジカルボン酸、およびその金属塩、ならびにそのエステル等が挙げられるが、本発明の目的とする、二酸化チタンの凝集抑制という観点からは、特にテレフタル酸エステル、アジピン酸エステルおよびセバシン酸エステルが好ましく、その中でも特にテレフタル酸エステルが好ましい。テレフタル酸エステルとは、ジメチルフタル酸、ジエチルテレフタル酸、ジプロピルテレフタル酸、ジブチルテレフタル酸、ジペンチルテレフタル酸、ジヘキシルテレフタル酸のようなジアルキルテレフタル酸、ジフェニルテレフタル酸のようなジアリールテレフタル酸が例示されるが、この中でも特にジメチルフタル酸、ジエチルテレフタル酸が好適に用いられる。

【 0 0 1 2 】

本発明で規定する主鎖中に含むジアミン単位とは、前記AB型ポリアミドを形成可能であるモノマーのうちジアミン由来の構造を有するモノマーを指し、例としては、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、パラフェニレンジアミン、オルトキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン等の芳香族ジアミン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン等の脂環族ジアミン等が挙げられるが、重合度調節と染色性を両立させる観点から1級アミンと3級アミンを同一分子内に有するジアミンが好ましく、このようなジアミンとしては3-ジエチルアミノプロピルアミン、3-ジメチルアミノプロピルアミン、3-ジブチルアミノプロピルアミン、2-ジエチルアミノエチルアミン、2-ジメチルアミノエチルアミンなどのN,N'-ジアルキルアミノアルキルアミン等が挙げられる。カプロラクタム単位に対するジカルボン酸単位およびジアミン単位の割合は、それぞれ0.01~1mol%であることが好ましく、0.01~0.5mol%であることがさらに好ましい。この範囲より多い場合はポリカブラミドとしての特性が失われ、少ない場合は得られる繊維の強度が改善されない。

【 0 0 1 3 】

本発明で用いる二酸化チタンの種類に特に制限はなく、また二酸化チタンの分級、ろ過、粉碎などの操作を行うことに何ら問題はないが、共重合ポリカブラミド100重量部に対する添加量は0.01~5重量部とすることが必要である。この範囲より添加率が少ない場合、つや消し効果がほとんど発現されず、この範囲より添加率が多い場合、粗大粒子の抑制が困難となる。二酸化チタンは必要とされるつや消し効果により添加率を調整することが広く行われており、共重合ポリカブラミド100重量部に対する添加量が2重量部以上5重量部以下の場合には主としてマスターチップとして他品種チップに少量混合使用され、0.01重量部以上2重量部未満の場合には主としてチップブレンドなどを行わず直接紡糸に使用されるか、ベースチップとして他品種チップに大量混合使用される。本発明では前者の場合5μm以上の粗大粒子数がポリカブラミド樹脂組成物1gあたり400個以下、後者の場合200個以下であることが必須である。この範囲より粗大粒子数が多い場合、紡糸時の濾圧上昇が大きく、糸切れが起こるなど製糸操業性悪化の原因となる。粗大粒子数の測定は、ポリカブラミド樹脂組成物5mgを再溶解して厚さ10μm程度の薄片状

となし、光学顕微鏡で5 μm以上の大きさの二酸化チタン粒子を数える操作を10回繰り返すことにより行った。

【0014】

上記のポリカブラミド樹脂組成物を製造する方法としては、ポリカブラミド樹脂の重合前または途中の段階で原料あるいは反応系にジカルボン酸成分としてジカルボン酸エステルを加えることが挙げられる。重合プロセスに制限はなく、連続式および回分式のいずれの方法でもよい。用いるジカルボン酸エステルのエステル部位の構造に特に制限はないが、ジカルボン酸の両末端がエステル化されている必要がある。さらに、必要に応じ本発明の目的を阻害しない範囲内で、公知の分散剤、粘度安定剤、耐光剤、耐熱剤、制電剤、分散剤、重合触媒などが添加されてもよい。

10

【0015】

本発明のポリカブラミド樹脂組成物を用いてなる繊維に特に制限は無く、モノフィラメント、マルチフィラメントおよびステープルのいずれの形態でもかまわない。このような繊維は通常のポリカブラミド繊維の熔融紡糸方法を利用して得ることができ、本発明のポリカブラミド樹脂組成物は重合後の熔融状態で供給しても、一旦ペレタイズした状態で紡糸機のメルトーに供給しても差し支えないが、重合平衡によりポリカブラミド樹脂組成物中に残存する低重合物等を除去するため、好適には後者が選択される。

【0016】

【実施例】

以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の物性は以下のように測定した。

20

【0017】

[原料調整時の二酸化チタン分散度]

重合原料をよく混合した後、100mlのメスシリンダーに50ml入れ、45℃に保ち4時間静置した。静置後、液面から20mmまでをスポイトで分取し、重量法により分取した調整液中の二酸化チタン含有率を測定し、下記計算式により分散度(%)を算出した。

分散度(%) = (静置後の二酸化チタン含有率) / (調整時の二酸化チタン含有率) × 100。

【0018】

30

[ペレット中の凝集二酸化チタン数]

得られたペレットのサンプル5mgを再熔融して厚さ10 μmの薄片状となし、光学顕微鏡(ニコン社製FX-21、倍率100倍)で5 μm以上の大きさの二酸化チタン粒子を数える操作を10回繰り返した。

【0019】

[ろ過圧力上昇速度]

得られたペレットを270℃で熔融し、5 μmフィルターで1.3 g/cm²・minの速度で2時間ろ過した。このときの単位時間あたりのろ過圧力の上昇速度をろ過圧力上昇速度とした。

【0020】

40

(実施例1)

ε-カプロラクタム水溶液(15%含水)25kg、ジメチルテレフタル酸73.0g(カプロラクタム単位100molに対して0.2mol)、3-ジエチルアミノプロピルアミン24.3g(カプロラクタム単位100molに対して0.1mol)および二酸化チタン(富士チタン社製TA-500、粒径0.4 μm)70g(ポリカブラミド樹脂組成物100重量部に対して0.33重量部)をステンレス製バケツで1時間攪拌した。得られた重合原料の二酸化チタン分散度を表1に示した。この重合原料を80リットルのステンレス製オートクレーブに投入し、缶内の酸素を窒素により置換後密閉し、缶内の温度が255℃になるまで内圧が1.5MPaを越えないよう保持し、攪拌しながら加熱昇温を行い重合反応を進めた。内温255℃到達後、60分間で缶内圧を徐々に大気圧まで

50

放圧し、その後窒素を90分間流通(5リットル/分)しながら引き続き重合を完結した。重合完結後、缶内の液相重合ポリマーをストランド状に押し出し、冷却、ペレタイズ化した。得られたペレットを低分子量成分を除去するために95の熱水により16時間処理し、さらに120の減圧乾燥機を用いて14時間乾燥した。得られたポリカプラミド樹脂組成物の濾圧上昇速度およびペレット中の凝集に酸化チタン数を表1に示した。得られたポリカプラミド樹脂組成物を溶融紡糸し、44デシテックス13フィラメントの繊維を得た。得られた繊維の強度および伸度、さらに紡糸時の糸切れ回数を表1に示した。

【0021】

(比較例1)

原料としてε-カプロラクタム水溶液(15%含水)25kg、テレフタル酸62.4g(カプロラクタム単位100molに対して0.2mol)、3-ジエチルアミノプロピルアミン20g(カプロラクタム単位100molに対して0.1mol)および二酸化チタン70g(ポリカプラミド樹脂組成物100重量部に対して0.33重量部)を投入し、以下実施例1と同様の操作を行い、結果を表2に示した。

【0022】

(比較例2)

原料としてε-カプロラクタム水溶液(15%含水)25kg、二酸化チタン70g(ポリカプラミド樹脂組成物100重量部に対して0.33重量部)を投入し、以下実施例1と同様の操作を行い、結果を表2に示した。

【0023】

(実施例2)

原料としてε-カプロラクタム水溶液25kg、ジメチルテレフタル酸73.0g(カプロラクタム単位100molに対して0.2mol)、3-ジエチルアミノプロピルアミン24.3g(カプロラクタム単位100molに対して0.1mol)および二酸化チタン1kg(ポリカプラミド樹脂組成物100重量部に対して4.7重量部)を投入し、以下実施例1と同様の操作を行い、結果を表1に示した。

【0024】

(比較例3)

原料としてε-カプロラクタム水溶液25kg、テレフタル酸62.4g(カプロラクタム単位100molに対して0.2mol)、3-ジエチルアミノプロピルアミン24.3g(カプロラクタム単位100molに対して0.1mol)および二酸化チタン1kg(ポリカプラミド樹脂組成物100重量部に対して4.7重量部)を投入し、以下実施例1と同様の操作を行い、結果を表2に示した。

【0025】

(比較例4)

原料としてε-カプロラクタム水溶液(15%含水)25kg、二酸化チタン1kg(ポリカプラミド樹脂組成物100重量部に対して4.7重量部)を投入し、以下実施例1と同様の操作を行い、結果を表2に示した。

【0026】

(実施例3)

原料としてε-カプロラクタム水溶液25kg、ジメチルテレフタル酸73.0g(カプロラクタム単位100molに対して0.2mol)、3-ジエチルアミノプロピルアミン24.3g(カプロラクタム単位100molに対して0.1mol)および二酸化チタン4.2g(ポリカプラミド樹脂組成物100重量部に対して0.02重量部)を投入し、以下実施例1と同様の操作を行い、結果を表1に示した。

【0027】

(比較例5)

原料としてε-カプロラクタム水溶液25kg、テレフタル酸62.4g(カプロラクタム単位100molに対して0.2mol)、3-ジエチルアミノプロピルアミン24.3g(カプロラクタム単位100molに対して0.1mol)および二酸化チタン4.2g(ポリカプラミド樹脂組成物100重量部に対して0.02重量部)を投入し、以下実施例1と同様の操作を行い、結果を表1に示した。

2 g (ポリカブラミド樹脂組成物 100 重量部に対して 0.02 重量部) を投入し、以下実施例 1 と同様の操作を行い、結果を表 2 に示した。

【0028】

(比較例 6)

原料として ϵ -カプロラクタム水溶液 (15% 含水) 25 kg、二酸化チタン 4.2 g (ポリアミド樹脂組成物 100 重量部に対して 0.02 重量部) を投入し、以下実施例 1 と同様の操作を行い、結果を表 2 に示した。

【0029】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
ジカルボン酸単位	ジメチルテレフタル酸	ジメチルテレフタル酸	ジメチルテレフタル酸
ラクタム単位 100mol に対するジカルボン酸単位のモル数 (mol)	0.2	0.2	0.2
ジアミン単位	3-ジエチルアミノプロピルアミン	3-ジエチルアミノプロピルアミン	3-ジエチルアミノプロピルアミン
ジアミン単位 100mol に対するジカルボン酸単位のモル数 (mol)	0.1	0.1	0.1
ポリカブラミド樹脂組成物 100 重量部に対する二酸化チタンの割合 (重量部)	0.33	4.7	0.02
原料調整時の二酸化チタン分散度 (%)	94	93	96
濾圧上昇速度 (MPa/hr)	0.3	0.5	0.3
ペレット中の二酸化チタン粗大粒子数 (個/g)	10	80	20
繊維強度 (cN/dtex)	4.7	4.4	4.7
繊維伸度 (%)	56.4	55.7	60.7
糸切れ回数 (回/t)	0.1	0.2	0.1

10

20

30

40

【0030】

【表 2】

表2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ジカルボン酸単位	テレフタル酸	なし	テレフタル酸	なし	テレフタル酸	なし
ラクタム単位100molに対するジカルボン酸単位のモル数 (mol)	0.2	0	0.2	0	0.2	0
ジアミン単位	3-ジエチルアミノプロピルアミン	なし	3-ジエチルアミノプロピルアミン	なし	3-ジエチルアミノプロピルアミン	なし
ジアミン単位100molに対するジカルボン酸単位のモル数 (mol)	0.1	0	0.1	0	0.1	0
ポリカプラミド樹脂組成物100重量部に対する二酸化チタンの割合 (重量部)	0.33	0.33	4.7	4.7	0.02	0.02
原料調整時の二酸化チタン分散度 (%)	20	95	22	94	20	96
濾圧上昇速度 (MPa/hr)	2.0	0.3	2.5	0.2	1.8	0.3
ペレット中の二酸化チタン粗大粒子数 (個/g)	1000	10	3000	100	400	20
繊維強度 (cN/dtex)	4.0	4.2	3.8	4.1	4.3	4.1
繊維伸度 (%)	57.0	59.8	54.4	59.8	58.0	60.0
糸切れ回数 (回/t)	2.0	0.2	5.0	0.2	1.8	0.1

10

20

30

40

50

実施例 1 ~ 3 では、ジカルボン酸成分としてジメチルテレフタル酸を添加した。二酸化チタン分散性が良好なポリマと、糸切れ回数が少なく糸強度が改善された繊維が得られた。比較例 1、3 および 5 では、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸を用いた結果、実施例に比べてポリマ中の二酸化チタン分散性が劣り、糸切れ回数が多かった。比較例 2、4 および 6 は共重合成分を添加しなかった結果、実施例に比べて糸強度が劣る結果であった。

【 0 0 3 2 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明によれば、二酸化チタン粗大粒子が少なく分散性に優れたポリカプラミド樹脂組成物を得ることができ、熔融紡糸時のろ過圧力上昇や糸切れ回数といった製糸操業性を改善し、かつ強度の高い繊維を提供することが可能である。