

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5218940号
(P5218940)

(45) 発行日 平成25年6月26日(2013.6.26)

(24) 登録日 平成25年3月15日(2013.3.15)

(51) Int.Cl.

F 1

D O 1 F 6/94 (2006.01)

D O 1 F 6/94

A

請求項の数 3 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2009-290591 (P2009-290591)
 (22) 出願日 平成21年12月22日(2009.12.22)
 (65) 公開番号 特開2011-132615 (P2011-132615A)
 (43) 公開日 平成23年7月7日(2011.7.7)
 審査請求日 平成24年2月2日(2012.2.2)

(73) 特許権者 502179282
 東レ・オペロンテックス株式会社
 東京都中央区日本橋本町一丁目1番1号
 (74) 代理人 100104950
 弁理士 岩見 知典
 (72) 発明者 鈴木 克哉
 滋賀県大津市園山1丁目1番2号 東レ・
 オペロンテックス株式会社滋賀事業場内
 (72) 発明者 田中 利宏
 滋賀県大津市園山1丁目1番2号 東レ・
 オペロンテックス株式会社滋賀事業場内
 (72) 発明者 福井 大
 滋賀県大津市園山1丁目1番2号 東レ・
 オペロンテックス株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン弾性糸およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

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ポリウレタンからなる弾性糸であって、硫酸バリウムを3.5重量%以上5.0重量%以下の範囲で含有し、さらにポリエーテルエステル酸のアミン塩、ポリエーテルリン酸エステルのアミン塩、およびポリエーテルリン酸エステル化合物の少なくとも1種を含有し、乾式紡糸により得られることを特徴とするポリウレタン弾性糸。

【請求項2】

破断伸度が400%以上であることを特徴とする請求項1に記載のポリウレタン弾性糸。

【請求項3】

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ポリウレタンを含む紡糸原液に硫酸バリウムと、ポリエーテルエステル酸のアミン塩、ポリエーテルリン酸エステルのアミン塩、およびポリエーテルリン酸エステル化合物の少なくとも1種を含有する硫酸バリウム分散液を混合し、該紡糸原液から硫酸バリウムを3.5重量%以上5.0重量%以下の範囲で含有するポリウレタン弾性糸を乾式紡糸することを特徴とするポリウレタン弾性糸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、X線造影性に優れたポリウレタン弾性糸に関する。具体的には、X線造影性

に優れ、X線撮影によって存在の確認が可能な布帛やガーゼ等の部材を得るのに好適なポリウレタン弾性系およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

弾性繊維は、その優れた伸縮特性からレグウェア、インナーウェア、スポーツウェアなどの伸縮性衣料用途、紙おむつや生理用ナプキンなどのサニタリー用途（衛材用途）、産業資材用途に幅広く使用されている。

【0003】

近年、加工や編織物の組織の複雑化に伴って、存在位置の制御や工程トラブル時に存在有無の確認が可能なポリウレタン弾性系が要求されている。また、手術により織編物や不織布ガーゼ等が体内に残存していないかを確認できるようにと、存在有無の確認が容易なポリウレタン弾性系が求められている。

10

【0004】

例えば、特開昭59-59912号公報（特許文献1）や特表平8-511585号公報（特許文献2）には、X線造影剤として知られている硫酸バリウムを含有するポリウレタン弾性系が開示されている。しかしながら、これら文献に記載のポリウレタン弾性系は、染色加工性や粘着性を高めることを目的とするものであって、十分なX線造影性を発揮するものではなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0005】

【特許文献1】特開昭59-59912号公報

【特許文献2】特表平8-511585号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、X線造影性に優れたポリウレタン弾性系およびその製造方法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】

【0007】

30

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）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ポリウレタンからなる弾性系であって、硫酸バリウムを20重量%以上70重量%以下の範囲で含有することを特徴とするポリウレタン弾性系。さらには、硫酸バリウムを35重量%以上50重量%以下の範囲で含有し、ポリエーテルエステル酸のアミン塩、ポリエーテルリン酸エステルのアミン塩、およびポリエーテルリン酸エステル化合物の少なくとも1種を含有し、乾式紡糸により得られるポリウレタン弾性系。

（2）破断伸度が400%以上であることを特徴とする、前記（1）に記載のポリウレタン弾性系。

（3）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ポリウレタンを含む紡糸原液に硫酸バリウムを含有する硫酸バリウム分散液を混合し、該紡糸原液から硫酸バリウムを20重量%以上70重量%以下の範囲で含有するポリウレタン弾性系を紡糸することを特徴とするポリウレタン弾性系の製造方法。さらには、紡糸原液にポリエーテルエステル酸のアミン塩、ポリエーテルリン酸エステルのアミン塩、およびポリエーテルリン酸エステル化合物の少なくとも1種を含有し、該紡糸原液から硫酸バリウムを35重量%以上50重量%以下の範囲で含有するポリウレタン弾性系を乾式紡糸することを特徴とするポリウレタン弾性系の製造方法。

40

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、主構成成分がポリマージオールおよびジイソシアネートであるポリウ

50

レタン弾性系が硫酸バリウムを35重量%以上50重量%以下の範囲で含有し、さらにポリエーテルエステル酸のアミン塩、ポリエーテルリン酸エステルのアミン塩、およびポリエーテルリン酸エステル化合物の少なくとも1種を含有し、乾式紡糸により得られるので、伸縮性とX線造影性の両方に優れたポリウレタン弾性系となる。そのため、かかるポリウレタン弾性系はX線撮影によって加工時の存在位置や編織物等の組織における存在有無を確認することができる。また、本ポリウレタン弾性系を織編物や不織布ガーゼ等に加工したものを手術時に使用することで、織編物や不織布ガーゼ等が体内に残存していないかの確認が容易になる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

10

【図1】実施例1で得られたポリウレタン弾性系のX線写真である。

【図2】実施例2で得られたポリウレタン弾性系のX線写真である。

【図3】実施例3で得られたポリウレタン弾性系のX線写真である。

【図4】実施例4で得られたポリウレタン弾性系のX線写真である。

【図5】実施例5で得られたポリウレタン弾性系のX線写真である。

【図6】実施例6で得られたポリウレタン弾性系のX線写真である。

【図7】実施例7で得られたポリウレタン弾性系のX線写真である。

【図8】実施例8で得られたポリウレタン弾性系のX線写真である。

【図9】実施例9で得られたポリウレタン弾性系のX線写真である。

【図10】比較例1で得られたポリウレタン弾性系のX線写真である。

20

【図11】比較例2で得られたポリウレタン弾性系のX線写真である。

【図12】比較例3で得られたポリウレタン弾性系のX線写真である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下本発明について、さらに詳細に述べる。

【0011】

まず本発明で使用するポリウレタンについて述べる。

【0012】

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。

30

【0013】

ここで、本発明のポリウレタン系を構成する代表的な構造単位について述べる。

【0014】

本発明に使用される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、伸度を系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。

40

【0015】

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（以下、3M-PTMGと略する）、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

50

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。

【００１６】

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。

【００１７】

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。

【００１８】

本発明に使用されるポリマージオールの分子量は、系にした際の伸度、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、１８００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系を容易に得ることができる。

【００１９】

次に本発明に使用される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）（以下、H12MDIと称する。）、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、特にポリウレタン系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。

【００２０】

次に本発明における鎖伸長剤は、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。

【００２１】

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系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。

【００２２】

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

10

20

30

40

50

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。

【 0 0 2 3 】

また、本発明に用いられる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 3 0 0 0 0 以上 1 5 0 0 0 0 以下の範囲であることが好ましい。なお、分子量は G P C で測定し、ポリスチレンにより換算する。

【 0 0 2 4 】

さらに、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
10
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。

【 0 0 2 5 】

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弾性糸に、硫酸バリウムを 2 0 重量 % 以上 7 0 重量 % 以下の範囲で含有させることで、伸縮性を維持しながら X 線造影性を大幅に向上させることが可能となる。

【 0 0 2 6 】

本発明における硫酸バリウムの含有量は、ポリウレタン弾性糸全重量に対して 2 0 重量 % 以上 7 0 重量 % 以下の範囲である。硫酸バリウムの含有量が 2 0 重量 % 未満だと、X 線撮影した際の造影性が悪くなるので好ましくない。好ましくは 3 0 重量 % 以上である。一方含有量が 7 0 重量 % を越えると、紡糸性が著しく悪化するので好ましくない。好ましくは 6 0 重量 % 以下である。X 線造影性とより良好な紡糸性を両立させるという観点からは、3 0 重量 % 以上 6 0 重量 % 以下の範囲が好ましい。

【 0 0 2 7 】

本発明において硫酸バリウムは、紡糸原液の紡糸口金への詰まりを抑えるという観点から、平均一次粒子径が 3 μ m 以下のものが好ましい。また、硫酸バリウムの分散性を向上させるという観点から、表面処理されたものを使用することも好ましい。

【 0 0 2 8 】

本発明のポリウレタン弾性糸には、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、酸化防止剤などに B H T や住友化学工業株式会社製の“スミライザー”（登録商標）G A - 8 0 などのヒンダードフェノール系薬剤、各種のチバガイギー社製“チヌピン”（登録商標）などのベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系薬剤、住友化学工業株式会社製の“スミライザー”（登録商標）P - 1 6 などのリン系薬剤、各種のヒンダードアミン系薬剤、酸化鉄、酸化チタンなどの各種顔料、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、カーボンブラックなどの無機物、フッ素系またはシリコーン系樹脂粉体、ステアリン酸マグネシウムなどの金属石鹸、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、またシリコーン、鉱物油などの滑剤、酸化セリウム、
40
ベタインやリン酸系などの各種の帯電防止剤などが含まれることも好ましく、またこれらがポリマと反応させられることも好ましい。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、例えば、日本ヒドラジン株式会社製の H N - 1 5 0 などの酸化窒素補足剤、住友化学工業株式会社製の“スミライザー”（登録商標）G A - 8 0 などの熱酸化安定剤、住友化学工業株式会社製の“スミソープ”（登録商標）3 0 0 6 2 2 などの光安定剤が使用されることも好ましい。

【 0 0 2 9 】

次に本発明のポリウレタン弾性糸の製造方法について詳細に説明する。

【 0 0 3 0 】

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、硫酸バリウムを含有させて紡糸する。重
50

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、それに硫酸バリウム分散液を添加することが好ましい。ポリウレタン溶液の製法、また、溶液の溶質であるポリウレタンの製法は、熔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う利点がある。

【0031】

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-プロパングジアミン、1,3-プロパングジアミン、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。

10

【0032】

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、まず熔融反応させ、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。

【0033】

20

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。

【0034】

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。

30

【0035】

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。

【0036】

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-1,3-プロパングジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサングジアミン、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-N'-ジメチルアミノエチル-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-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。

40

【0037】

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。

50

【 0 0 3 8 】

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。

【 0 0 3 9 】

本発明においては、かかるポリウレタン溶液に硫酸バリウムを添加する。硫酸バリウムのポリウレタン溶液への添加方法としては、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。

そして、本発明においては、伸縮性を維持しながらX線造影性を大幅に向上させるため、硫酸バリウムを20重量%以上70重量%以下の範囲でポリウレタン弾性系に含有させるが、そのためには、紡糸前のポリウレタン紡糸原液に、硫酸バリウム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、上述の硫酸バリウムを加え、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、硫酸バリウムを、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て硫酸バリウム分散液とし、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。

【 0 0 4 0 】

ここで、添加される硫酸バリウム分散液の溶媒は、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。

【 0 0 4 1 】

そして、X線造影性をさらに高めるべく硫酸バリウムを例えば30重量%以上の高濃度でポリウレタン弾性系に含有させるとともに紡糸性を確保するためには、硫酸バリウム分散液に、ポリエーテルエステル酸のアミン塩、ポリエーテルリン酸エステルのアミン塩、およびポリエーテルリン酸エステル化合物の少なくとも1種の分散剤を含有させることが好ましい。かかる分散剤を用いることで、硫酸バリウム粒子の沈降性やポリマ溶液と混合した際に生じる2次凝集を抑えることができ、硫酸バリウム分散液の分散安定性を向上することができ、その結果、硫酸バリウムを30重量%以上70重量%以下という高濃度で含有するポリウレタン弾性系を安定に紡糸することができる。なお、硫酸バリウムと分散剤との比率は硫酸バリウムの粒子径や分散剤の種類、濃度等によって適宜選択して決定することが好ましい。

【 0 0 4 2 】

また、硫酸バリウム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。

【 0 0 4 3 】

以上のように構成した紡糸原液を、たとえば乾式紡糸し、巻き取ることで、本発明のポリウレタン弾性系を得ることができる。乾式紡糸とすることにより、細物から太物まであらゆる織度において安定に紡糸できる。

【 0 0 4 4 】

本発明のポリウレタン弾性系の織度、断面形状などは特に限定されるものではない。例えば、系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。

【 0 0 4 5 】

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。

【 0 0 4 6 】

たとえば、本発明のポリウレタン弾性系の永久歪率と応力緩和は、特にゴデローラーと巻取機の速度比の影響を受けやすいので、系の使用目的に応じて適宜決定されるのが好ましい。すなわち、所望の永久歪率と応力緩和を有するポリウレタン系を得る観点から、ゴデローラーと巻取機の速度比は1.10以上1.65以下の範囲として巻き取ることが好ましい。そして、特に高い永久歪率と低い応力緩和を有するポリウレタン系を得る際には、ゴデローラーと巻取機の速度比は1.15以上1.4以下の範囲がより好ましく、1.

10

20

30

40

50

15以上1.35以下の範囲がさらに好ましい。一方、低い永久歪率と高い応力緩和を有するポリウレタン系を得る際には、ゴデローラーと巻取機との速度比は1.25以上1.65以下の範囲として巻き取ることが好ましく、1.35以上1.65以下の範囲がより好ましい。

【0047】

また、紡糸速度は、得られるポリウレタン弾性系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。

【実施例】

【0048】

本発明について実施例を用いてさらに詳細に説明する。

10

【0049】

[紡糸性]

紡糸を連続して24時間行い、その時の糸切れ回数にて判定した。回数の少ない方が紡糸性に優れていることを示す。

【0050】

[X線造影性]

無伸張状態の試料を10本束ねてフィルムに敷き、その上に含水したセルローススポンジを25cm厚となるように重ねた。そこに、管電圧74kV、管電流200mAのX線発生装置(陽極:タングステン)にて、X線照射距離を1mとし、照射時間を0.02秒とした撮影条件にて得られたX線写真を用いて、目視によりその造影性の見え具合を以下の4段階で評価した。

20

：非常に鮮明に見える。

○：鮮明に見える。

×：鮮明に見えない。

××：見えない

[強度、伸度]

強度、伸度は、試料系をインストロン4502型引張試験機にて、引張テストをすることにより測定した。測定回数はn=3で測定し、それらの平均値を採用した。これらは下記により定義される。

【0051】

30

すなわち、5cm(L1)の試料を50cm/分の引張速度で試料系が切断するまで伸長した。この破断時の応力を(G1)、破断時の試料系の長さを(L2)とした。以下、前記特性は下記式により与えられる。

強度 = (G1)

伸度 = $100 \times ((L2) - (L1)) / (L1)$ 。

【0052】

[参考例1]

分子量1800のPTMG、MDI、エチレンジアミンおよび末端封鎖剤としてジエチルアミンからなるポリウレタンウレア重合体のDMAC溶液(35重量%)を調整し、ポリマ溶液A1とした。

40

【0053】

次に、酸化防止剤として、t-ブチルジエタノールアミンとメチレン-ビス-(4-シクロヘキシルイソシアネート)の反応によって生成せしめたポリウレタン溶液(デュボン社製“メタクロール”(登録商標)2462)と、p-クレゾールおよびジビニルベンゼンの縮合重合体(デュボン社製“メタクロール”(登録商標)2390)とを2対1(重量比)で混合し、酸化防止剤DMAC溶液(濃度35重量%)を調整し、これをその他添加剤溶液B1(35重量%)とした。

【0054】

さらに、堺化学社(株)製硫酸バリウムBF-20(平均一次粒子径:0.03μm、比重:4.0)を用い、そのDMAC分散液を調整した。その調整には、水平ミルWIL

50

LY A . BACHOFEN社製DYNOMIL KDLを用い、80%アルミナビーズ（直径φ：0.3mm）を充填し、70g/分の流速の条件で均一に微分散させて、硫酸バリウムのDMAc分散液C1（35重量%）とした。

【0055】

A1、B1、C1を73重量%、2重量%、25重量%で均一に混合し、溶液D1とした。これをゴデローラーと巻取機の速度比1.2として300m/分のスピードで乾式紡糸し、700デシテックス、24フィラメント、硫酸バリウムの含有量が25重量%であるポリウレタン系の500g巻糸体を得た。

【0056】

紡糸性、得られた糸の伸度、強度、X線造影性を表1に示した。紡糸性は良好で、伸度、強度に十分な性能を有するものであったが、X線造影性は○であった。

10

【0057】

[参考例2]

堺化学社（株）製硫酸バリウムB-1（平均一次粒子径：0.8μm、比重：4.4）を用い、そのDMAc分散液を調整した。その調整には、水平ミルWILLY A . BACHOFEN社製DYNOMIL KDLを用い、80%アルミナビーズ（直径φ：1.0mm）を充填し、70g/分の流速の条件で均一に微分散させて、硫酸バリウムのDMAc分散液C2（35重量%）とした。

【0058】

A1、B1、C2を63重量%、2重量%、35重量%で均一に混合し、溶液D2とした。これをゴデローラーと巻取機の速度比1.2として300m/分のスピードで乾式紡糸し、700デシテックス、24フィラメント、硫酸バリウムの含有量が35重量%であるポリウレタン系の500g巻糸体を得た。

20

【0059】

紡糸性、得られた糸の伸度、強度、X線造影性を表1に示した。優れたX線造影性を有するものであったが、紡糸時に糸切れがやや見られた。

【0060】

[実施例1]

堺化学社（株）製硫酸バリウムB-1（平均一次粒子径：0.8μm、比重：4.4）と楠本化成（株）製のポリエーテルエステル酸のアミン塩系分散剤“ディスパロン”（登録商標）DA-234とを10：1の重量比で混合し、そのDMAc分散液を調整した。その調整には、水平ミルWILLY A . BACHOFEN社製DYNOMIL KDLを用い、80%アルミナビーズ（直径φ：1.0mm）を充填し、70g/分の流速の条件で均一に微分散させて、硫酸バリウムのDMAc分散液C3（40重量%）とした。

30

【0061】

A1、B1、C3を61重量%、2重量%、37重量%で均一に混合し、溶液D3とした。これをゴデローラーと巻取機の速度比1.2として300m/分のスピードで乾式紡糸し、700デシテックス、24フィラメント、硫酸バリウムの含有量が36重量%であるポリウレタン系の500g巻糸体を得た。

【0062】

40

紡糸性、得られた糸の伸度、強度、X線造影性を表1に示した。紡糸性、伸度、強度およびX線造影性に優れた性能を有するものであった。

【0063】

[実施例2]

堺化学社（株）製硫酸バリウムB-1（平均一次粒子径：0.8μm、比重：4.4）と楠本化成（株）性のポリエーテルリン酸エステルのアミン塩系分散剤“ディスパロン”（登録商標）DA-325とを20：1の重量比で混合し、そのDMAc分散液を調整した。その調整には、水平ミルWILLY A . BACHOFEN社製DYNOMIL KDLを用い、80%アルミナビーズ（直径φ：1.0mm）を充填し、70g/分の流速の条件で均一に微分散させて、硫酸バリウムのDMAc分散液C4（40重量%）とした

50

。 A 1、B 1、C 4 を 6 4 重量 %、2 重量 %、3 4 重量 % で均一に混合し、溶液 D 4 とした。これをゴデローラーと巻取機の速度比 1 . 2 として 3 0 0 m / 分のスピードで乾式紡糸し、7 0 0 デシテックス、2 4 フィラメント、硫酸バリウムの含有量が 3 5 重量 % であるポリウレタン系の 5 0 0 g 巻糸体を得た。

【 0 0 6 4 】

紡糸性、得られた糸の伸度、強度、X 線造影性を表 1 に示した。紡糸性、伸度、強度および X 線造影性に優れた性能を有するものであった。

【 0 0 6 5 】

[実施例 3]

堺化学社 (株) 製硫酸バリウム B - 1 (平均一次粒子径 : 0 . 8 μ m、比重 : 4 . 4) と楠本化成 (株) 性のポリエーテルリン酸エステル化合物系分散剤 “ ディスパロン ” (登録商標) D A - 3 7 5 とを 2 0 : 1 の重量比で混合し、その D M A 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 0 % アルミナビーズ (直径 ϕ : 1 . 0 m m) を充填し、7 0 g / 分の流速の条件で均一に微分散させて、硫酸バリウムの D M A c 分散液 C 5 (4 0 重量 %) とした。

【 0 0 6 6 】

A 1、B 1、C 5 を 6 4 重量 %、2 重量 %、3 4 重量 % で均一に混合し、溶液 D 5 とした。これをゴデローラーと巻取機の速度比 1 . 2 として 3 0 0 m / 分のスピードで乾式紡糸し、7 0 0 デシテックス、2 4 フィラメント、硫酸バリウムの含有量が 3 5 重量 % であるポリウレタン系の 5 0 0 g 巻糸体を得た。

【 0 0 6 7 】

紡糸性、得られた糸の伸度、強度、X 線造影性を表 1 に示した。紡糸性、伸度、強度および X 線造影性に優れた性能を有するものであった。

【 0 0 6 8 】

[実施例 4]

堺化学社 (株) 製硫酸バリウム B - 1 (平均一次粒子径 : 0 . 8 μ m、比重 : 4 . 4) と楠本化成 (株) 性のポリエーテルリン酸エステルのアミン塩系分散剤 “ ディスパロン ” (登録商標) D A - 3 2 5 とを 1 0 : 1 の重量比で混合し、その D M A 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 0 % アルミナビーズ (直径 ϕ : 1 . 0 m m) を充填し、7 0 g / 分の流速の条件で均一に微分散させて、硫酸バリウムの D M A c 分散液 C 6 (4 5 重量 %) とした。

【 0 0 6 9 】

A 1、B 1、C 6 を 5 4 重量 %、2 重量 %、4 4 重量 % で均一に混合し、溶液 D 6 とした。これをゴデローラーと巻取機の速度比 1 . 2 として 3 0 0 m / 分のスピードで乾式紡糸し、7 0 0 デシテックス、2 4 フィラメント、硫酸バリウムの含有量が 4 5 重量 % であるポリウレタン系の 5 0 0 g 巻糸体を得た。

【 0 0 7 0 】

紡糸性、得られた糸の伸度、強度、X 線造影性を表 1 に示した。紡糸性、伸度、強度および X 線造影性に優れた性能を有するものであった。

【 0 0 7 1 】

[実施例 5]

堺化学社 (株) 製硫酸バリウム B - 1 (平均一次粒子径 : 0 . 8 μ m、比重 : 4 . 4) と楠本化成 (株) 性のポリエーテルエステル酸のアミン塩系分散剤 “ ディスパロン ” (登録商標) D A - 2 3 4 とを 1 0 : 1 の重量比で混合し、その D M A 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 0 % アルミナビーズ (直径 ϕ : 1 . 0 m m) を充填し、7 0 g / 分の流速の条件で均一に微分散させて、硫酸バリウムの D M A c 分散液 C 7 (5 0 重量 %) とした。

【 0 0 7 2 】

A 1、B 1、C 7を5 1重量%、2 重量%、4 7重量%で均一に混合し、溶液D 7とした。これをゴデローラーと巻取機の速度比1 . 2として3 0 0 m/分のスピードで乾式紡糸し、7 0 0 デシテックス、2 4 フィラメント、硫酸バリウムの含有量が5 0 重量%であるポリウレタン系の5 0 0 g 巻糸体を得た。

【0 0 7 3】

紡糸性、得られた糸の伸度、強度、X線造影性を表1に示した。紡糸性、伸度、強度に優れ、X線造影性に優れた性能を有するものであった。

【0 0 7 4】

[参考例 3]

A 1、B 1、C 7を3 4重量%、1 重量%、6 5重量%で均一に混合し、溶液D 8とした。これをゴデローラーと巻取機の速度比1 . 2として3 0 0 m/分のスピードで乾式紡糸し、7 0 0 デシテックス、2 4 フィラメント、硫酸バリウムの含有量が6 5重量%であるポリウレタン系の5 0 0 g 巻糸体を得た。

【0 0 7 5】

紡糸性、得られた糸の伸度、強度、X線造影性を表1に示した。優れたX線造影性を有するものであったが、紡糸性時に糸切れがやや認められた。

【0 0 7 6】

[参考例 4]

堺化学社(株)製硫酸バリウムB - 1(平均一次粒子径: 0 . 8 μ m、比重: 4 . 4)と理研ビタミン(株)性のソルビタン脂肪酸エステル系分散剤“ボエム”(登録商標)O - 8 0 Vとを1 0 : 1の重量比で混合し、その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 0 %アルミナビーズ(直径 ϕ : 1 . 0 mm)を充填し、7 0 g / 分の流速の条件で均一に微分散させて、硫酸バリウムのDMA c分散液C 8(4 0重量%)とした。

【0 0 7 7】

A 1、B 1、C 8を5 7重量%、2 重量%、4 1重量%で均一に混合し、溶液D 9とした。これをゴデローラーと巻取機の速度比1 . 2として3 0 0 m/分のスピードで乾式紡糸し、7 0 0 デシテックス、2 4 フィラメント、硫酸バリウムの含有量が4 0重量%であるポリウレタン系の5 0 0 g 巻糸体を得た。

【0 0 7 8】

紡糸性、得られた糸の伸度、強度、X線造影性を表1に示した。優れたX線造影性を有するものであったが、紡糸性時に糸切れがやや認められた。

【0 0 7 9】

[比較例 1]

ポリマ溶液A 1、B 1を9 8重量%、2 重量%で均一に混合し、溶液E 1とした。これをゴデローラーと巻取機の速度比1 . 2として3 0 0 m/分のスピードで乾式紡糸し、7 0 0 デシテックス、2 4 フィラメントのポリウレタン系の5 0 0 g 巻糸体を得た。

【0 0 8 0】

紡糸性、得られた糸の伸度、強度、X線造影性を表1に示した。紡糸性、伸度、強度は良好であったが、X線造影性は全く認められないものであった。

【0 0 8 1】

[比較例 2]

ポリマ溶液A 1、B 1、C 1を9 0重量%、2 重量%、8 重量%で均一に混合し、溶液E 2とした。これをゴデローラーと巻取機の速度比1 . 2として3 0 0 m/分のスピードで乾式紡糸し、7 0 0 デシテックス、2 4 フィラメント、硫酸バリウムの含有量が8 重量%であるポリウレタン系の5 0 0 g 巻糸体を得た。

【0 0 8 2】

紡糸性、得られた糸の伸度、強度、X線造影性を表1に示した。X線造影性は不十分な性能であった。

【0 0 8 3】

10

20

30

40

50

〔比較例 3〕

ポリマ溶液 A 1、B 1、C 2 を 8 3 重量 %、2 重量 %、1 5 重量 % で均一に混合し、溶液 E 3 とした。これをゴデローラーと巻取機の速度比 1 . 2 として 3 0 0 m / 分のスピードで乾式紡糸し、7 0 0 デシテックス、2 4 フィラメント、硫酸バリウムの含有量が 1 5 重量 % であるポリウレタン系の 5 0 0 g 巻糸体を得た。

【0 0 8 4】

紡糸性、得られた糸の伸度、強度、X 線造影性を表 1 に示した。X 線造影性は不十分な性能であった。

【0 0 8 5】

〔比較例 4〕

ポリマ溶液 A 1、B 1、C 2 を 1 8 重量 %、2 重量 %、8 0 重量 % で均一に混合し、溶液 E 4 とした。これの乾式紡糸を試みたが、紡糸が不可能で糸を得ることができなかった。

【0 0 8 6】

〔比較例 5〕

ポリマ溶液 A 1、B 1、C 7 を 2 0 重量 %、2 重量 %、7 8 重量 % で均一に混合し、溶液 E 5 とした。これの乾式紡糸を試みたが、紡糸が不可能で糸を得ることができなかった。

【0 0 8 7】

【表 1】

	硫酸バリウム	紡糸性	X線造影性	伸度	強度
	(wt%)	(糸切れ回数/24h)		(%)	(cN)
参考例1	25	0	○	430	154
参考例2	35	9	◎	389	166
実施例1	36	0	◎	470	146
実施例2	35	0	◎	462	140
実施例3	35	0	◎	468	144
実施例4	45	0	◎	452	137
実施例5	50	1	◎	431	151
参考例3	65	5	◎	390	131
参考例4	40	6	◎	413	177
比較例1	0	0	× ×	508	292
比較例2	8	1	×	473	218
比較例3	16	4	×	388	165
比較例4	80	無数	未測定	未測定	未測定
比較例5	75	無数	未測定	未測定	未測定

【産業上の利用可能性】

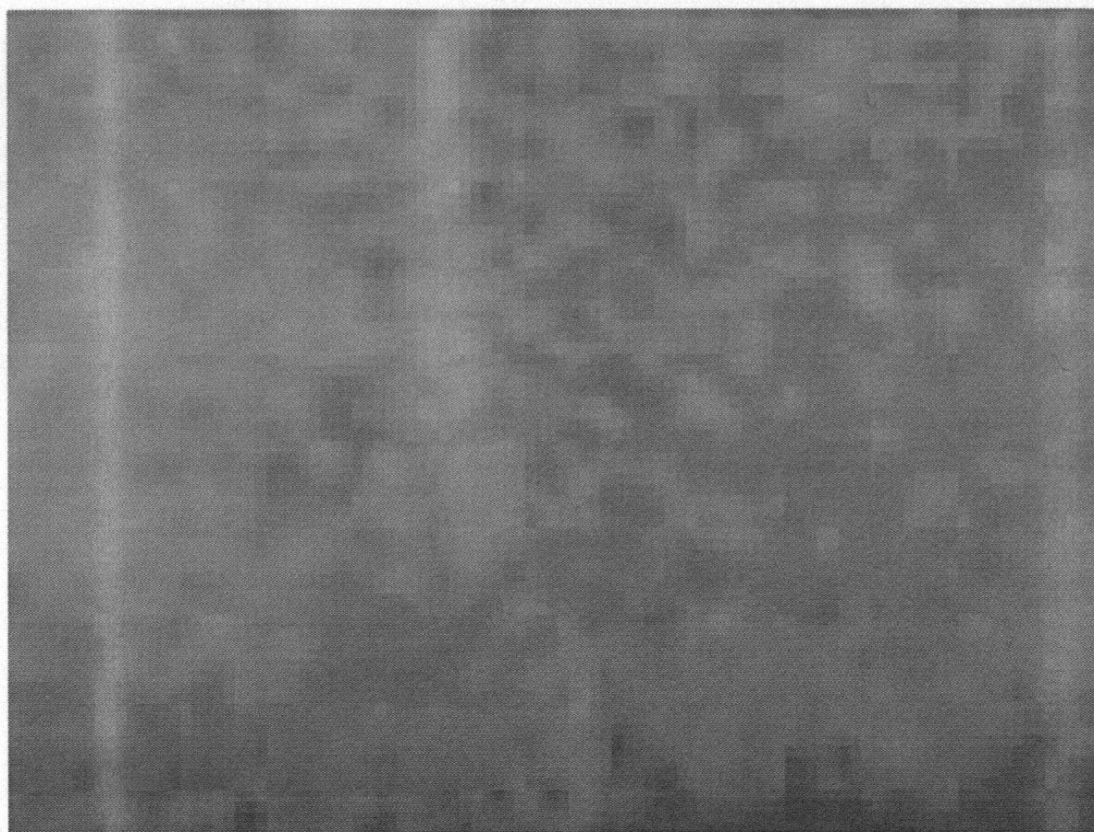
【0 0 8 8】

本発明のポリウレタン弾性糸は、X 線造影性を有するものである。X 線造影性を有することから、加工工程や編織物や不織布におけるポリウレタン弾性糸の確認が X 線撮影により容易になる。

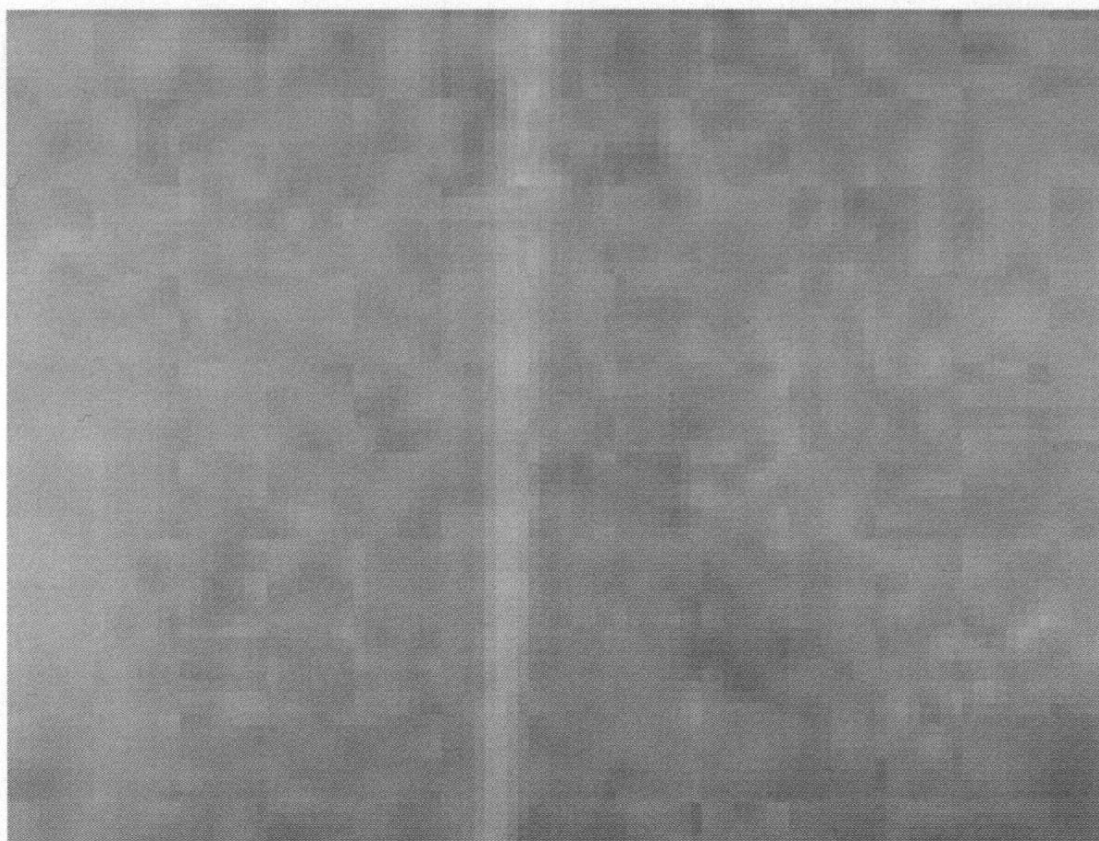
【0 0 8 9】

また、優れた X 線造影性を利用して手術時に使用される織編物や不織布ガーゼ等に加工したものに特に好適である。本発明のポリウレタン弾性糸を織編物や不織布ガーゼ等に加工したものを手術時に使用することで、目視ではわかりづらい織編物や不織布ガーゼ等が体内に残存しているかの確認が容易になる。

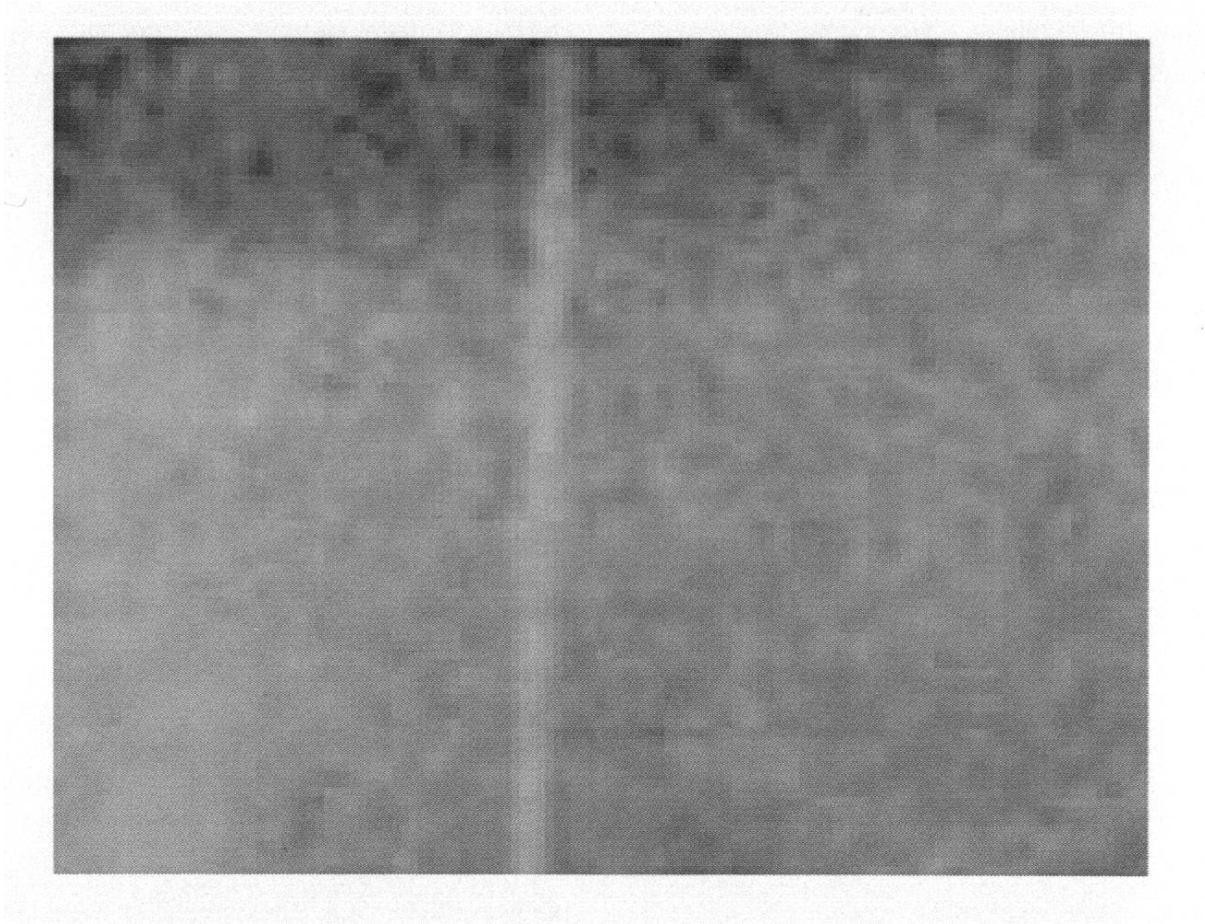
【図 1】



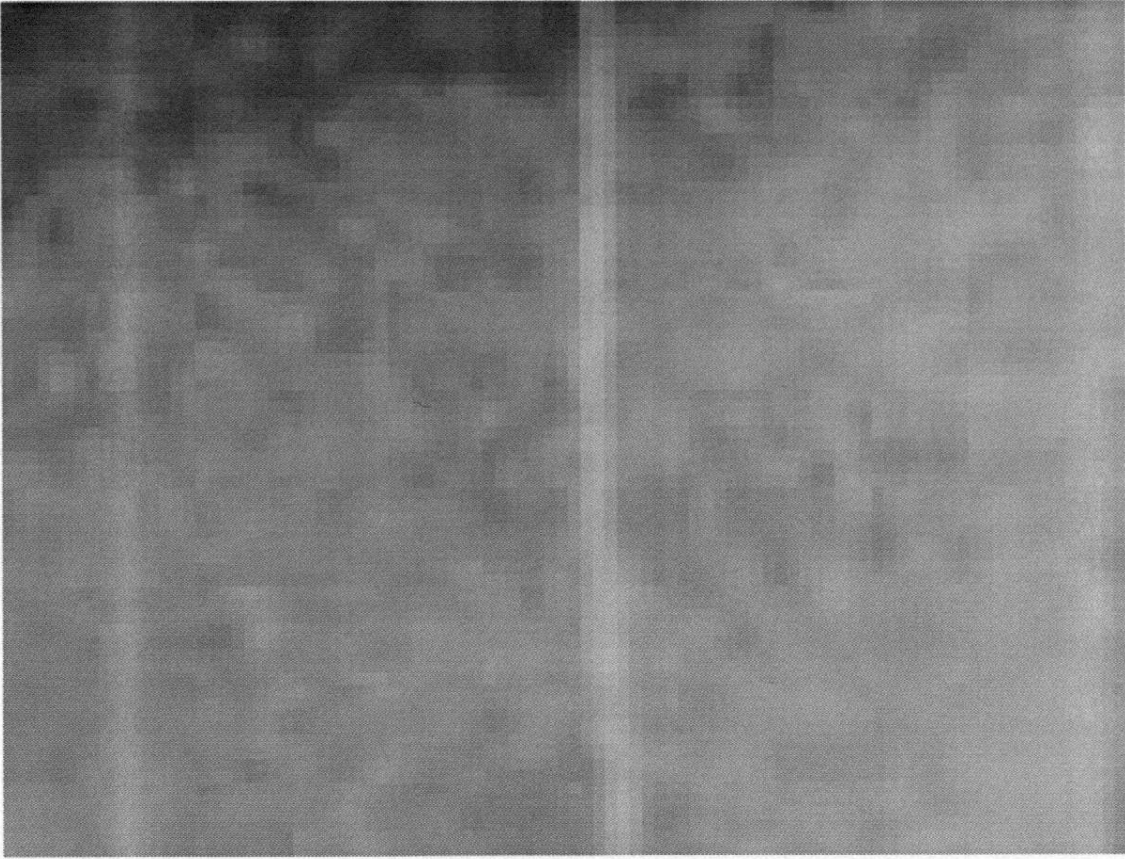
【図 2】



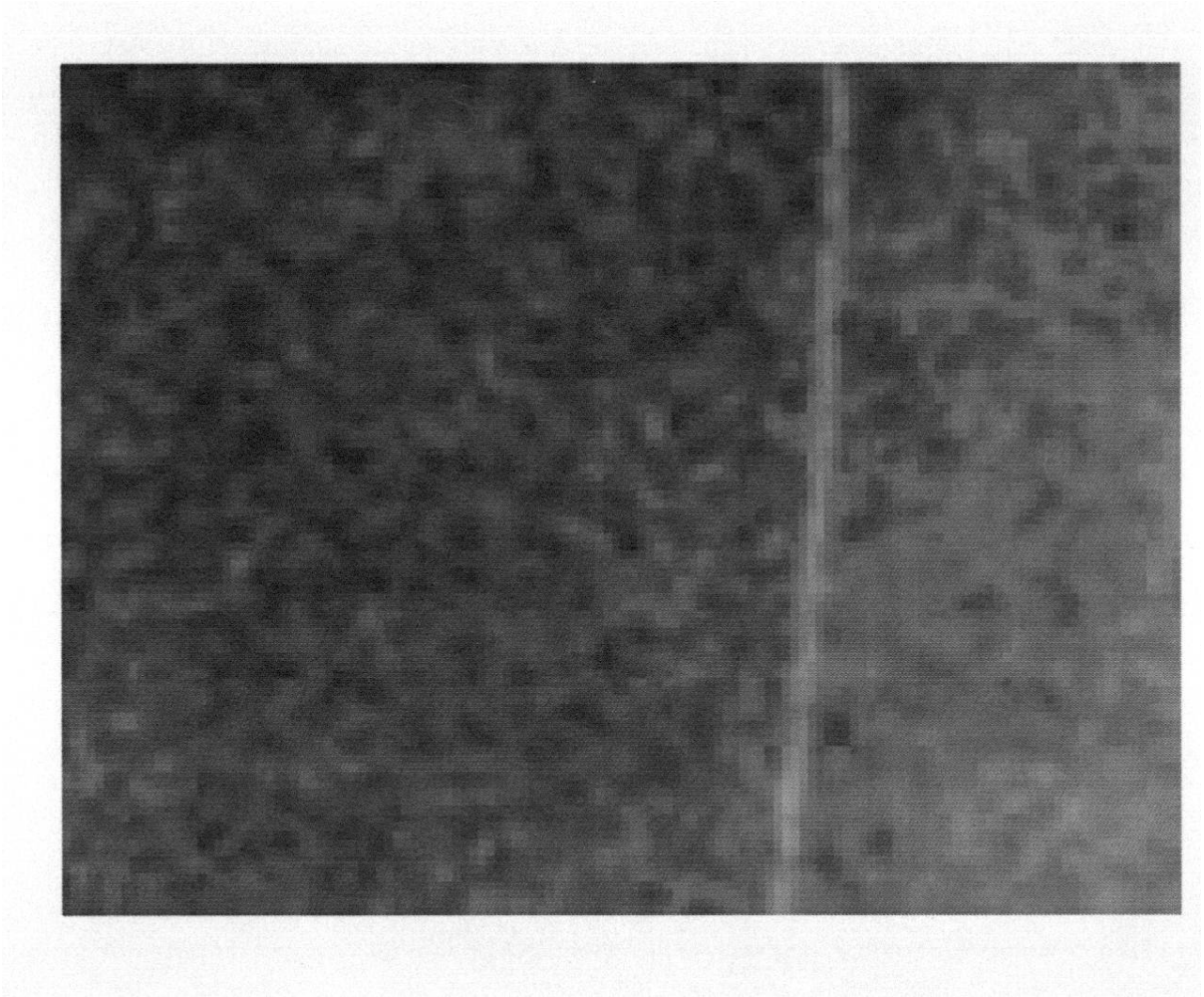
【図 3】



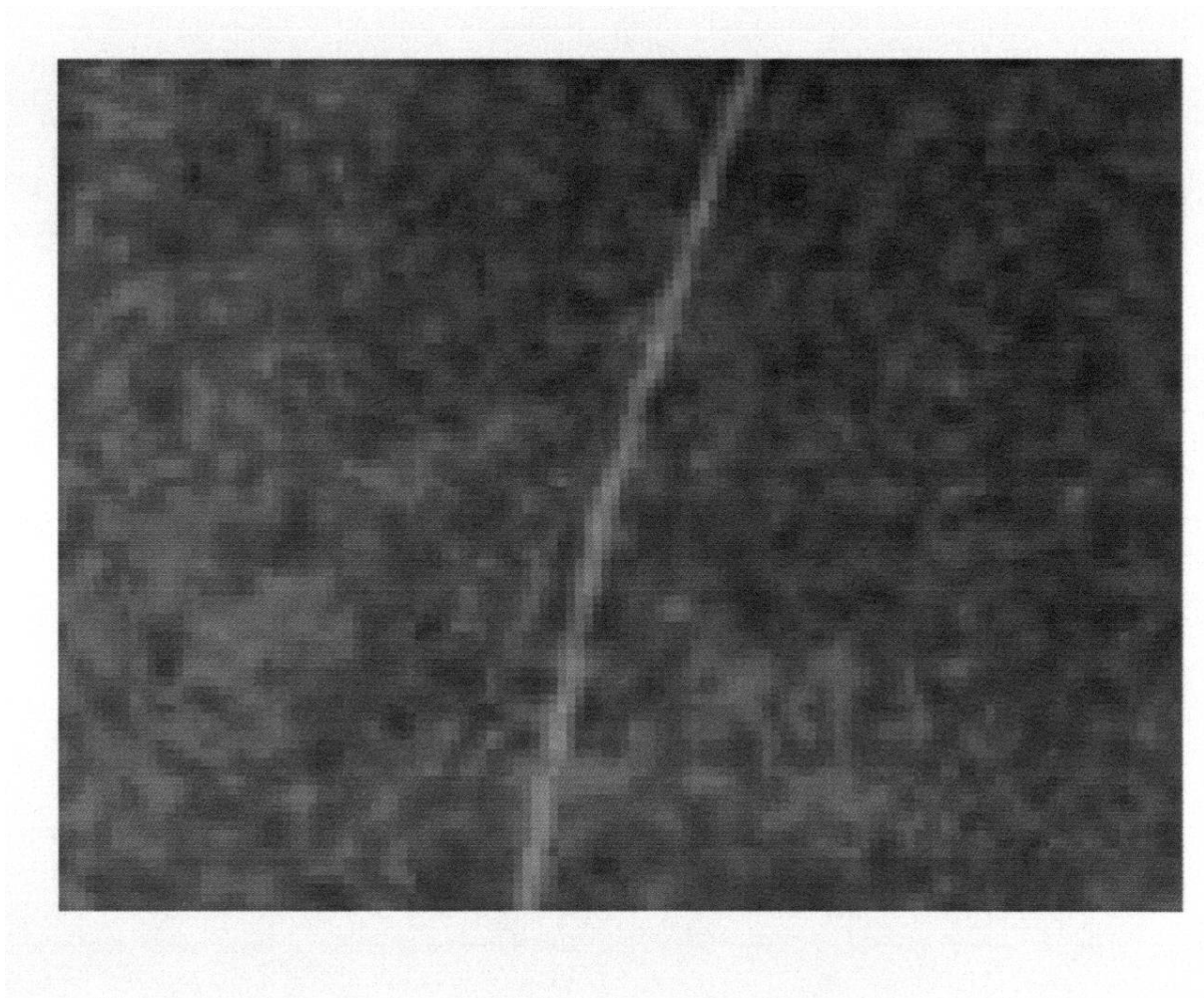
【図 4】



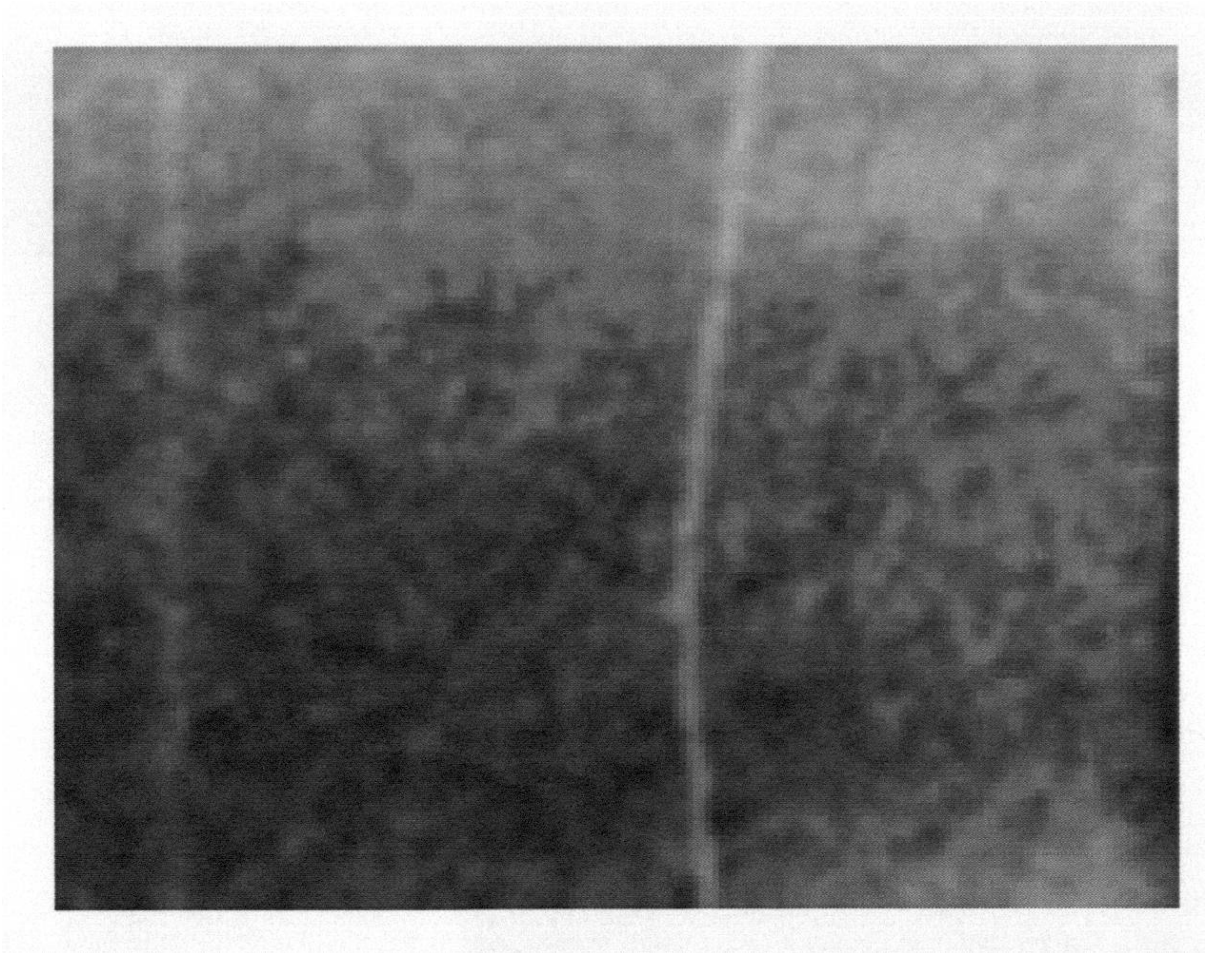
【図 5】



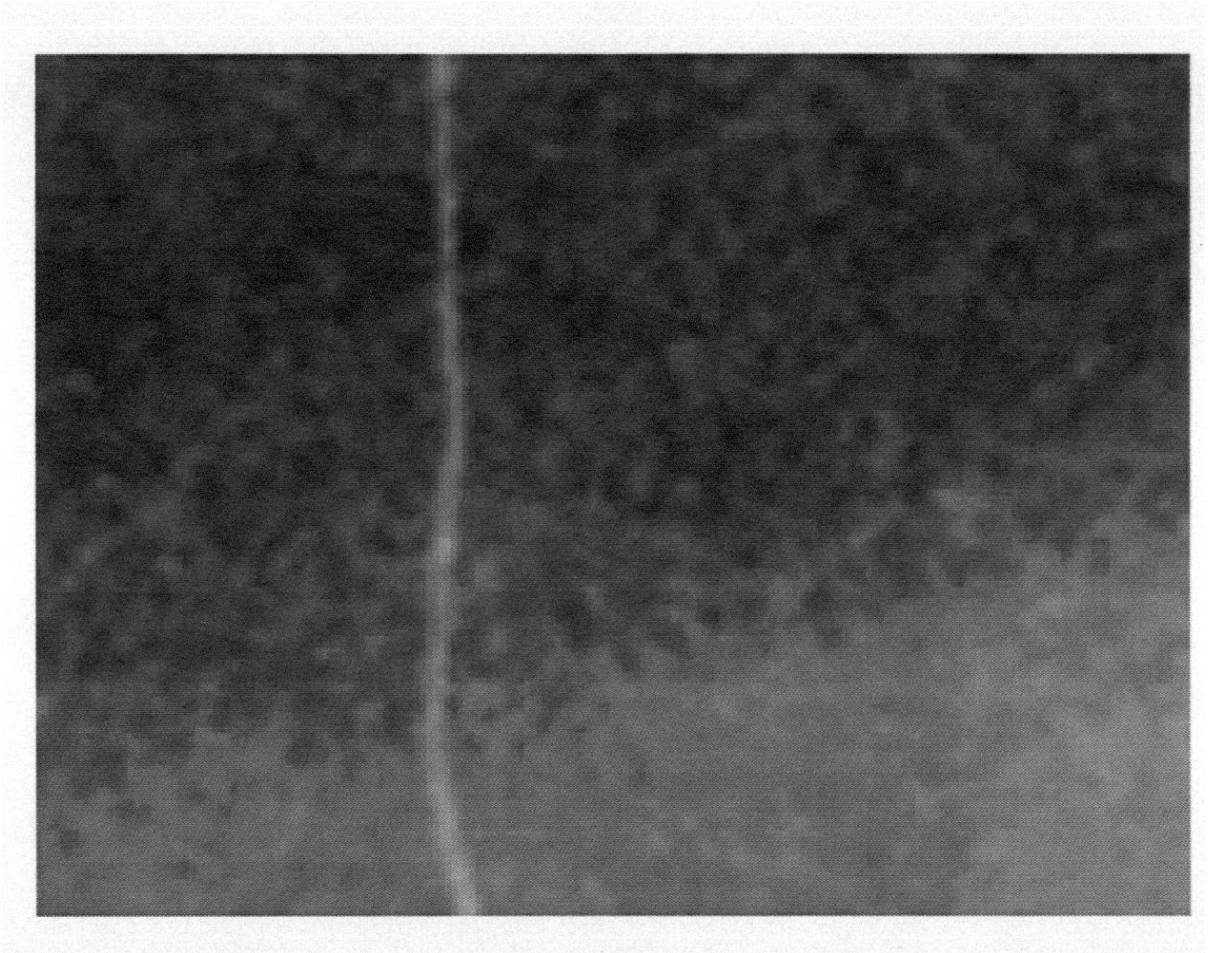
【図 6】



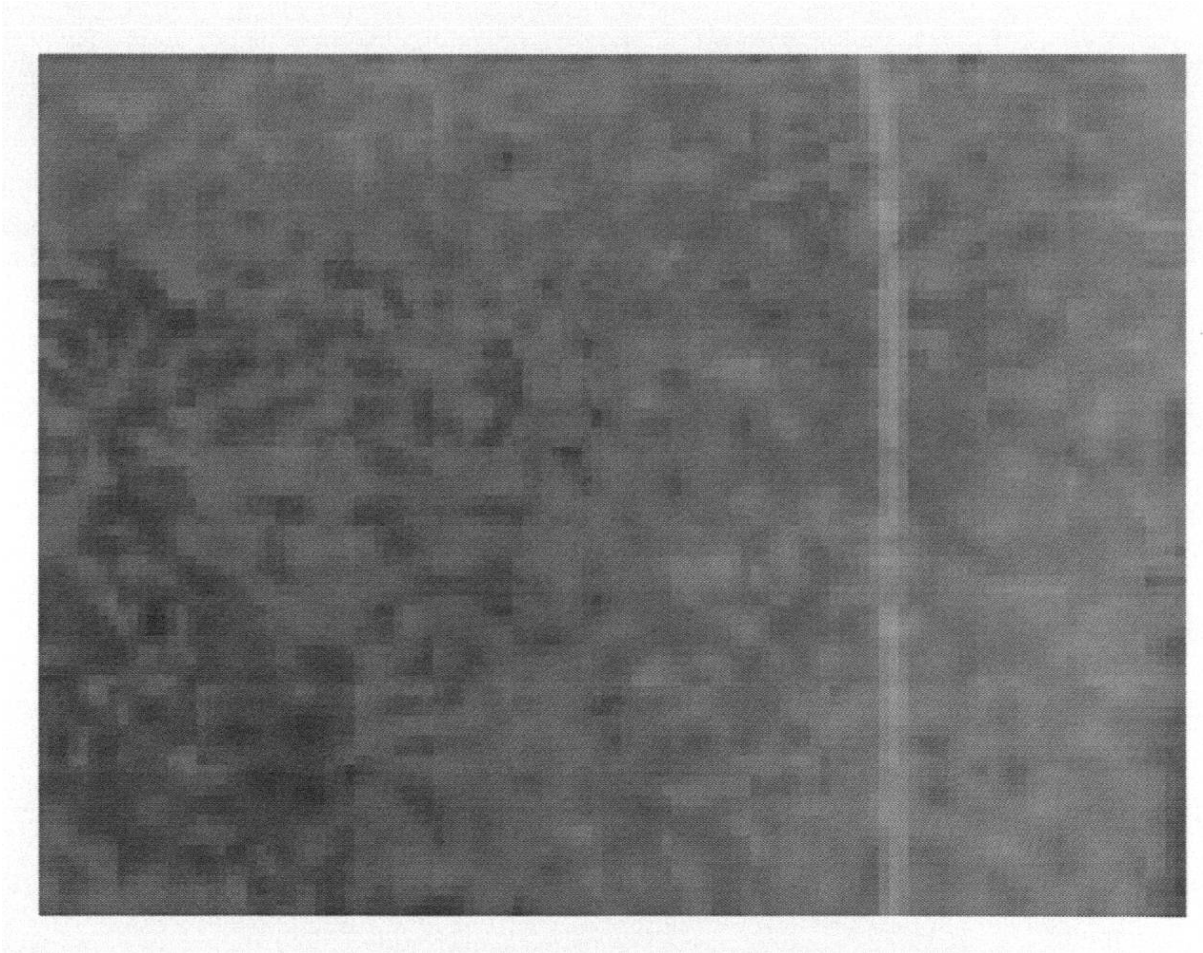
【図 7】



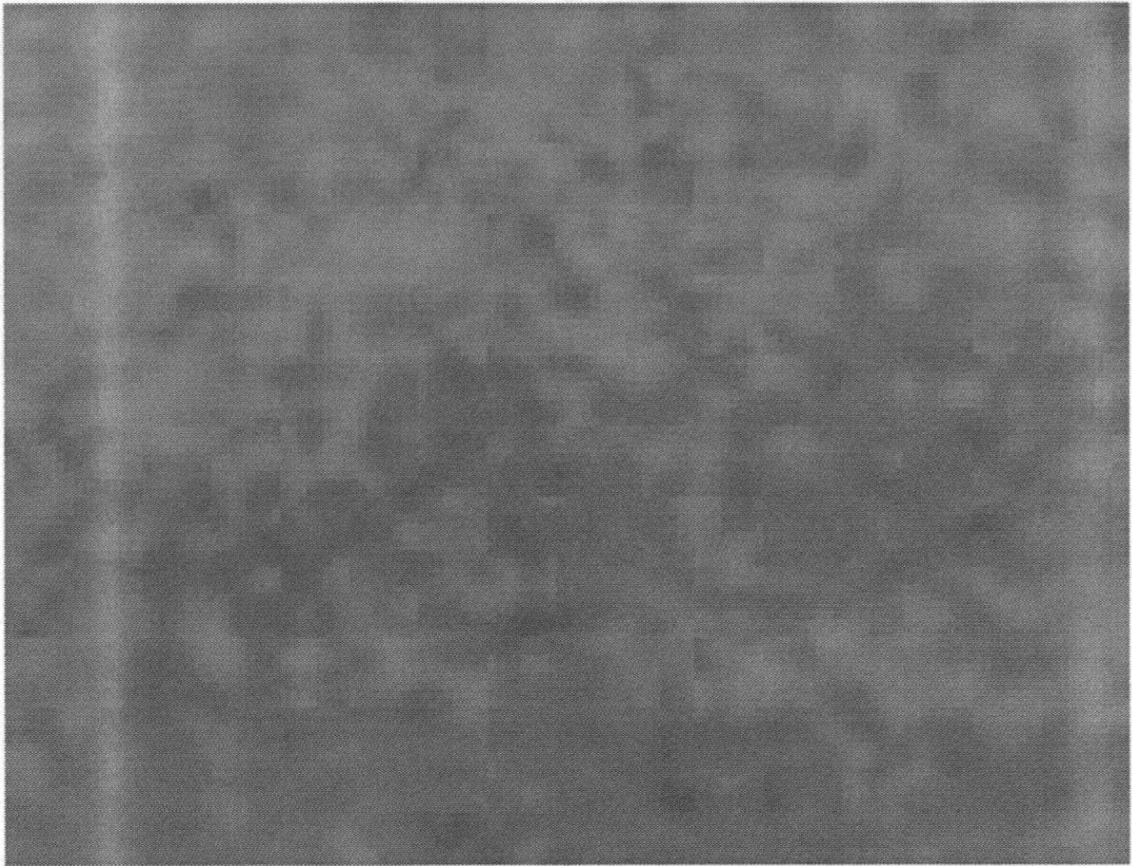
【図 8】



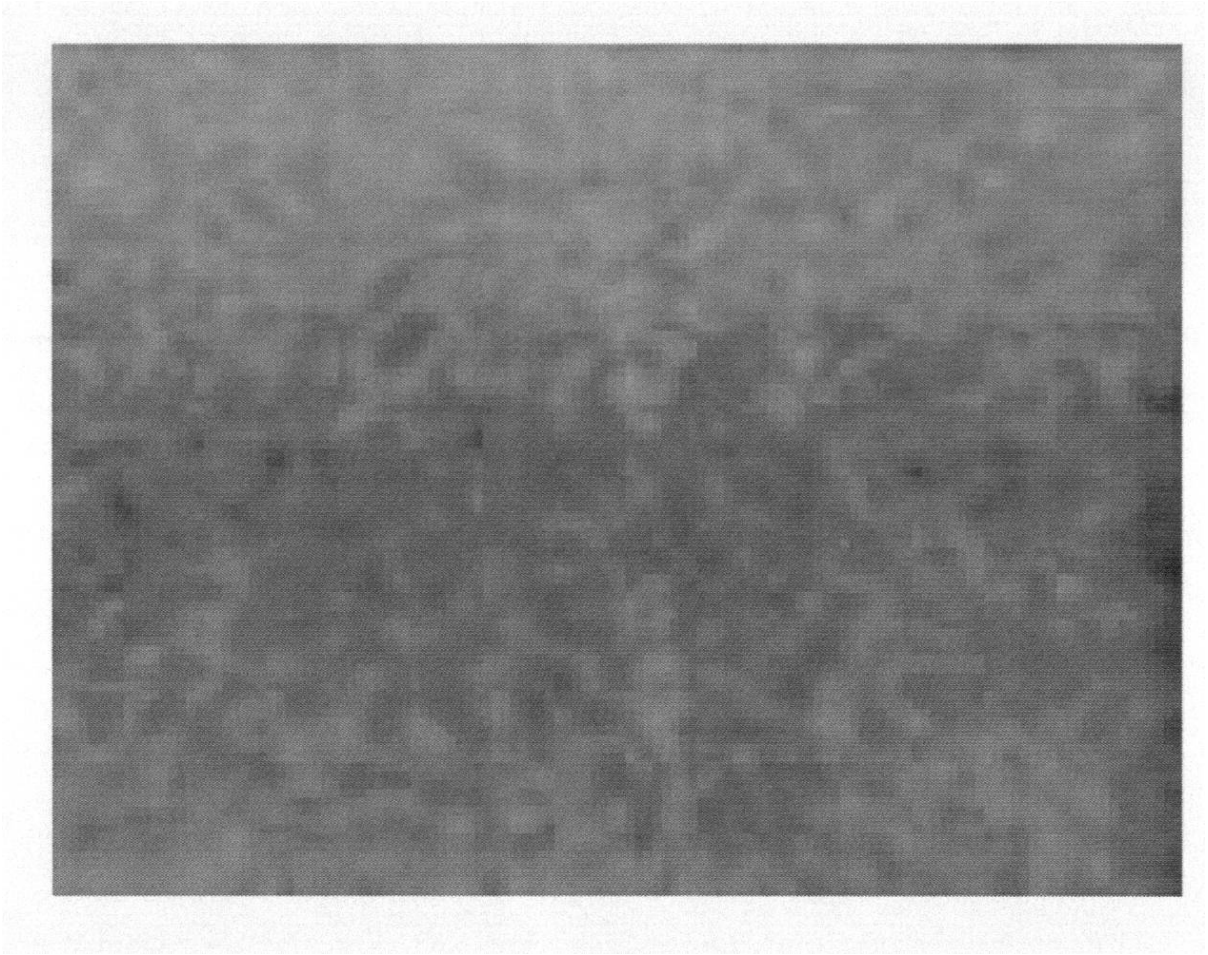
【図 9】



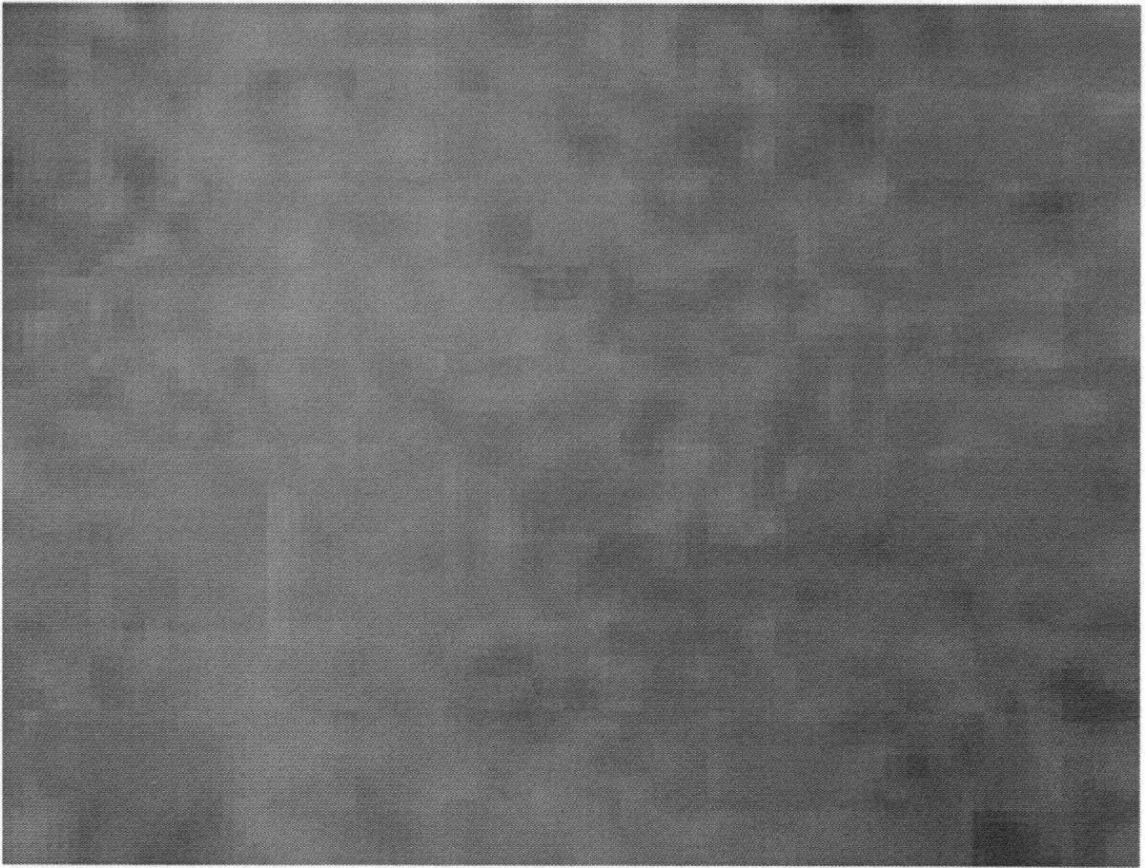
【図 10】



【図 11】



【図 12】



フロントページの続き

審査官 斎藤 克也

- (56)参考文献 特開平02-234916(JP,A)
特開2008-303525(JP,A)
特開2009-215692(JP,A)
特表平08-511585(JP,A)
特公昭61-035283(JP,B2)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
D01F 6/70
D01F 6/94