

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4684520号
(P4684520)

(45) 発行日 平成23年5月18日 (2011.5.18)

(24) 登録日 平成23年2月18日 (2011.2.18)

(51) Int. Cl.	F I
DO 1 F 6/70 (2006.01)	D O 1 F 6/70 Z
CO 8 G 18/66 (2006.01)	C O 8 G 18/66 B
CO 8 G 18/76 (2006.01)	C O 8 G 18/76 W

請求項の数 9 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2001-578526 (P2001-578526)	(73) 特許権者	505245302
(86) (22) 出願日	平成13年4月25日 (2001.4.25)		インヴィスタ テクノロジーズ エスアエルエル
(65) 公表番号	特表2003-531309 (P2003-531309A)		スイス 9000 ザンクトガレン ペスタロツィ シュトラーセ 2
(43) 公表日	平成15年10月21日 (2003.10.21)	(74) 代理人	100077481
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/013302		弁理士 谷 義一
(87) 国際公開番号	W02001/081443	(74) 代理人	100088915
(87) 国際公開日	平成13年11月1日 (2001.11.1)		弁理士 阿部 和夫
審査請求日	平成20年3月25日 (2008.3.25)	(72) 発明者	ナザン エリ ハウザー
(31) 優先権主張番号	09/558,564		アメリカ合衆国 22920 ヴァージニア州 アフトン ディック ウッズ ロード 8230
(32) 優先日	平成12年4月26日 (2000.4.26)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	09/790,422		
(32) 優先日	平成13年2月22日 (2001.2.22)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高い熱セット効率を有するスパンデックス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) ポリ (テトラメチレンエーテル- α -2-メチルテトラメチレンエーテル) グリコールと、

(B) 1-イソシアナト-4-[(4'-イソシアナトフェニル)メチル]ベンゼンと全ジイソシアネートを基準にして23~55モル%の1-イソシアナト-2-[(4'-イソシアナトフェニル)メチル]ベンゼンとの混合物と、

(C) 少なくとも1種の連鎖延長剤と、
の反応生成物から本質的になる、175~190℃で $\geq 85\%$ の熱セット効率を有するスパンデックス。

【請求項 2】

$\geq 0.020 \text{ dN/tex}$ のアンロードパワーを有することを特徴とする請求項1に記載のスパンデックス。

【請求項 3】

前記連鎖延長剤が、エチレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、1,3-シクロヘキサレンジアミン、1,3-ジアミノペンタン、およびそれらの混合物からなる群より選択され、かつ成分(A)および(B)の生成物が、2.4~4.6重量%のNCO部分を含有することを特徴とする請求項1に記載のスパンデックス。

【請求項 4】

前記連鎖延長剤が、全連鎖延長剤を基準にして60～95モル%のエチレンジアミンと、1,4-ブタンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、1,3-プロパンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、1,4-シクロヘキサレンジアミン、1,3-シクロヘキサレンジアミン、1,3-ジアミノペンタン、およびそれらの混合物からなる群より選択された連鎖延長剤との混合物であることを特徴とする請求項1に記載のスパンデックス。

【請求項5】

1-イソシアナト-2-[(4'-イソシアナトフェニル)メチル]ベンゼンが28～55モル%のレベルで存在することを特徴とする請求項1に記載のスパンデックス。

【請求項6】

175～190℃で $\geq 85\%$ の熱セット効率を有するスパンデックスを製造する方法であって、

(A) ポリ(テトラメチレンエーテル-co-2-メチルテトラメチレンエーテル)グリコールを、1-イソシアナト-4-[(4'-イソシアナトフェニル)メチル]ベンゼンと全ジイソシアネートを基準にして23～55モル%の1-イソシアナト-2-[(4'-イソシアナトフェニル)メチル]ベンゼンとの混合物に接触させて、2.4～4.6重量%のNCO部分を含有する生成物を形成する工程と；

(B) 工程(A)の生成物に溶媒を添加する工程と、

(C) 工程(B)の生成物を少なくとも1種の連鎖延長剤に接触させる工程と、

(D) 工程(C)の生成物を紡糸してスパンデックスを形成する工程と、
を含むことを特徴とする方法。

【請求項7】

1-イソシアナト-2-[(4'-イソシアナトフェニル)メチル]ベンゼンが25～55モル%のレベルで存在し、前記連鎖延長剤が、全連鎖延長剤を基準にして60～95モル%のエチレンジアミンと、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、1,4-シクロヘキサレンジアミン、1,3-シクロヘキサレンジアミン、および1,3-ジアミノペンタンからなる群より選択された連鎖延長剤との混合物であり、かつ前記スパンデックスが、毎分約750メートルを超える速度で紡糸されることを特徴とする請求項6に記載の方法。

【請求項8】

1-イソシアナト-2-[(4'-イソシアナトフェニル)メチル]ベンゼンが28～55モル%で存在することを特徴とする請求項6に記載の方法。

【請求項9】

前記スパンデックスが $\geq 0.020 \text{ dN/tex}$ のアンロードパワーを有し、かつ前記連鎖延長剤が、エチレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、1,3-プロパンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、1,4-シクロヘキサレンジアミン、1,3-シクロヘキサレンジアミン、1,3-ジアミノペンタン、およびそれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項8に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の背景)

(関連出願の相互参照)

本願は、2000年4月26日出願の同時係属出願第09/558,564号の一部継続出願である。

【0002】

(発明の分野)

本発明は、高い熱セット効率のかつ高いアンロードパワーのスパンデックスに関し、より具体的には、ポリエーテルグリコールと、2,4'-MDIと4,4'-MDIとの混合物と、連鎖延長剤とから調製されるスパンデックスに関する。

【0003】

(背景技術の説明)

スパンデックスおよびスパンデックス含有の布および衣服は、典型的には、良好な寸法安定性をもつ繊維または布を提供したり完成した衣服の形を整えたりするために熱セットされる。商業運転で使用される典型的な熱セット温度は、スパンデックスおよび6, 6-ナイロンを含有している布では195℃、布が6-ナイロンを含有しているときは190℃、布が綿を含有しているときは180℃である。綿とスパンデックスとを含有している布は熱セットすることが望ましいが、ナイロン含有布に使用される温度でのみスパンデックスが適切な熱セット効率をもつ場合、所要の高温に暴露されると損傷を受けるおそれのある綿含有布のときにスパンデックスを適切に熱セットすることができない。

【0004】

スパンデックスの熱セット効率を改良してスパンデックスを熱セットしうる温度を低下させるべく、さまざまな方法が使用されてきた。たとえば、米国特許第4, 973, 647号には、スパンデックスの製造時にコエクステンダー (co extender) として15~32モル%の2-メチル-1, 5-ペンタンジアミンを使用することが開示されている。しかし、かかる低レベルでは、綿含有布に対して許容される中程度の温度において十分に高い熱セット効率をもつスパンデックスを提供することはできない。米国特許第5, 000, 899号、同第5, 948, 875号および同第5, 981, 686号は、スパンデックスの熱セット効率を増大させるために2-メチル-1, 5-ペンタンジアミンおよび1, 3-ジアミノペンタン連鎖延長剤をそれぞれ高い割合で使用することを開示している。しかし、ポリマーのかかる大幅な変更は、繊維の性質に有害な影響を及ぼすおそれがある。米国特許第5, 539, 037号は、熱セット効率を増大させるためにスパンデックス中でアルカリ金属のカルボン酸塩およびチオシアン酸塩を低濃度で使用することを開示している。しかしながら、かかる塩は、布処理中に溶解により除去される可能性があり、それによってそれらの有効性は低減されるおそれがある。

【0005】

特開平7-82608号は、1-イソシアナト-4-[(4'-イソシアナトフェニル)メチル]ベンゼン(「4, 4'-MDI」)と共に3~13モル%のイソシアナト-2-[(4'-イソシアナトフェニル)メチル]ベンゼン(「2, 4'-MDI」)を組み入れることを開示している。さらに、2, 4'-MDIが13モル%を超えるレベルのときに得られるスパンデックスの性質は高温で許容できないと述べている。

【0006】

特開平8-020625号、同8-176253号、および同8-176268号ならびに米国特許第3, 631, 138号および同第5, 879, 799号はまた、種々のレベルの2, 4'-MDIの使用を開示している。しかし、かかる組成物からできたスパンデックスの性質は、高い熱セット効率、伸びおよびアンロードパワーの所望の組み合わせを有していない。

【0007】

スパンデックスの熱セット効率を改良することが依然として必要である。

【0008】

(発明の概要)

およそ175~190℃で $\geq 85\%$ の熱セット効率を有する、本発明のスパンデックスは、ポリ(テトラメチレンエーテル-co-2-メチルテトラメチレンエーテル)グリコールと、1-イソシアナト-4-[(4'-イソシアナトフェニル)メチル]ベンゼン(4, 4'-MDI)と全ジイソシアネートを基準にして23~55モル%の1-イソシアナト-2-[(4'-イソシアナトフェニル)メチル]ベンゼン(2, 4'-MDI)との混合物と、少なくとも1種の連鎖延長剤とから調製される。

【0009】

(発明の詳細な説明)

予想外なことに、4, 4'-MDIと2, 4'-MDIとの混合物の形態で高レベルの2, 4'-MDIを用いて調製したスパンデックスの熱セット効率が、低レベルの2, 4'

10

20

30

40

50

—MDIが存在するときに観測される熱セット効率よりも顕著に改良されることをこのたび見いだした。熱セット温度が高くなるので、したがって、熱セット効率も高くなるので、本発明のスパンデックスに見られる改良は、スパンデックス含有布および綿または羊毛に特有な低い熱セット温度ならびにスパンデックス含有布およびナイロンのような硬質繊維に用いられるより高い温度のいずれにおいても、有用かつ有利である。それと同時に、アンロードパワーは少なくとも約0.020 dN/texに保持され、破断点伸びは増大される。

【0010】

本明細書中で使用する場合、スパンデックスとは、繊維形成物質が、少なくとも85重量%のセグメント化ポリウレタンから構成された長鎖合成エラストマーである人造繊維を意味する。ポリウレタンは、ポリエーテルグリコールと、ジイソシアネートの混合物と、連鎖延長剤とから調製され、次に、熔融紡糸、乾式紡糸または湿式紡糸されて繊維を形成する。

10

【0011】

本発明のスパンデックスの作製に使用するのに好適なポリエーテルグリコールは、ポリ(テトラメチレンエーテル—c o—2—メチルテトラメチレンエーテル)グリコールであり、およそ1500~4000の数平均分子量が有することができ、2—メチルテトラメチレンエーテル部分は、グリコール中の全エーテル部分を基準にしておよそ4~20モル%の範囲で存在することができる。かかるコポリエーテルは、テトラヒドロフランと3—メチルテトラヒドロフランとの共重合により調製することができる。

20

【0012】

本発明のスパンデックスの作製において、ジイソシアネートの混合物が使用される。ジイソシアネート混合物の少なくともおよそ45モル%は4,4'—MDIであり、およそ23~55モル%は2,4'—MDIである。ジイソシアネート混合物を高分子グリコールに接触させると、イソシアネート末端グリコールと未反応ジイソシアネートとの混合物を含むキャップ化グリコールが生成する。所望の熱セット効率を得るために、特に単一の連鎖移動剤を使用する場合、およそ28~55モル%の2,4'—MDIを利用することが好ましい。

【0013】

キャップ化グリコールは、典型的には、ジメチルアセトアミド、N—メチルピロリドン、またはジメチルホルムアルデヒドのような好適な溶媒に溶解され、次いで、ポリマーを形成するために少なくとも1種の2官能性連鎖延長剤と、場合によりポリマーの分子量を制御するために単官能性連鎖停止剤と接触される。

30

【0014】

ポリウレタンウレアが望ましい場合、連鎖延長剤はジアミンであり、たとえば、エチレンジアミン(「EDA」)、1,3—および1,4—ブタンジアミン、1,3—ジアミノ—2,2—ジメチルブタン、1,6—ヘキサレンジアミン、1,2—プロパンジアミン(「1,2PDA」)、1,3—プロパンジアミン、N—メチルアミノビス(3—プロピルアミン)、2—メチル—1,5—ペンタンジアミン(「MPMD」)、1,5—ジアミノペンタン、1,4—シクロヘキサレンジアミン、1,3—ジアミノ—4—メチルシクロヘキサン、1,3—シクロヘキサレンジアミン、1,1'—メチレン—ビス(4,4'—ジアミノヘキサン)、3—アミノメチル—3,5,5—トリメチルシクロヘキサン、1,3—ジアミノペンタン、m—キシレンジアミン、およびそれらの混合物である。場合により、ジエチルアミン(「DEA」)、シクロヘキシルアミン、またはn—ヘキシルアミンなどの連鎖停止剤(典型的には、全アミン成分を基準にして5~15当量パーセントで使用される)を、ポリマーの分子量を制御するために使用することができる。

40

【0015】

特に、EDAと、MPMD、1,4—シクロヘキサレンジアミン、1,3—シクロヘキサレンジアミン、および1,3—ジアミノペンタンからなる群より選択されたジアミンとの混合物を使用することができ、その際、全連鎖延長剤を基準にして60~95モル%のEDA

50

が利用される。キャップ化グリコール中のNCO部分の含量は、約2.4～4.6重量%であることができる。

【0016】

次に、得られたポリウレタンウレアの溶液を湿式紡糸または乾式紡糸してスパンデックスを形成することができる。繊維紡糸速度が速い場合、たとえば、毎分約750メートルを超える場合、所望の高い熱セット効率を達成するために、2,4'-MDIは典型的には25～55モル%のレベルで存在する。

【0017】

ポリウレタンが望ましい場合、連鎖延長剤はジオールであり、たとえば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、または1,4-ブタンジオールである。かかるポリウレタンは、熔融紡糸、乾式紡糸、または湿式紡糸することができる。

10

【0018】

本発明の有益な態様を損なわないかぎり、本発明のスパンデックス中でさまざまな添加剤を使用することもできる。その例には、二酸化チタンなどの艶消剤、ヒドロタルサイトなどの安定化剤、たとえば、ハントライトとヒドロマグネサイトとの混合物（たとえば、繊維重量を基準にして約0.75重量%で使用する）、硫酸バリウム、ヒンダードフェノールおよび酸化亜鉛、染料および染色促進剤、ヒンダードアミン光安定化剤、UV遮蔽剤などが含まれる。

【0019】

実施例において、キャップ化グリコールのイソシアネート部分の含量パーセントは、次式から計算した。

20

【0020】

【数1】

$$\%NCO = \frac{100 \times (2 \times NCO \text{ fw} \times (C.R. - 1))}{\text{グリコール mw} + (C.R. \times \text{ジイソシアネート mw})}$$

【0021】

式中、「fw」は、式量を意味し、「mw」は、分子量を意味し、「C. R.」は、キャッピング比（ジイソシアネート対高分子グリコールのモル比）を意味し、「グリコール」は、高分子グリコールを意味し、「NCO」は、その式量が42.02であるイソシアネート部分を表している。改良された紡糸連続性を得るために、本発明のスパンデックスの作製に用いられるキャップ化グリコール中のNCO部分の含量は約2.4～4.6%であることが好ましい。

30

【0022】

表中、「Comp.」と記されたサンプルは、本発明の範囲外にある比較サンプルである。

【0023】

スパンデックスの強度および弾性は、ASTM D 2731-72の一般的な方法に従って測定した。3本のフィラメント、2インチ（5cm）のゲージ長および0から300%の伸長サイクルを用いて、それぞれ巻取装置から「そのまま」、すなわち、スカーリングや他の処理を行わずに、測定を行った。毎分50cmの一定の伸長速度でサンプルを5回サイクルさせ、次に、5回目の伸長の後、300%伸長の状態を30秒間保持した。ロードパワー、すなわち、最初の伸長時にスパンデックスに加わる応力を、1回目のサイクルにおいて200%伸長で測定し、デシニュートン/テックス単位で表中に報告し、「LP」と記した。アンロードパワー、すなわち、5回目のアンロードサイクルにおける200%伸長時の応力についても、デシニュートン/テックス単位で報告し、「UP」と記した。ロードおよびアンロードパワーは、±0.0002dN/texの精度で測定できるかと推定された。破断点伸びパーセント（「Eb」）は、6回目の伸長で測定した。5回の0～300%伸長/緩和サイクルに付されたサンプルの残留歪パーセントについても測

40

50

定した。残留歪パーセント（「残留歪%」）は、次のように計算した。

$$\text{残留歪\%} = 100 (L_f - L_o) / L_o$$

式中、 L_o および L_f は、それぞれ、5回の伸長／緩和サイクルの前および後で、張力を加えずに伸ばしたときのフィラメント（糸）の長さである。

【0024】

熱セット効率を測定するために、糸サンプルを10cmフレームに取り付け、1.5倍に延伸した。175℃（特に記載のない限り）まで120秒間予備加熱したオーブンにフレーム（サンプル付き）を水平に配置した。サンプルを緩和させ、そしてフレームを室温まで冷却させた。次に、0.14%のDuponol（登録商標）EP洗浄剤を含有する熱湯溶液中にサンプル（依然としてフレーム上で緩和させた状態）を60分間浸漬した（仕上り剤を除去するため、DuPontから入手可能）。その後、サンプル（依然としてフレーム上で緩和させた状態）を熱湯（pH=5、モック染料）中に30分間入れた。フレームおよびサンプルを浴から取り出して乾燥させた。糸サンプルの長さを測定し、次式により熱セット効率（HSE、パーセントとして）を計算した。

【0025】

【数2】

$$\text{HSE\%} = \frac{\text{熱セット長さ} - \text{もとの長さ}}{\text{延伸長さ} - \text{もとの長さ}} \times 100$$

【0026】

スパンデックスと綿または羊毛とを含有する布での使用のためには、175℃において少なくとも約85%のスパンデックス熱セット効率が必要である。ナイロンのような硬質繊維と併用するために、190℃で類似の熱セット効率を達成することができる。

【0027】

本発明で利用されるジイソシアネート異性体の混合物を作製するために、2,4'-異性体レベルの低いMDI（Isonate（登録商標）125MDR, Dow Chemicalから）と2,4'-異性体量の多いMDI（Mondur（登録商標）ML, Bayer AG）とを混合することにより、表に示される2,4'-異性体レベルを得た。15メートルDB-1701キャピラリーカラムを用い、最初の2分間のホールドタイムに続き8°/分で150から230℃まで昇温して、出発ジイソシアネートに関するGC分析を行った。その結果、4,4'-、2,4'-および2,2'-異性体に対する保持時間が、それぞれ、15.5、13.8および12.6分であることがわかった。スパンデックス用のポリウレタンウレアの製造で商業的に使用されているIsonate（登録商標）125MDRを分析したところ、1.9モル%の2,4'-異性体を含有していることが判明した。Mondur（登録商標）MLでは、4,4'/2,4'/2,2'-異性体のモル分布は、44.9/53.2/1.9であることがわかった。これらの結果は、CDCl₃溶媒を用いたVarian 300 MHzフーリエ変換分光計による¹H NMR分析によって実質的に確認された。3種の異性体中のメチレン水素の吸収は、4,4'-、2,4'-および2,2'-異性体に対して、それぞれδ=3.90、3.97および4.02に観測された。

【0028】

比較目的のために実施例で使用されたポリ（テトラメチレンエーテル）グリコール（「PO4G」）は、1800の数平均分子量を有し（Terathane（登録商標）1800、E. I. du Pont de Nemours and Companyの登録商標）、ポリ（テトラメチレンエーテル-co-2-メチルテトラメチレンエーテル）グリコール（「2MePO4G」）は、3500の数平均分子量および12.5モル%の2-メチルテトラメチレンエーテル部分レベルを有していた（Terathane（登録商標）III、E. I. du Pont de Nemours and Companyの登録商標）。

【0029】

使用したエチレンジアミン（「EDA」）は、UHPグレードであった（Union Carbide）。使用した2-メチル-1,5-ペンタンジアミン（「MPMD」）は、Dytek（登録商標）Aであった（E. I. du Pont de Nemours and Companyの登録商標）。

【0030】

MDI混合物を高分子グリコールに接触させてイソシアネート末端（キャップ化）グリコールと未反応ジイソシアネートとの混合物を形成することにより、ポリウレタンウレアを調製した。DMAcを添加し、得られた溶液を少なくとも1種の連鎖延長剤および少量の連鎖停止剤と接触させてポリマー溶液を形成した。追加のスラリーをポリマー溶液に激しく混合しながら添加した。このスラリーは、1.5重量%の2,4,6-トリス（2,6-ジメチル-4-tert-ブチル-3-ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート（Cyanox（登録商標）1790, Cytec Industries）と、ビス（4-イソシアナトシクロヘキシル）メタンおよびN-tert-ブチルジエタノールアミン（Methacrol（登録商標）2462, E. I. du Pont de Nemours and Companyの登録商標）から調製された0.5重量%のポリマーと、0.6重量%のシリコン油とを最終繊維中に含有させるような組成であった。得られた紡糸溶液をDMAcから乾式紡糸してカラム中に送り、そこに熱い窒素ストリームを供給し、得られたスパンデックスフィラメントを凝集させ（融合させ）、スピン仕上げを施し、次に、繊維を巻き取った。紡糸速度は毎分約275メートルであり、繊維は37〜44デシテックスであった。

【0031】

（実施例）

2MePO4G、および比較サンプル1用のPO4G、数レベルの2,4'-MDI（いずれの場合も3.4%NCO）、EDA、（サンプル13中、10モル%MPMD）ならびにジエチルアミンからポリウレタンウレアを作製し、次に、乾式紡糸した。得られたスパンデックスの性質を表中に報告する。

【0032】

【表1】

表						
サンプル	1*	2***	3**	4****	5***	Comp. 1*
2,4'-MDI, mole %	24.7	24.7	30.2	36.0	53.2	53.2
EDA, mole%	100	90	100	100	100	100
MPMD, mole%	0	10	0	0	0	0
HSE, %	75	80	91	88	96	94
HSE %, at 190°C	91	93	測定せず			
I.P	0.068	0.061	0.054	0.048	0.054	0.056
UP	0.026	0.024	0.025	0.022	0.022	0.015
Eb, %	623	681	679	694	682	614
Set, %	24	25	24	24	26	25

* 2回の紡糸の平均

** 3回の紡糸の平均

*** 4回の紡糸の平均

**** 2回の紡糸の平均、HSE は1回の紡糸に対する測定値

【0033】

表中のデータを見てわかるようにまたそれらから類推されるように、175℃において少なくとも85%の熱セット効率を達成するためには、少なくとも約28モル%の2,4'-MDIのレベルが必要である（1種の連鎖延長剤だけを用いた場合でさえも）。しかしながら、さらに低いレベル、すなわち、約23モル%超でさえも、190℃で熱セットしたときにHSE ≥ 85%を有する本発明のスパンデックスが作製された（ナイロンなどの

硬質繊維に使用されるような)。2, 4'-MDIが約55モル%を超えると、アンロードパワーは許容しえないほどまで低減されるであろう。PO4Gから調製されたスパンデックスに対する比較サンプル1のデータは、かかるスパンデックスが許容しえないアンロードパワーを有していて、本発明の範囲外にあることを示している。

フロントページの続き

(72)発明者 ゴードン ウィリアム セリング
アメリカ合衆国 22980 ヴァージニア州 ウェインズボロ サムター ロード 613

審査官 井上 政志

(56)参考文献 特開平07-082608 (JP, A)
米国特許第03631138 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
D01F1/00-6/96
D01F9/00-9/04