

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 27 日(27.12.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/176648 A1

- (51) 国際特許分類:
D01F 6/94 (2006.01) *D02G 3/02* (2006.01)
A41D 7/00 (2006.01) *D04B 21/18* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/064957
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 12 日(12.06.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-139040 2011 年 6 月 23 日(23.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ・オペロンテックス株式会社 (TORAY OPELONTEX CO., Ltd.) [JP/JP]; 〒1030023 東京都中央区日本橋本町 1 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 克哉 (SUZUKI, Katsuya). 田中 利宏 (TANAKA, Toshihiro).
- (74) 代理人: 岩見 知典 (IWAMI, Tomonori); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 株式会社東レ知的財産センター Shiga (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYURETHANE YARN, AS WELL AS FABRIC AND SWIMWEAR USING SAME

(54) 発明の名称: ポリウレタン糸ならびにそれを用いた布帛および水着

(57) Abstract: In order to provide a polyurethane yarn having exceptional performance in terms of resistance to chlorine embrittlement essentially without the use of zinc, which is a heavy metal, and having advantageous application particularly in swimwear; as well as a fabric and article of swimwear using the polyurethane yarn, the present invention is a polyurethane yarn characterized in containing a partially hindered phenol compound having at least one partially hindered hydroxyphenyl group and a molecular weight of 300 or more, and a synthetic carbonate comprising one metal selected from the group consisting of alkali metals and alkaline-earth metals. The polyurethane yarn and other fibers are combined to yield a fabric and article of swimwear.

(57) 要約: 重金属である亜鉛を実質的に含まずとも優れた耐塩素脆化性能を有し、特に水着用途に好適に使用されるポリウレタン糸ならびにそれを用いた布帛・水着を提供するために、片ヒンダードのヒドロキシフェニル基を少なくとも 1 個有する分子量が 300 以上である片ヒンダードフェノール化合物、ならびに、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の群から選択される 1 種の金属からなる合成炭酸塩、を含有することを特徴とするポリウレタン糸とし、これとその他の繊維とを混用して布帛、水着とする。



WO 2012/176648 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリウレタン糸ならびにそれを用いた布帛および水着

技術分野

[0001] 本発明は、ポリウレタン糸ならびにそれを用いた布帛および水着に関するものである。さらに詳しくは、実質的に重金属類を含有しなくても、水泳プール中のような塩素水環境における塩素耐久性を向上することができる、主に競泳用水着として有用なポリウレタン糸とそれを用いた布帛、水着に関する。

背景技術

[0002] ポリウレタン糸とその他の繊維とを交編・交織し染色した布帛を用いた水着は、プール中で活性塩素濃度0.5～3ppmの塩素水に繰り返し暴露されると、ポリウレタン糸の弾性機能が著しく損なわれ、糸切れを生じることが知られている。

[0003] ポリウレタン糸の耐塩素性を改善するためには、脂肪族ポリエステルジオールを原料に用いたポリエステル系ポリウレタン糸が好ましいが、それでも耐塩素性は不十分であった。しかも、脂肪族ポリエステルは生物活性が高いため、ポリエステル系ポリウレタン糸は黴に侵され易いという欠点があり、使用中または保管中に水着の弾性機能が低下し、糸切れが生じ易いという問題点がある。

[0004] 一方、生物活性が極めて少ないポリエーテルジオールを原料に用いたポリエーテル系ポリウレタン糸は黴による脆化のおそれは少ないが、耐塩素性がポリエステル系ポリウレタン糸よりも劣るという問題点がある。

[0005] ポリエーテル系ポリウレタン糸の耐塩素性を改善するために、各種の添加剤、すなわち無機系塩素劣化防止剤が提案されている。例えば、亜鉛を含有する無機系塩素劣化防止剤として、酸化亜鉛（特許文献1参照）、酸化マグネシウムと酸化亜鉛の固溶体（特許文献2参照）、酸化亜鉛の結晶にアルミ

ニウムが固溶した酸化亜鉛系固溶体（特許文献3参照）、亜鉛とアルミニウムの複合酸化物（特許文献4参照）が開示されている。しかしながら、これらの無機系塩素劣化防止剤については、染色工程や水着製品としたときの着用時、さらには廃棄した際に重金属である亜鉛が流出、蓄積し、環境に悪影響を与える懸念がある。

[0006] また、亜鉛を含まない無機系塩素劣化防止剤としては酸化マグネシウムや酸化アルミニウム等（特許文献5参照）、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ハイドロタルサイト等（特許文献6、7参照）、フンタイト及びハイドロマグネサイトの鉱物混合物（特許文献8参照）が開示されている。しかし、これらについては亜鉛を含有する無機系塩素劣化防止剤に比べて耐塩素水性という面では性能が劣るものであった。

[0007] さらに、合成炭酸塩の炭酸カルシウムや炭酸マグネシウム等を含有させたポリウレタン系も開示されている（特許文献9参照）。しかしながら、このようなポリウレタン系はホットメルト接着性を高めることを目的とするものであって、耐塩素水性という点では性能が劣るものであった。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特公昭60-43444号公報
特許文献2：特許第3228351号公報
特許文献3：特開2002-121537公報
特許文献4：特開平10-292225号公報
特許文献5：特公昭61-35283号公報
特許文献6：特開昭59-133248号公報
特許文献7：特許第2887402号公報
特許文献8：特表平10-508916号公報
特許文献9：特開2009-7681号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の課題は、亜鉛等の重金属類を含有しなくても優れた耐塩素水性を発現することが可能なポリウレタン系ならびにそれを用いた布帛、水着を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 前記の課題を解決するための本発明は、以下のいずれかの手段を採用する。

(1) 片ヒンダードのヒドロキシフェニル基を少なくとも1個有する分子量が300以上である片ヒンダードフェノール化合物、ならびに、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の群から選択される1種の金属からなる合成炭酸塩、を含有することを特徴とするポリウレタン系。

(2) 前記片ヒンダードフェノール化合物を0.15～4重量%含有し、前記アルカリ金属およびアルカリ土類金属の群から選択される1種の金属からなる合成炭酸塩を0.5～10重量%含有することを特徴とする、前記(1)に記載のポリウレタン系。

(3) 前記片ヒンダードフェノール化合物が、片ヒンダードのヒドロキシフェニル基を少なくとも2つ含み、かつ、ビスエステルおよびアルキリデンから選択される骨格を有する化合物であることを特徴とする、前記(1)または(2)に記載のポリウレタン系。

(4) 前記片ヒンダードフェノール化合物が、エチレン-1,2-ビス(3,3-ビス[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]ブチレートであることを特徴とする、前記(1)～(3)のいずれかに記載のポリウレタン系。

(5) 前記合成炭酸塩が炭酸カルシウムまたは炭酸マグネシウムであることを特徴とする、前記(1)～(4)のいずれかに記載のポリウレタン系。

(6) 前記(1)～(5)のいずれかに記載のポリウレタン系とその他の繊維とを混用してなることを特徴とする布帛

(7) 前記その他の繊維がポリアミド系繊維および／またはポリエステル

系繊維であることを特徴とする、前記（６）に記載の布帛。

（８） 前記（６）または（７）に記載の布帛が用いられてなる水着。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、片ヒンダードのヒドロキシフェニル基を少なくとも１個有する分子量が３００以上である片ヒンダードフェノール化合物、ならびに、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の群から選択される１種の金属からなる合成炭酸塩を含有するので、環境に悪影響を与え得る重金属類を含まなくても、スイミングプール等の塩素水による劣化が少なく、耐久性に優れたポリウレタン系や、布帛・水着を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下本発明について、さらに詳細に述べる。

[0013] 本発明のポリウレタン系は、基本的にポリウレタン等により構成されるが、まず該ポリウレタンについて述べる。

[0014] 本発明に使用されるポリウレタンは、ポリマージオールおよびジイソシアネートを出発物質とするものであれば任意のものでよく、特に限定されるものではない。また、その合成法も特に限定されるものではない。すなわち、例えば、ポリマージオールとジイソシアネートと低分子量ジアミンからとなるポリウレタンウレアであってもよく、また、ポリマージオールとジイソシアネートと低分子量ジオールとからなるポリウレタンウレタンであってもよい。また、鎖伸長剤として水酸基とアミノ基を分子内に有する化合物を使用したポリウレタンウレアであってもよい。本発明の効果を妨げない範囲で３官能性以上の多官能性のグリコールやイソシアネート等が使用されることも好ましい。

[0015] ポリマージオールはポリエーテル系、ポリエステル系ジオール、ポリカーボネートジオール等が好ましい。そして、特に柔軟性、伸度を糸に付与する観点からポリエーテル系ジオールが使用されることが好ましい。

[0016] ポリエーテル系ジオールとしては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールの誘導体、ポリプロピレング

リコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（以下、PTMGと略す）、テトラヒドロフラン（THF）および3-メチルテトラヒドロフランの共重合体である変性PTMG、THFおよび2,3-ジメチルTHFの共重合体である変性PTMG、特許第2615131号公報などに開示される側鎖を両側に有するポリオール、THFとエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドが不規則に配列したランダム共重合体等が好ましく使用される。これらポリエーテル系ジオールを1種または2種以上混合もしくは共重合して使用してもよい。

[0017] また、ポリウレタン弾性系として耐摩耗性や耐光性を得る観点からは、ブチレンアジペート、ポリカプロラクトンジオール、特開昭61-26612号公報などに開示されている側鎖を有するポリエステルポリオールなどのポリエステル系ジオールや、特公平2-289516号公報などに開示されているポリカーボネートジオール等が好ましく使用される。

[0018] また、こうしたポリマージオールは単独で使用してもよいし、2種以上混合もしくは共重合して使用してもよい。

[0019] ポリマージオールの分子量は、糸にした際の伸度、強度、耐熱性などを得る観点から、数平均分子量が1000以上8000以下のものが好ましく、1500以上6000以下がより好ましい。この範囲の分子量のポリオールが使用されることにより、伸度、強度、弾性回復力、耐熱性に優れた弾性糸を容易に得ることができる。

[0020] 次に、ジイソシアネートとしては、ジフェニルメタンジイソシアネート（以下、MDIと略す）、トリレンジイソシアネート、1,4-ジイソシアネートベンゼン、キシリレンジイソシアネート、2,6-ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネートが、特に耐熱性や強度の高いポリウレタンを合成するのに好適である。さらに脂環族ジイソシアネートとして、例えば、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン2,4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサン2,6-ジイソシアネート、シクロヘキサン1,4-ジイソシ

アネート、ヘキサヒドロキシリレンジイソシアネート、ヘキサヒドロトリレンジイソシアネート、オクタヒドロ1, 5-ナフタレンジイソシアネートなどが好ましい。脂肪族ジイソシアネートは、特にポリウレタン弾性糸の黄変を抑制する際に有効に使用できる。そして、これらのジイソシアネートは単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0021] 次にポリウレタンを合成するにあって用いられる鎖伸長剤は、低分子量ジアミンおよび低分子量ジオールのうちの少なくとも1種を使用するのが好ましい。なお、エタノールアミンのような水酸基とアミノ基を分子中に有するものであってもよい。

[0022] 好ましい低分子量ジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p, p'-メチレンジアニリン、1, 3-シクロヘキシルジアミン、ヘキサヒドロメタフェニレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ビス(4-アミノフェニル)フォスフィンオキサイドなどが挙げられる。これらの中から1種または2種以上が使用されることが好ましい。特に好ましくはエチレンジアミンである。エチレンジアミンを用いることにより伸度および弾性回復性、さらに耐熱性に優れた糸を容易に得ることができる。これらの鎖伸長剤に架橋構造を形成することのできるトリアミン化合物、例えば、ジエチレントリアミン等を効果が失わない程度に加えてもよい。

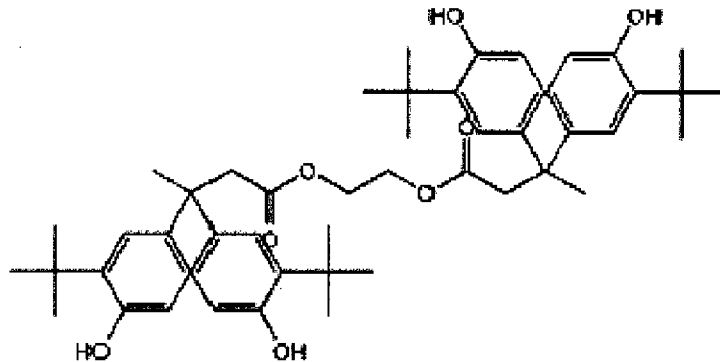
[0023] また、低分子量ジオールとしては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、ビスヒドロキシエチレンテレフタレート、1-メチル-1, 2-エタンジオールなどが代表的なものである。これらの中から1種または2種以上が使用されることが好ましい。特に好ましくはエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオールである。これらを用いると、ジオール伸長のポリウレタンとしては耐熱性がより高くなり、また、より強度の高い糸を得ることができるのである。

- [0024] また、本発明においてポリウレタンの分子量は、耐久性や強度の高い繊維を得る観点から、数平均分子量として30000以上150000以下の範囲であることが好ましい。なお、分子量はGPCで測定し、ポリスチレンにより換算する。
- [0025] ポリウレタンには、末端封鎖剤が1種または2種以上混合使用されることも好ましい。末端封鎖剤としては、ジメチルアミン、ジイソプロピルアミン、エチルメチルアミン、ジエチルアミン、メチルプロピルアミン、イソプロピルメチルアミン、ジイソプロピルアミン、ブチルメチルアミン、イソブチルメチルアミン、イソペンチルメチルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミンなどのモノアミン、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロパノール、アリルアルコール、シクロペンタノールなどのモノオール、フェニルイソシアネートなどのモノイソシアネートなどが好ましい。
- [0026] 本発明においては、以上のような基本構成を有するポリウレタンからなるポリウレタン系に、片ヒンダードのヒドロキシフェニル基を少なくとも1個有する分子量が300以上である片ヒンダードフェノール化合物と、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の群から選択される一種の金属からなる合成炭酸塩とを、ともに含有させることが必要である。この添加剤の組み合わせで含有する場合、大きな相乗効果を発揮して、優れた耐塩素劣化効果を発揮することができる。
- [0027] 本発明で用いる上記片ヒンダードフェノール化合物としては、片ヒンダードのヒドロキシフェニル基を少なくとも2つ含み、かつ、ビスエステル、アルキリデンから選択される骨格を有する化合物であることが好ましい。ここで、ヒドロキシフェニル基における水酸基に隣接する環位置に存在するアルキル基はターシャリーブチル基であることがより望ましく、水酸基の当量が600以下であることが更に望ましい。
- [0028] かかる片ヒンダードフェノール化合物としては、例えば、片ヒンダードのヒドロキシフェニル基がビスエステル骨格に共有結合した構造のエチレンー1,2-ビス(3,3-ビス[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]

ブチレート) (下記の化学式1) が好ましい。

[0029] [化1]

【化1】



[0030] 前記した片ヒンダードフェノール化合物を含有させることにより、耐塩素劣化の効果を高めることができる。この効果を十分なものとし、かつ、繊維の物理的特性に悪影響を与えない観点から、片ヒンダードフェノール化合物は繊維重量に対し0.15～4重量%含有されるのが好ましく、0.5～3.5重量%含有されるのがより好ましい。

[0031] さらに本発明のポリウレタン系には、前記した片ヒンダードフェノール化合物とともに、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の群から選択される1種の金属の合成炭酸塩を含有させることが必要である。

[0032] かかるアルカリ金属とは、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどの周期表ⅠA族金属のことであり、アルカリ土類金属とは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムなどの周期表ⅡA族金属のことである。

[0033] そして、これら金属の炭酸塩としては、天然に産出する炭酸塩を粉砕して作る方法と、化学的に合成して作る方法があるが、本発明で用いる炭酸塩は、化学的に合成して作られたいわゆる合成炭酸塩である。合成ではなく、天然に産出する鉱石をそのまま粉砕した炭酸塩（ハントライト（およそ $Mg_3Ca(CO_3)_4$ ）、水菱苦土石（およそ $Mg_4(CO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H$

、 Fe 、 Mn 、 Zn 、 As 等の重金属化合物が数%混入する可能性がある。

[0034] 合成炭酸塩の合成方法としては、例えば、炭酸カルシウム (CaCO_3) の場合、天然炭酸カルシウムを主成分とする鉱石である石灰石を焼成し、炭酸ガスと酸化カルシウム (生石灰) に分解、水酸化カルシウム (石灰乳) と炭酸ガスから再び均質な炭酸カルシウムを得る石灰乳-炭酸ガス反応法や、その他にも、塩化カルシウム-ソーダ灰反応法、石灰乳-ソーダ灰反応法などがあるが、化学合成であればいずれでもよい。

[0035] 合成炭酸塩は、 Fe 、 Mn 、 Zn 、 As 等の重金属化合物が0.1%以下となるように精製可能で組成が均一であり、色調も優れ、微粉体の場合には、多くはその製法が水を始めとする溶質からの析出により得られるため、多孔質を形成しやすく、比表面積が高く、低比重であるためポリウレタンへの分散性にも優れる。そして、ポリウレタン系の紡糸工程や高次加工工程にて曝される加熱温度、即ち、約80℃以上約300℃以下の温度範囲内にて安定して特性変化が少ないので、高強伸度、高回復性、高耐熱性に優れ、良好な耐塩素水性など、本発明の効果を発揮することができる。

[0036] 本発明で用いるアルカリ金属の合成炭酸塩、アルカリ土類金属の合成炭酸塩としては、例えば、炭酸水素カリウム、炭酸カリウム (K_2CO_3)、炭酸水素カルシウム ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$)、炭酸カルシウム (CaCO_3)、炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3)、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、炭酸マグネシウム (MgCO_3) などが挙げられ、酸化物、水酸化物、塩化物などを含有した複塩でもよく、結晶水、すなわち水和物でもよい。これらは単体または混合もしくは混合固溶体として使用することが可能である。例えば、炭酸マグネシウムであれば、マグネシウム塩水溶液に炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムを加えて沈殿させた塩基性炭酸マグネシウム ($m\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、炭酸ナトリウムであれば、十水和物 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) や一水和物 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) などが挙げられる。なかでも、安定した物性かつ不純物元素含有率の低い高次製品を得る観点から

、カルシウムの合成炭酸塩、マグネシウムの合成炭酸塩が好ましい。

[0037] このようなアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の合成炭酸塩を、前記した片ヒンダードフェノール化合物とともに含有させることにより、耐塩素劣化の効果を高めることができる。この効果を十分なものとし、かつ、繊維の物理的特性に悪影響を与えない観点から、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の合成炭酸塩は繊維重量に対し0.5～10重量%含有されるのが好ましく、1～5重量%含有されるのがより好ましく、2～4重量%含有されるのがさらに好ましい。

[0038] このアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の合成炭酸塩は紡糸溶液中に配合されて紡糸されるので、紡糸の安定性の観点から、平均粒径2 μ m以下の微細な粉末であることが好ましく、平均粒径1 μ m以下の微細な粉末であることが一層好ましい。また、分散性の観点から平均一次粒子径が0.01 μ mより小さい場合、凝集力が高まり紡糸原液中に均一に混合することが困難になるため、平均一次粒子径が0.01 μ m以上のものが好ましい。

[0039] このアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の合成炭酸塩を微細粉末化するためには、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の合成炭酸塩を、N，N-ジメチルアセトアミド（以下、DMAcと略する）、ジメチルホルムアミド（以下、DMFと略する）、ジメチルスルホキシド（以下、DMSOと略する）、N-メチルピロリドン（以下、NMPと略する）などやこれらを主成分とする溶剤、他の添加剤、例えば増粘剤等と混合し、スラリーを調製し、縦型または横型ミル等によって粉砕する方法を用いることが好ましい。

[0040] また、このアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の合成炭酸塩の系中への分散性を向上させ、紡糸を安定化させる等の目的で、例えば、脂肪酸、脂肪酸エステル、リン酸エステル、ポリオール系有機物等の有機物、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、水ガラス、脂肪酸金属塩またはこれらの混合物で表面処理されたアルカリ金属および／またはア

ルカリ土類金属の合成炭酸塩を用いることも好ましい。

[0041] 本発明のポリウレタン系は、必要に応じ各種安定剤や顔料などが含有されていてもよい。例えば、耐光剤、酸化防止剤などとして、いわゆるBHTや住友化学工業（株）製の“スミライザー”（登録商標）GA-80などをはじめとする両ヒンダードフェノール系薬剤、チバガイギー社製“チヌビン”（登録商標）等のベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系薬剤、住友化学工業（株）製の“スミライザー”P-16等のリン系薬剤、各種のヒンダードアミン系薬剤、酸化チタン、カーボンブラック等の無機顔料、ポリフッ化ビニリデンなどを基とするフッ素系樹脂粉体またはシリコン系樹脂粉体、ステアリン酸マグネシウム等の金属石鹸、また、銀や亜鉛やこれらの化合物などを含む殺菌剤、消臭剤、またシリコン、鉱物油などの滑剤、硫酸バリウム、酸化セリウム、ベタインやリン酸化合物、リン酸エステル化合物などの各種の帯電防止剤などが添加され、またポリマと反応して存在することが挙げられる。そして、特に光や各種の酸化窒素などへの耐久性をさらに高めるには、酸化窒素捕捉剤、例えば日本ヒドラジン（株）製のHN-150、Clariant Corporation 製“Hostanox”（登録商標）SE10等、熱酸化安定剤、例えば、住友化学工業（株）製の“スミライザー”GA-80等、光安定剤、例えば、住友化学工業（株）製の“スミソープ”（登録商標）300#622などの光安定剤などを含有させることが好ましい。

[0042] 次に本発明のポリウレタン系の製造方法について詳細に説明する。

[0043] 本発明においては、出発物質としてポリマージオールおよびジイソシアネートを用い、それらから得られるポリウレタンの紡糸原液に、片ヒンダードのヒドロキシフェニル基を少なくとも1個有する分子量が300以上である片ヒンダードフェノール化合物と、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の群からなる1種の金属の合成炭酸塩とを、ともに含有させ紡糸する。重合を安定化させるという観点から、予めポリウレタン溶液を作製しておき、その溶液に、片ヒンダードのヒドロキシフェニル基を少なくとも1個有する分子量が300以上である片ヒンダードフェノール化合物と、アルカリ金属およ

び／またはアルカリ土類金属の合成炭酸塩とを添加することが好ましい。

[0044] 溶液の溶質であるポリウレタンの製法は、溶融重合法でも溶液重合法のいずれであってもよく、他の方法であってもよい。しかし、より好ましいのは溶液重合法である。溶液重合法の場合には、ポリウレタンにゲルなどの異物の発生が少なく、紡糸しやすく、低繊維度のポリウレタン弾性糸を得やすい。また、当然のことであるが、溶液重合の場合、溶液にする操作が省けるといいう利点がある。

[0045] そして本発明に特に好適なポリウレタンとしては、ポリマージオールとして分子量が1500以上6000以下のPTMG、ジイソシアネートとしてMDI、鎖伸長剤としてエチレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、1,3-プロパンジアミン、ヘキサメチレンジアミンのうちの少なくとも1種を使用して合成されたものが挙げられる。

[0046] ポリウレタンは、例えば、DMAc、DMF、DMSO、NMPなどやこれらを主成分とする溶剤の中で、上記の原料を用い合成することにより得られる。例えば、こうした溶剤中に、各原料を投入、溶解させ、適度な温度に加熱し反応させてポリウレタンとする、いわゆるワンショット法、また、ポリマージオールとジイソシアネートを、まず溶融反応させ、しかる後に、反応物を溶剤に溶解し、前述の鎖伸長剤と反応させてポリウレタンとする方法などが、特に好適な方法として採用され得る。

[0047] 鎖伸長剤にジオールを用いる場合、耐熱性に優れたものを得るという観点から、ポリウレタンの高温側の融点を200℃以上260℃以下の範囲に調節することが好ましい。代表的な方法は、ポリマージオール、MDI、ジオールの種類と比率をコントロールすることにより達成され得る。ポリマージオールの分子量が低い場合には、MDIの割合を相対的に多くすることにより、高温の融点が高いポリウレタンを得ることができ、同様にジオールの分子量が低いときはポリマージオールの割合を相対的に少なくすることにより、高温の融点が高いポリウレタンを得ることができる。

[0048] ポリマージオールの分子量が1800以上の場合、高温側の融点を200

℃以上にするには、(MDIのモル数)/(ポリマージオールのモル数) = 1.5以上の割合で、重合を進めることが好ましい。

[0049] なお、かかるポリウレタンの合成に際し、アミン系触媒や有機金属触媒等の触媒が1種もしくは2種以上混合して使用されることも好ましい。

[0050] アミン系触媒としては、例えば、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルー1, 3-プロパンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサレンジアミン、ビス-2-ジメチルアミノエチルエーテル、N, N, N', N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルグアニジン、トリエチレンジアミン、N, N'-ジメチルピペラジン、N-メチルーN'-ジメチルアミノエチルーピペラジン、N-(2-ジメチルアミノエチル)モルホリン、1-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、N, N-ジメチルアミノエタノール、N, N, N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N-メチルーN'-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、N, N-ジメチルアミノヘキサノール、トリエタノールアミン等が挙げられる。

[0051] また、有機金属触媒としては、オクタン酸スズ、ニラウリン酸ジブチルスズ、オクタン酸鉛ジブチル等が挙げられる。

[0052] こうして得られるポリウレタン溶液におけるポリウレタンの濃度は、通常、30重量%以上80重量%以下の範囲が好ましい。

[0053] 本発明においては、プール水中の塩素に対する耐久性を向上させるために、かかるポリウレタン溶液に、片ヒンダードのヒドロキシフェニル基を少なくとも1個有する分子量が300以上である片ヒンダードフェノール化合物と、アルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群から選択される1種の金属の合成炭酸塩とを含有せしめる。片ヒンダードのヒドロキシフェニル基を少なくとも1個有する分子量が300以上である片ヒンダードフェノール

化合物を紡糸原液に含有させる方法としては、単独で紡糸原液と混合しても良いし、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の合成炭酸塩に予め混合しておいても良い。片ヒンダードのヒドロキシフェニル基を少なくとも1個有する分子量が300以上である片ヒンダードフェノール化合物と、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の合成炭酸塩をポリウレタン溶液へ添加する場合、任意の方法が採用できる。その代表的な方法としては、スタティックミキサーによる方法、攪拌による方法、ホモミキサーによる方法、2軸押し出し機を用いる方法など各種の手段が採用できる。

[0054] そして、本発明においては、プール水中の塩素に対する耐久性を向上させるため、片ヒンダードのヒドロキシフェニル基を少なくとも1個有する分子量が300以上である片ヒンダードフェノール化合物を、例えば0.15重量%以上4.0重量%以下の範囲でポリウレタン系に含有させ、かつ、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の合成炭酸塩を、例えば0.5重量%以上10重量%以下の範囲でポリウレタン系に含有させることが好ましい。そのためには、紡糸前のポリウレタン紡糸原液に、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の合成炭酸塩を斑なく分散させる必要があり、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等を溶媒とするポリウレタンの紡糸原液に、上述のアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の合成炭酸塩を加え、斑なく分散するよう攪拌、混合処理することが好ましい。具体的には、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の合成炭酸塩を、あらかじめN，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等の溶媒に分散しアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の合成炭酸塩分散液とし、その分散液をポリウレタン紡糸原液に混合することが好ましい。ここで、添加されるアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の合成炭酸塩分散液の溶媒は、ポリウレタン溶液への均一な添加を行う観点から、ポリウレタン溶液と同一の溶剤を用いることが好ましい。また、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の合成炭酸塩のポリウレタン溶液への添加の際には、前記した、例えば、耐光剤、耐酸化防止剤な

どの薬剤や顔料などを同時に添加してもよい。

[0055] 以上のように構成した紡糸原液を、たとえば乾式紡糸、湿式紡糸、もしくは熔融紡糸し、巻き取ることで、本発明のポリウレタン糸を得ることができる。中でも、細物から太物まであらゆる繊度において安定に紡糸できるという観点から、乾式紡糸が好ましい。

[0056] 本発明のポリウレタン糸の繊度、断面形状などは特に限定されるものではない。例えば、糸の断面形状は円形であってもよく、また扁平であってもよい。

[0057] そして、乾式紡糸方式についても特に限定されるものではなく、所望する特性や紡糸設備に見合った紡糸条件等を適宜選択して紡糸すればよい。

[0058] また、紡糸速度は、得られるポリウレタン弾性糸の強度を向上させる観点から、250m/分以上であることが好ましい。

[0059] 以上のような本発明のポリウレタン糸は、例えばその他の繊維と混用されて布帛となる。当該その他の繊維としては特に限定される物ではないが、耐久性、風合いの観点からポリエステル系繊維またはポリアミド系繊維が好ましい。例えば、ポリエステル、カチオン可染性ポリエステル、ナイロン66、ナイロン6があげられるが、これに限定されるものではない。また、これらの繊維は、艶消剤、安定剤、制電剤などの添加剤を含んでいてもよい。その他の繊維と交編交織されるポリウレタン糸は、裸糸をそのまま用いても、その他の繊維を巻き付けたカバリング糸などの加工糸を用いてもよい。

[0060] ポリウレタン糸とその他の繊維とからなる編地を作製するには種々の交編方法が用いられる。交編編地は、経編みでも緯編みでもよく、例えば、トリコット、ラッセル、丸編み等が挙げられる。また編組織は、ハーフ編み、逆ハーフ編み、ダブルアトラス編み、ダブルデンビー編み等いずれの編組織でもよい。

[0061] ポリウレタン糸とその他の繊維とからなる織物は、通常の方法で製織される。ポリウレタン糸を経あるいは緯にのみ用いたワンウェーストレッチ、経緯両方に用いたツーウェーストレッチのいずれの織物でもよい。

[0062] ポリウレタン系とその他の繊維とからなる布帛には、常の条件で、精錬、リラックス、セットが行われる。布帛の染色は、通常、布帛に対して混率の高いその他の繊維に適した染料、条件で行う。染料は、分散染料、酸性染料、含金染料のほか、公知の染料を用いることができ、必要に応じて染料を固着させるためのフィックス処理や抗菌処理、柔軟処理、撥水加工等を行っても良い。

[0063] 本発明のポリウレタン系とその他の繊維とからなる布帛は、水着、ガードル、ブラジャー、インティメイト商品、肌着等の各種ストレッチファンデーション、靴下用口ゴム、タイツ、パンティストッキング、ウエストバンド、ボデイスーツ、スパッツ、ストレッチスポーツウエア、ストレッチアウター、包帯、サポーター、医療用ウエア、ストレッチ裏地、紙おむつ等の用途が挙げられる。特にプールにて使用される水着用途に好適である。得られた水着はスイミングプール等の塩素水による劣化が少なく、耐久性に優れたものとなる。

実施例

[0064] 本発明について実施例を用いてさらに詳細に説明する。

[0065] 以下において、布帛や糸の各種特性は次の方法で測定した。

[0066] [布帛の耐塩素脆化能]

次亜塩素酸ナトリウム液をイオン交換水で希釈して有効塩素濃度 3 p p m とし、さらに尿素を添加して尿素濃度 2 p p m とし、希硫酸の緩衝溶液で p H を 7. 2 に調整し、塩素水を調製した。この塩素水を 3 5 °C に温度調節した恒温槽に入れ、ヨコ方向に 5 0 % 伸張した状態の編地を浸漬し、編地中のポリウレタン糸の切れが認められるまでの時間を測定した。糸切れの確認は 1 2 時間毎に行い、測定値は n = 3 の平均値より求めた。

[布帛中の亜鉛有量の定量]

原系吸光光度法により測定した。検出限界は 1 p p m であり、測定値は n = 2 の平均値より求めた。

[0067] [ポリウレタン糸中の亜鉛分の測定]

原系吸光光度法により測定した。検出限界は 1 p p m であり、測定値は $n = 2$ の平均値より求めた。

[0068] [ポリウレタン系中の片ヒンダードフェノール化合物の定量]

試料（ポリウレタン系）1 g を秤量し、メタノール 20 m l に入れ、23℃下で24時間片ヒンダードフェノール化合物を抽出した。抽出液について、高速液体クロマトグラフィーにて測定波長 280 n m にて測定した。なお、測定値は $n = 2$ の平均値より求め、定量は予め作成しておいた標準液から下記式にしたがって求めた。

[0069] [数1]

【数1】

$$\text{含有率(重量\%)} = \frac{\text{系試料ピーク面積} \times \text{検量線試料量} \times 100}{\text{検量線ピーク面積} \times \text{系試料重量}}$$

[0070] [ポリウレタン系中の金属類の定量]

はじめに、ポリウレタン系を原系吸光光度法によって分析し、含有している金属種と量を測定した。測定は $n = 2$ で行い平均値より求めた。

[0071] 次に、ポリウレタン系 1 g を 10 m l の DMA c にて完全に溶解し、遠心分離器にかけて析出物を抽出した。さらに、この析出物を DMA c にて洗浄し、室温にて2日間乾燥させた。乾燥後の析出物について、IR分析を行い、金属化合物を同定した。

[0072] 上記原系吸光光度法での金属種と量の結果と、IR分析により同定された金属化合物の結果から、以下の式より、ポリウレタン系に含まれる金属化合物の含有率を求めた。

[0073] [数2]

【数2】

$$\text{金属化合物の含有率(重量\%)} = \frac{\text{同定した金属化合物の式量} \times \text{系中の金属含有量(ppm)}}{\text{同定した金属の原子量} \times 10000}$$

[0074] [ポリウレタン系とポリアミド系との布帛の作成方法]

フロントに44デシテックス34フィラメントのナイロン6繊維（タイプ2694（東レ（株）製ナイロン6））を使用し（混率83.5%）、バックに44デシテックスのポリウレタン系を使用し（混率16.5%）、通常の方法で2ウェイトリコットを編み立てた。

[0075] この混用トリコット編地を、3槽式の連続リラックス精練機で精練し、次いで、ピンテンターでプレセットした後、次いで、液流染色機を用いて染色処理した。これら処理時の条件は次のとおりであった。

精練処理：処理用水として、全硬度10ppmの軟水に、非イオン界面活性剤“サンモール”（登録商標）BL650（日華化学（株）製）2g/L、ソーダ灰0.5g/L、EDTA系金属イオン封鎖剤“アクロマー”（登録商標）DH700（ナガセケムテックス（株）製）1500ppmを添加した溶液を調製し、この処理溶液を使用して80℃で20分間の処理をした。

プレセット：幅出し率10%（精練後の布帛幅に対して10%幅出し率）、有長（精練後の布帛長さと同じ長さ：伸長率0%）で、190℃、45秒間プレセットした。

染色処理：酸性染料“Kayanol milling turquoise blue 3G”（日本化薬（株）製）を用い、0.5%owfの濃度にて98℃で30分間染色した。

[0076] [ポリウレタン系とポリエステル系繊維との布帛の作成方法]

フロントに、56デシテックス24フィラメントのカチオン可染ポリエステル繊維（タイプFS92：東レ（株）製）を使用し（混率85%）、バックに、44デシテックスのポリウレタン系を使用し（混率15%）、通常の方法で2ウェイトリコットを編み立てた。

[0077] この混用トリコット編地を、3槽式の連続リラックス精練機で精練し、次いで、ピンテンターでプレセットした後、次いで、液流染色機を用いて染色処理した。これら処理時の条件は次のとおりであった。

精練処理：処理用水として、全硬度10ppmの軟水に、非イオン界面活性

剤“サンモール”（登録商標）BL650（日華化学（株）製）2 g/L、EDTA系金属イオン封鎖剤“アクロマー”（登録商標）DH700（ナガセケムテックス（株）製）1500 ppmを添加した溶液を調製し、この処理溶液を使用して80℃で20分間の処理をした。

プレセット：幅出し率30%（精練後の布帛幅に対して30%幅出し率）、有長（精練後の布帛長さと同じ長さ：伸長率0%）で、190℃、60秒間プレセットした。

染色処理：カチオン染料“Kayacryl Black”（登録商標）FBB-ED（日本化薬社製）を用い、8%owfの濃度にて125℃で60分間染色した。

[0078] [実施例1]

分子量1800のPTMGとMDIとをモル比にてMDI/PTMG=1.58/1となるように容器に仕込み、90℃で反応せしめ、得られた反応生成物をN,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）に溶解させた。次に、エチレンジアミン及びジエチルアミンを含むDMAc溶液を前記反応物が溶解した溶液に添加して、ポリマ中の固体分が35重量%であるポリウレタンウレア溶液（A1）を調製した。

[0079] さらに、酸化防止剤として、p-クレゾール及びジビニルベンゼンの縮重合体（デュポン社製“メタクロール”（登録商標）2390）と紫外線吸収剤として、2-[4,6-ビス（2,4-ジメチルフェニル）-1,3,5-トリアジン-2-イル]-5-（オクチルオキシ）フェノール（サイテック社製“サイアソープ”（登録商標）1164）を3対2（重量比）で混合し、DMAc溶液（濃度35重量%）を調整し、これを添加剤溶液B1（35重量%）とした。

[0080] ポリウレタンウレア溶液（A1）と添加剤溶液（B1）とを98重量%、2重量%の割合で混合してポリマ溶液（X1）とした。

[0081] 片ヒンダードフェノール化合物として、エチレン-1,2-ビス（3,3-ビス[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]ブチレート（クラリアン

トコーポレーション (Clariant Corporation) 製 “H o s t a n o x” (登録商標) O 3) を DMA c に溶解し、濃度 3 5 重量%の溶液 (C 1) を調製した。

[0082] さらに塩素劣化防止剤として白石工業 (株) 製炭酸カルシウム白艶華 A (CaCO_3 、平均一次粒子径: $1.0\ \mu\text{m}$) を用いて 3 5 重量% DMA c 分散液を調整した。その調整には、水平ミル W I L L Y A. B A C H O F E N 社製 D Y N O - M I L K D L を用い、8 5 % ジルコニアビーズを充填、8 0 g / 分の流速の条件で均一に微分散させて、合成炭酸塩の DMA c 分散液 D 1 (3 5 重量%) とした。

[0083] ポリマ溶液 X 1、C 1、D 1 をそれぞれ 9 7 重量%、1 重量%、2 重量% の比率で混合し紡糸原液 Y 1 を調製した。この紡糸原液 Y 1 を 5 8 0 m / 分の巻き取り速度で、乾式紡糸することにより、ポリウレタン糸 (4 4 デシテックス、4 フィラメント) (Z 1) を製造し巻き取った。

[0084] このポリウレタン糸を使用して布帛を作成し、耐塩素水性和布帛中の亜鉛の含有率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0085] [実施例 2]

ポリマ溶液 X 1、C 1、D 1 をそれぞれ 9 2 重量%、3 重量%、5 重量% の比率で混合し紡糸原液 Y 2 を調製した。この紡糸原液 Y 2 を 5 8 0 m / 分の巻き取り速度で、乾式紡糸することにより、ポリウレタン糸 (4 4 デシテックス、4 フィラメント) (Z 2) を製造し巻き取った。

[0086] このポリウレタン糸を使用して布帛を作成し、耐塩素水性和布帛中の亜鉛の含有率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0087] [実施例 3]

塩素劣化防止剤として神島化学工業 (株) 製の塩基性炭酸マグネシウム G P - 3 0 ($4\text{MgCO}_3\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、平均一次粒子径: $1.5\ \mu\text{m}$) を用いて実施例 1 と同様の方法にて 3 5 重量%の DMA c 分散液 D 2 を調製した。

[0088] ポリマ溶液 X 1、C 1、D 2 をそれぞれ 9 3 重量%、1 重量%、6 重量%

の比率で混合し紡糸原液 Y 3 を調製した。この紡糸原液 Y 3 を 580 m/分の巻き取り速度で、乾式紡糸することにより、ポリウレタン糸（44 デシテックス、4 フィラメント）（Z 3）を製造し巻き取った。

[0089] このポリウレタン糸を使用して布帛を作成し、耐塩素水性和布帛中の亜鉛の含有率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0090] [実施例 4]

片ヒンダードフェノール化合物として“Hostanox”（登録商標）O 3 の代わりに、1, 1, 3-トリス[2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]ブタン（“Lowinox”（登録商標）CA 22（グレートレイクスケミカルズ（Great Lakes Chemicals）製）を用い、濃度 35 重量%溶液（C 2）を調製した。

[0091] ポリマ溶液 X 1、C 2、D 1 をそれぞれ 94 重量%、2 重量%、4 重量%の比率で混合し紡糸原液 Y 4 を調製した。この紡糸原液 Y 4 を 580 m/分の巻き取り速度で、乾式紡糸することにより、ポリウレタン糸（44 デシテックス、4 フィラメント）（Z 4）を製造し巻き取った。

[0092] このポリウレタン糸を使用して布帛を作成し、耐塩素水性和布帛中の亜鉛の含有率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0093] [比較例 1]

塩素劣化防止剤として本荘ケミカル社（株）製の酸化亜鉛（ZnO、平均一次粒子径：0.2 μ m）を用いて実施例 1 と同様の方法にて 35 重量%の DMA c 分散液 D 3 を調製した。

[0094] ポリマ溶液 X 1、C 1、D 3 をそれぞれ 95 重量%、2 重量%、3 重量%の比率で混合し紡糸原液 Y 5 を調製した。この紡糸原液 Y 5 を 580 m/分の巻き取り速度で、乾式紡糸することにより、ポリウレタン糸（44 デシテックス、4 フィラメント）（Z 5）を製造し巻き取った。

[0095] このポリウレタン糸を使用して布帛を作成し、耐塩素水性和布帛中の亜鉛の含有率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0096] [比較例 2]

ポリマ溶液X 1、D 1をそれぞれ9 5重量%、5重量%の比率で混合し紡糸原液Y 6を調製した。この紡糸原液Y 6を5 8 0 m／分の巻き取り速度で、乾式紡糸することにより、ポリウレタン糸（4 4 デシテックス、4 フィラメント）（Z 6）を製造し巻き取った。

[0097] このポリウレタン糸を使用して布帛を作成し、耐塩素水性と布帛中の亜鉛の含有率を測定した。結果を表1に示す。

[0098] [比較例3]

塩素劣化防止剤としてハイドロタルサイト ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) の粉体を用いて実施例1と同様の方法にて3 5重量%のDMA c分散液D 4を調製した。

[0099] ポリマ溶液X 1、C 1、D 4をそれぞれ9 4重量%、2重量%、4重量%の比率で混合し紡糸原液Y 7を調製した。この紡糸原液Y 7を5 8 0 m／分の巻き取り速度で、乾式紡糸することにより、ポリウレタン糸（4 4 デシテックス、4 フィラメント）（Z 7）を製造し巻き取った。

[0100] このポリウレタン糸を使用して布帛を作成し、耐塩素水性と布帛中の亜鉛の含有率を測定した。

結果を表1に示す。

[0101] [比較例4]

ポリマ溶液X 1、C 1をそれぞれ9 7重量%、3重量%の比率で混合し紡糸原液Y 8を調製した。この紡糸原液Y 8を5 8 0 m／分の巻き取り速度で、乾式紡糸することにより、ポリウレタン糸（4 4 デシテックス、4 フィラメント）（Z 8）を製造し巻き取った。

[0102] このポリウレタン糸を使用して布帛を作成し、耐塩素水性と布帛中の亜鉛の含有率を測定した。

結果を表1に示す。

[0103]

[表1]

【表1】	ポリウレタン系	ポリウレタン系中の 片ヒンダードフェノール化合物	ポリウレタン系中の 塩素劣化防止剤	その他の繊維	耐塩素水性 (時間)	Zn含有量 (ppm)
実施例1	Z1	Hostanox O3 1%	炭酸カルシウム 2wt%	ナイロン カチオン可染ポリエステル	108 120	≦1 ≦1
実施例2	Z2	Hostanox O3 3%	炭酸カルシウム 5wt%	ナイロン カチオン可染ポリエステル	116 128	≦1 ≦1
実施例3	Z3	Hostanox O3 1%	塩基性炭酸マグネシウム 6wt%	ナイロン カチオン可染ポリエステル	110 120	≦1 ≦1
実施例4	Z4	Lowinox CA22 2wt%	炭酸カルシウム 4wt%	ナイロン カチオン可染ポリエステル	96 100	≦1 ≦1
比較例1	Z5	Hostanox O3 2%	酸化亜鉛 3wt%	ナイロン カチオン可染ポリエステル	120 132	3896 3483
比較例2	Z6	なし	炭酸カルシウム 5wt%	ナイロン カチオン可染ポリエステル	48 52	≦1 ≦1
比較例3	Z7	Hostanox O3 2wt%	ハイドロタルサイト 4wt%	ナイロン カチオン可染ポリエステル	72 80	≦1 ≦1
比較例4	Z8	Hostanox O3 3%	なし	ナイロン カチオン可染ポリエステル	12 12	≦1 ≦1

産業上の利用可能性

[0104] 本発明のポリウレタン糸は、スイミングプール等の塩素水による劣化が少

ないので、耐久性に優れた布帛・水着を提供するのに好適である。

請求の範囲

- [請求項1] 片ヒンダードのヒドロキシフェニル基を少なくとも1個有する分子量が300以上である片ヒンダードフェノール化合物、ならびに、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の群から選択される1種の金属からなる合成炭酸塩、を含有することを特徴とするポリウレタン系。
- [請求項2] 前記片ヒンダードフェノール化合物を0.15～4重量%含有し、前記アルカリ金属およびアルカリ土類金属の群から選択される1種の金属からなる合成炭酸塩を0.5～10重量%含有することを特徴とする、請求項1に記載のポリウレタン系。
- [請求項3] 前記片ヒンダードフェノール化合物が、片ヒンダードのヒドロキシフェニル基を少なくとも2つ含み、かつ、ビスエステルおよびアルキリデンから選択される骨格を有する化合物であることを特徴とする、請求項1または2に記載のポリウレタン系。
- [請求項4] 前記片ヒンダードフェノール化合物が、エチレン-1,2-ビス(3,3-ビス[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]ブチレート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ウレタン系。
- [請求項5] 前記合成炭酸塩が炭酸カルシウムまたは炭酸マグネシウム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ウレタン系。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載のポリウレタン系とその他の繊維とを混用してなることを特徴とする布帛
- [請求項7] 前記その他の繊維がポリアミド系繊維および／またはポリエステル系繊維であることを特徴とする請求項6に記載の布帛。
- [請求項8] 請求項6または7に記載の布帛が用いられてなる水着。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064957

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D01F6/94(2006.01)i, A41D7/00(2006.01)i, D02G3/02(2006.01)i, D04B21/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D01F6/94, A41D7/00, D02G3/02, D04B21/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-113303 A (Toyobo Co., Ltd.), 18 April 2003 (18.04.2003), claim 5; paragraph [0061]; example 5 (Family: none)	1-8
Y	JP 2005-187995 A (Opelontex Co., Ltd.), 14 July 2005 (14.07.2005), claims; examples 1 to 10 (Family: none)	1-8
Y	JP 2009-7681 A (Opelontex Co., Ltd.), 15 January 2009 (15.01.2009), claims (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 August, 2012 (14.08.12)Date of mailing of the international search report
21 August, 2012 (21.08.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064957

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-508916 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 02 September 1998 (02.09.1998), claims & US 5626960 A claims & EP 0791085 B1 & WO 1997/009473 A1 & KR 10-0227005 B1	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. D01F6/94(2006.01)i, A41D7/00(2006.01)i, D02G3/02(2006.01)i, D04B21/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. D01F6/94, A41D7/00, D02G3/02, D04B21/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2003-113303 A（東洋紡績株式会社）2003.04.18, 請求項 5, 【0061】, 実施例 5（ファミリーなし）	1-8
Y	JP 2005-187995 A（オペロンテックス株式会社）2005.07.14, 特許請求の範囲, 実施例 1-10（ファミリーなし）	1-8
Y	JP 2009-7681 A（オペロンテックス株式会社）2009.01.15, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

横田 晃一

4 S

4 5 1 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-508916 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 1998.09.02, 特許請求の範囲 & US 5626960 A, claims & EP 0791085 B1 & WO 1997/009473 A1 & KR 10-0227005 B1	1-8