(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3602668号
(P3602668)
(45)発行日　平成16年12月15日(2004.12.15)　(24)登録日　平成16年10月1日(2004.10.1)

(51)Int.Cl.[7]		F I		
D01F	6/94	D01F	6/94	A
C08K	5/13	C08K	5/13	
C08L	75/06	C08L	75/06	
D01F	6/70	D01F	6/70	B

請求項の数 6　(全 21 頁)

(21)出願番号　特願平8-286813
(22)出願日　平成8年10月29日(1996.10.29)
(65)公開番号　特開平10-130954
(43)公開日　平成10年5月19日(1998.5.19)
審査請求日　平成14年9月20日(2002.9.20)

(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(72)発明者　中山　公男
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　加藤　充
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　平井　広治
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

審査官　澤村　茂実

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリウレタン弾性繊維およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

チタン系エステル化触媒を使用して製造され、かつ、その製造原料として用いられるポリオール成分が炭素数５～１２の分岐鎖状の脂肪族ジオールを含むエステル系高分子ポリオール（ａ）成分、有機ジイソシアネート（ｂ）成分および鎖伸長剤（ｃ）成分から構成された、長鎖ハードセグメント含有率が５４～９０％である熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）に対して、フェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物（II）を１０～１００００ｐｐｍ含有する熱可塑性ポリウレタン組成物からなるポリウレタン弾性繊維であって、該ポリウレタン弾性繊維を２４０℃で１２０分間溶融処理した場合における、熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）の長鎖ハードセグメント含有率の溶融加熱保持率が９０％以上であることを特徴とするポリウレタン弾性繊維。

【請求項２】

スズ系ウレタン化触媒（III）を、熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）に対して０．１～１５ｐｐｍ（スズ原子換算）含有する請求項１記載のポリウレタン弾性繊維。

【請求項３】

チタン系エステル化触媒を使用して重合反応を行った後、該チタン系エステル化触媒の活性を、得られたエステル系高分子ポリオールの重量に基づいて１重量％以上の水で低下させることにより得られ、かつ、その製造原料として用いられるポリオール成分が炭素数５～１２の分岐鎖状の脂肪族ジオールを含むエステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を反応させて得られた、長鎖ハードセグメント

含有率が５４～９０％である熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）に対して、フェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物（II）を１０～１００００ｐｐｍ配合して得られた熱可塑性ポリウレタン組成物を用いて溶融紡糸を行うか、または上記の熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）に対して、フェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物（II）を１０～１００００ｐｐｍ配合しながら溶融紡糸を行うことを特徴とする請求項１記載のポリウレタン弾性繊維の製造方法。

【請求項４】

チタン系エステル化触媒を使用して重合反応を行った後、該チタン系エステル化触媒の活性を、得られたエステル系高分子ポリオールの重量に基づいて１重量％以上の水で低下させることにより得られ、かつ、その製造原料として用いられるポリオール成分が炭素数５～１２の分岐鎖状の脂肪族ジオールを含むエステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を、１０～１００００ｐｐｍのフェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物（ＩＩ）の存在下に反応させて得られた熱可塑性ポリウレタン組成物を用いて溶融紡糸を行うか、または上記の高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を、１０～１００００ｐｐｍのフェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物（ＩＩ）の存在下に反応させて熱可塑性ポリウレタンを形成させながら溶融紡糸を行うことを特徴とする請求項１記載のポリウレタン弾性繊維の製造方法。

【請求項５】

チタン系エステル化触媒を使用して重合反応を行った後、該チタン系エステル化触媒の活性を低下させることにより得られ、かつ、その製造原料として用いられるポリオール成分が炭素数５～１２の分岐鎖状の脂肪族ジオールを含むエステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を０．１～１５ｐｐｍ（スズ原子換算）のスズ系ウレタン化触媒（III）の存在下に反応させて得られた、長鎖ハードセグメント含有率が５４～９０％である熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）に対して、フェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物（II）を１０～１００００ｐｐｍ配合して得られた熱可塑性ポリウレタン組成物を用いて溶融紡糸を行うか、または上記の熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）に対して、フェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物（II）を１０～１００００ｐｐｍ配合しながら溶融紡糸を行うことを特徴とする請求項２記載のポリウレタン弾性繊維の製造方法。

【請求項６】

チタン系エステル化触媒を使用して重合反応を行った後、該チタン系エステル化触媒の活性を低下させることにより得られ、かつ、その製造原料として用いられるポリオール成分が炭素数５～１２の分岐鎖状の脂肪族ジオールを含むエステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を、１０～１００００ｐｐｍのフェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物（II）および０．１～１５ｐｐｍ（スズ原子換算）のスズ系ウレタン化触媒（III）の存在下に反応させて得られた熱可塑性ポリウレタン組成物を用いて溶融紡糸を行うか、または上記の高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を、１０～１００００ｐｐｍのフェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物（II）および０．１～１５ｐｐｍ（スズ原子換算）のスズ系ウレタン化触媒（III）の存在下に反応させて熱可塑性ポリウレタンを形成させながら溶融紡糸を行うことを特徴とする請求項２記載のポリウレタン弾性繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フェノール系化合物を含有する熱可塑性ポリウレタン組成物からなるポリウレタン弾性繊維およびその製造方法に関する。より詳細には、本発明は、耐熱性、耐熱水性、耐加水分解性、弾性回復性などの諸性能に優れるポリウレタン弾性繊維およびその製造方法に関する。

【０００２】
【従来の技術】
熱可塑性ポリウレタンの製造に際しては、ソフトセグメントを構成する原料としてポリエステルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオールなどの各種高分子ポリオールが使用されている。なかでも、ポリエステルポリオールは、得られる熱可塑性ポリウレタンが力学的特性に優れているため、広く使用されている。
【０００３】
ポリエステルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカーボネートポリオール（ポリ炭酸エステルポリオール）などのエステル系高分子ポリオールは、通常、ポリカルボン酸もしくはそのエステル、無水物などのエステル形成性誘導体とポリオールとを直接エステル化反応またはエステル交換反応により重縮合反応させるか、あるいはラクトンを開環重合反応させることにより製造される。これらのエステル系高分子ポリオールを与えるエステル化反応の触媒（エステル化触媒）としては、チタン系化合物が高活性であることから広く用いられている。しかしながら、チタン系エステル化触媒を使用して製造されたエステル系高分子ポリオールを、そのチタン系エステル化触媒の活性を十分に低下させずに用いて製造された熱可塑性ポリウレタンでは、溶融重合中および溶融紡糸中にハードセグメントとソフトセグメント間でのエステル－ウレタン交換反応が起こり、ポリウレタン分子鎖におけるブロック性が低下（すなわち、部分的にランダム化）するため、このような熱可塑性ポリウレタンから得られる弾性繊維は、耐熱性、耐熱水性および耐加水分解性などの各種性能に劣ったものになる。
【０００４】
このような問題点を改良するため、チタン系エステル化触媒を使用して製造されたエステル系高分子ポリオールに、▲１▼水を加えた後、加熱することによりチタン系エステル化触媒を失活させる方法（ＷＯ９２／１９８００号公報、ＷＯ９４／２５５２９号公報参照）、▲２▼該高分子ポリオールに水を加えて加熱した後、式；$(RO)_nP(O)_m(OH)_{3-n}$（式中、ｍは０または１、ｎは０、１または２、Ｒは炭化水素基を表す）で示されるリン化合物を添加する方法（特開平５－２３９２０１号公報）が提案されている。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、上記▲１▼による方法では、チタン系エステル化触媒の失活は不完全であり、さらに、一旦失活した触媒活性が溶融紡糸中に回復する傾向がある。例えば、ハードセグメントの含有量が多いポリウレタンや、部分的に架橋が導入されたようなポリウレタンを紡糸する時のように、高温で溶融紡糸する場合や、あるいは細デニール糸を製造する時のように紡糸機内の溶融滞留時間が３０～６０分と長い場合には、上記▲１▼の方法で得られた高分子ポリオールを用いて製造された熱可塑性ポリウレタンでは、溶融紡糸中にウレタンを構成するハードセグメントとソフトセグメントのランダム化が進行するため、耐熱性、耐熱水性などに劣ったポリウレタン弾性繊維しか得られない。更に、紡糸時の溶融滞留中に、一旦失活したチタン系エステル化触媒の活性が回復し、これが加水分解触媒として作用するため、得られるポリウレタン弾性繊維は耐加水分解性にも劣ったものとなる。このような弾性繊維は、例えば、高温染色条件で染色されるポリエステル繊維や、加工中に高温で熱処理されるナイロン繊維などとの共用に用いるには、耐熱水性、耐加水分解性、耐熱性などの性能が不十分であり、用途展開に制約が大きい。また、リン化合物を添加する上記▲２▼による方法で得られた高分子ポリオールを用いて製造されたポリウレタン弾性繊維は、リン化合物を含んでいるため、耐加水分解性に劣るという問題点を有している。
【０００６】
本発明の目的は、耐熱性、耐熱水性、耐加水分解性、弾性回復性などの諸性能に優れたポリウレタン弾性繊維および該ポリウレタン弾性繊維の製造方法を提供することにある。

【０００７】
【課題を解決するための手段】
上記の目的を達成するべく本発明者らが検討を重ねた結果、チタン系エステル化触媒を使用して製造されたエステル系高分子ポリオールであって、該チタン系エステル化触媒の活性を低下させたエステル系高分子ポリオールから得られる熱可塑性ポリウレタンに、フェノール性水酸基を有する化合物を配合した熱可塑性ポリウレタン組成物を用いることにより、耐熱性、耐熱水性、耐加水分解性、弾性回復性などの諸性能に優れたポリウレタン弾性繊維が得られることを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成した。
【０００８】
すなわち、本発明は、チタン系エステル化触媒を使用して製造され、かつ、その製造原料として用いられるポリオール成分が炭素数５～１２の分岐鎖状の脂肪族ジオールを含むエステル系高分子ポリオール（ａ）成分、有機ジイソシアネート（ｂ）成分および鎖伸長剤（ｃ）成分から構成された、長鎖ハードセグメント含有率が５４～９０％である熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）に対して、フェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物（II）を１０～１００００ｐｐｍ含有する熱可塑性ポリウレタン組成物からなるポリウレタン弾性繊維であって、該ポリウレタン弾性繊維を２４０℃で１２０分間溶融処理した場合における、熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）の長鎖ハードセグメント含有率の溶融加熱保持率が９０％以上であることを特徴とするポリウレタン弾性繊維に関する。
【０００９】
本発明は、チタン系エステル化触媒を使用して重合反応を行った後、該チタン系エステル化触媒の活性を低下させることにより得られ、かつ、その製造原料として用いられるポリオール成分が炭素数５～１２の分岐鎖状の脂肪族ジオールを含むエステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を反応させて得られた、長鎖ハードセグメント含有率が５４～９０％である熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）に対して、フェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物（II）を１０～１００００ｐｐｍ配合して得られた熱可塑性ポリウレタン組成物を用いて溶融紡糸を行うか、または上記の熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）に対して、フェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物（II）を１０～１００００ｐｐｍ配合しながら溶融紡糸を行うことを特徴とする上記のポリウレタン弾性繊維の製造方法に関する。
【００１０】
更に、本発明は、チタン系エステル化触媒を使用して重合反応を行った後、該チタン系エステル化触媒の活性を低下させることにより得られ、かつ、その製造原料として用いられるポリオール成分が炭素数５～１２の分岐鎖状の脂肪族ジオールを含むエステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を、１０～１０００ｐｐｍのフェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物（II）の存在下に反応させて得られた熱可塑性ポリウレタン組成物を用いて溶融紡糸を行うか、または上記の高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を、１０～１０００ｐｐｍのフェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物（II）の存在下に反応させて熱可塑性ポリウレタンを形成させながら溶融紡糸を行うことを特徴とする上記のポリウレタン弾性繊維の製造方法に関する。
【００１１】
【発明の実施の形態】
本発明で用いられる熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）は、エステル系高分子ポリオール（ａ）成分、有機ジイソシアネート（ｂ）成分および鎖伸長剤（ｃ）成分から構成される。
【００１２】
エステル系高分子ポリオール（ａ）とは、エステル結合を分子内に有し、且つ分子鎖末端に水酸基を有する高分子であり、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカーボネートポリオール（ポリ炭酸エステルポリオール）などを挙げることができる。該エステル系高分子ポリオールの数平均分子量は１０００～８０００であるのが好ましく、１２００～６０００であるのがより好ましい。なお、本明細

書でいう高分子ポリオールの数平均分子量は、いずれもＪＩＳ　Ｋ　１５７７に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量である。

【００１３】

上記ポリエステルポリオールは、例えば、常法に従って、ポリカルボン酸またはそのエステル、無水物などのエステル形成性誘導体とポリオールとを直接エステル化反応もしくはエステル交換反応に付すことにより得られる。

【００１４】

ポリエステルポリオールの製造原料として用いられるポリカルボン酸としては、例えば、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、ドデカンジカルボン酸、２－メチルコハク酸、２－メチルアジピン酸、３－メチルアジピン酸、３－メチルペンタン二酸、２－メチルオクタン二酸、３，８－ジメチルデカン二酸、３，７－ジメチルデカン二酸などの炭素数５～１２の脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などを挙げることができ、これらのうち１種または２種以上を用いることができる。これらのなかでも、炭素数が５～１２の脂肪族ジカルボン酸を使用するのが好ましく、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸を使用するのがより好ましい。さらに、前記したようなジカルボン酸と共に、少量の３官能以上のポリカルボン酸を併用することができる。３官能以上のポリカルボン酸としては、トリメリット酸、トリメシン酸などのトリカルボン酸などを挙げることができ、これらのうち１種または２種以上を用いることができる。

【００１５】

ポリエステルポリオールの製造原料として用いられるポリオール成分としては、例えば、ネオペンチルグリコール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２－メチル－１，８－オクタンジオールなどの炭素数５～１２の分岐鎖状の脂肪族ジオールを挙げることができ、これらのうち１種または２種以上を用いることができる。これらのなかでも、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２－メチル－１，８－オクタンジオールなどの炭素数５～１２の分岐鎖状の脂肪族ジオールを使用するのが好ましい。さらに、前記したようなジオールと共に、少量の３官能以上のポリオールを併用することができる。３官能以上のポリオールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、ヘキサントリオール、トリメチロールブタン、トリメチロールペンタン、ペンタエリスリトールなどを挙げることができ、これらのうち１種または２種以上を用いることができる。これらのなかでも、トリメチロールプロパンを用いるのが好ましい。

【００１６】

上記したポリカーボネートポリオールは、例えば、ポリオールとジアルキルカーボネート、ジアルキレンカーボネート、ジアリールカーボネートなどのカーボネート化合物との反応により得られる。ポリカーボネートポリオールの製造原料であるポリオールとしては、ポリエステルポリオールの製造原料として先に例示したポリオールを用いることができる。また、ジアルキルカーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどを、ジアルキレンカーボネートとしてはジエチレンカーボネートなどを、ジアリールカーボネートとしてはジフェニルカーボネートなどを挙げることができる。

【００１７】

上記したポリエステルポリカーボネートポリオールは、例えば、ポリオール、ポリカルボン酸およびカーボネート化合物を同時に反応させることにより得られる。あるいは、予め上記した方法によりポリエステルポリオールおよびポリカーボネートポリオールをそれぞれ合成し、次いでそれらをカーボネート化合物と反応させるか、またはポリオールおよびポリカルボン酸と反応させることによって得られる。

【００１８】

エステル系高分子ポリオール（ａ）は、チタン系エステル化触媒を用いて製造されたものである。チタン系エステル化触媒としては、チタン酸、テトラアルコキシチタン化合物、チタンアシレート化合物、チタンキレート化合物などを挙げることができる。より具体的

には、テトライソプロピルチタネート、テトラ－ｎ－ブチルチタネート、テトラ－２－エチルヘキシルチタネート、テトラステアリルチタネートなどのテトラアルコキシチタン化合物；ポリヒドロキシチタンステアレート、ポリイソプロポキシチタンステアレートなどのチタンアシレート化合物；チタンアセチルアセトネート、トリエタノールアミンチタネート、チタンアンモニウムラクテート、チタンエチルラクテート、チタンオクチレングリコレートなどのチタンキレート化合物などを挙げることができる。

【００１９】

チタン系エステル化触媒の使用量は、目的とするエステル系高分子ポリオール（ａ）の製造およびその後の熱可塑性ポリウレタンの製造への使用に適した使用量を適宜選択して採用すればよく、特に制限されないが、一般に、エステル系高分子ポリオール（ａ）を形成するための原料成分の全重量に対して、約０．１～５０ｐｐｍの範囲内であるのが好ましく、約１～３０ｐｐｍの範囲内であるのがより好ましい。チタン系エステル化触媒の使用量が少なすぎると、エステル系高分子ポリオール（ａ）の生成に極めて長い時間を要するようになり、また得られたエステル系高分子ポリオール（ａ）に着色を生ずることがある。一方、チタン系エステル化触媒の使用量が多すぎると、過剰分の触媒がエステル系高分子ポリオール（ａ）の生成の促進に寄与しないのみならず、むしろエステル系高分子ポリオール（ａ）合成後におけるチタン系エステル化触媒の十分な活性低下を困難にするので好ましくない。

【００２０】

エステル系高分子ポリオール生成物からのチタン系エステル化触媒の除去には、通常、煩雑な工程を伴うので、生成したエステル系高分子ポリオールは、一般にチタン系エステル化触媒を分離することなく、そのままポリウレタンの製造に使用されることが多い。したがって、本発明における「チタン系エステル化触媒を使用して製造され、かつ、その製造原料として用いられるポリオール成分が炭素数５～１２の分岐鎖状の脂肪族ジオールを含むエステル系高分子ポリオール」とは、一般に、反応に使用したチタン系エステル化触媒を分離除去することなくそのまま含有しているエステル系高分子ポリオールをいうが、精製などを行うことによってチタン系エステル化触媒の含有量を低下させたエステル系高分子ポリオールも包含する。

【００２１】

２４０℃で１２０分間溶融処理した場合に、長鎖ハードセグメント含有率の溶融加熱保持率が９０％以上である本発明のポリウレタン弾性繊維を得るためには、エステル系高分子ポリオール（ａ）中に含有されているチタン系エステル化触媒の活性を十分に低下させることが重要である。エステル系高分子ポリオール中に含有されるチタン系エステル化触媒の活性低下処理は、該チタン系エステル化触媒の触媒活性を完全に喪失させるものであってもよく、また所望の程度に低下させるものであってもよい。チタン系エステル化触媒の活性の低下は、チタン系エステル化触媒含有エステル系高分子ポリオールを加熱条件下に水と接触させる方法により行うのが好ましい。また、チタン系エステル化触媒の活性の低下は、チタン系エステル化触媒含有エステル系高分子ポリオールに、リン酸、リン酸エステル、亜リン酸、亜リン酸エステルなどのリン化合物を添加する方法により行うことも可能である。但し、後者の方法では、チタン系エステル化触媒の活性を十分に低下させるためには、チタン系エステル化触媒に対して等モル量以上のリン化合物を必要とすることから、処理後のエステル系高分子ポリオールおよびそれを使用して得られる熱可塑性ポリウレタンにおいて耐加水分解性の低下が起こりやすくなる点で不利である。

【００２２】

水によりエステル系高分子ポリオールに含有されるチタン系エステル化触媒の活性を低下させる場合に、エステル系高分子ポリオールへの水の添加量は、処理に付するエステル系高分子ポリオールの種類、使用したチタン系エステル化触媒の種類、濃度などに応じて適宜選択することができるが、チタン系エステル化触媒の活性を十分に低下させる観点から、エステル系高分子ポリオールの重量に基づいて１重量％以上が好ましい。一方、水の添加量の上限は特に制限されず、多量の水を添加した場合であっても、その多量の水は、チ

タン系エステル化触媒の活性を低下させる作用に悪影響を及ぼすものではない。しかしながら、水の添加量が多すぎると添加した水の除去が煩雑になるので、水の添加量はエステル系高分子ポリオールの重量に基づいて７重量％以下に止めるのが好ましい。水と接触する際の加熱温度としては、７０～１５０℃の範囲内、特に８０～１３０℃の範囲内が好ましい。加熱温度が７０℃よりも低いと、チタン系エステル化触媒の活性低下が不十分となることがあり、一方、１５０℃よりも高いとエステル系高分子ポリオールの分解を伴うことがある。なお、１００℃以上に加熱する場合は、加圧下で行ってもよく、また水を水蒸気の形態で接触させてもよい。この加熱処理時間は特に限定されないが、通常は１～５時間程度で十分である。水を添加して加熱処理することによりチタン系エステル化触媒の活性を低下させた後は、減圧下での加熱乾燥などの任意の方法により、エステル系高分子ポリオールから水を除去することができる。

【００２３】

エステル系高分子ポリオール（ａ）中に含有されるチタン系エステル化触媒の活性の低下の程度は、例えば、９０℃で測定した、該エステル系高分子ポリオール（ａ）と４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）とのウレタン化反応速度定数により評価することができる。該ウレタン化反応速度定数が０．２０（リットル／モル・分）以下になる程度にチタン系エステル化触媒の活性が低下されているのが好ましく、０．１５（リットル／モル・分）以下になる程度にチタン系エステル化触媒の活性が低下されているのがより好ましい。この程度にチタン系エステル化触媒の活性が低下しているエステル系高分子ポリオール（ａ）を用いることにより、より耐熱性、耐熱水性、耐加水分解性、弾性回復性に優れたポリウレタン弾性繊維が得られる。

【００２４】

有機ジイソシアネート（ｂ）の種類は特に制限されず、通常の熱可塑性ポリウレタンの製造に従来から用いられている有機ジイソシアネートのいずれもが使用できるが、分子量５００以下の芳香族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネートのうちの１種または２種以上が好ましく使用される。有機ジイソシアネートの例としては、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、ｐ－フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、１，５－ナフチレンジイソシアネート、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどを挙げることができ、これらのうち１種または２種以上を用いることができる。これらのなかでも４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートを用いるのが好ましい。また、トリフェニルメタントリイソシアネートなどの３官能以上のポリイソシアネートを、必要に応じて少量用いることもできる。

【００２５】

鎖伸長剤（ｃ）の種類は特に制限されず、通常の熱可塑性ポリウレタンの製造に従来から用いられている鎖伸長剤のいずれもが使用できるが、イソシアネート基と反応し得る活性水素原子を分子中に２個以上有する分子量３００以下の低分子化合物を用いるのが好ましい。例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，４－ビス（β－ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、１，４－シクロヘキサンジオール、ビス－（β－ヒドロキシエチル）テレフタレート、キシリレングリコールなどのジオール類；ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、イソホロンジアミン、ピペラジンおよびその誘導体、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなどのジアミン類；アミノエチルアルコール、アミノプロピルアルコールなどのアミノアルコール類などが挙げられ、これらのうち１種または２種以上を用いることができる。これらのなかでも、炭素数２～１０の脂肪族ジオールを用いるのが好ましく、１，４－ブタンジオールを用いるのがより好ましい。

【００２６】

熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）は、上記のエステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を反応させることにより得られる。熱可塑性ポリ

ウレタン（Ｉ）の製造に当たっては、上記のエステル系高分子ポリオール（ａ）および鎖伸長剤（ｃ）に含まれる活性水素原子の全モル数と、有機ジイソシアネート（ｂ）に含まれるイソシアネート基のモル比〔ｂ／（ａ＋ｃ）〕が、０．９５～１．２となるような割合で反応させるのが好ましく、１．０～１．１となるような割合で反応させるのがより好ましい。エステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を、上記の範囲で反応させた熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）を用いることにより、耐熱性、耐熱水性、耐加水分解性、弾性回復性などがより優れたポリウレタン弾性繊維が得られる。

【００２７】

上記のエステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を用いて熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）を製造するに当たって、ウレタン化反応に対して触媒活性を有するスズ系ウレタン化触媒（ＩＩＩ）を使用するのが好ましい。スズ系ウレタン化触媒（ＩＩＩ）を使用すると、熱可塑性ポリウレタンの分子量が速やかに増大し、各種物性がより良好な熱可塑性ポリウレタンが得られる。スズ系ウレタン化触媒（ＩＩＩ）としては、例えば、オクチル酸スズ、モノメチルスズメルカプト酢酸塩、モノブチルスズトリアセテート、モノブチルスズモノオクチレート、モノブチルスズモノアセテート、モノブチルスズマレイン酸塩、モノブチルスズマレイン酸ベンジルエステル塩、モノオクチルスズマレイン酸塩、モノオクチルスズチオジプロピオン酸塩、モノオクチルスズトリス（イソオクチルチオグリコール酸エステル）、モノフェニルスズトリアセテート、ジメチルスズマレイン酸エステル塩、ジメチルスズビス（エチレングリコールモノチオグリコレート）、ジメチルスズビス（メルカプト酢酸）塩、ジメチルスズビス（３－メルカプトプロピオン酸）塩、ジメチルスズビス（イソオクチルメルカプトアセテート）、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズジステアレート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレイン酸塩、ジブチルスズマレイン酸塩ポリマー、ジブチルスズマレイン酸エステル塩、ジブチルスズビス（メルカプト酢酸）、ジブチルスズビス（メルカプト酢酸アルキルエステル）塩、ジブチルスズビス（３－メルカプトプロピオン酸アルコキシブチルエステル）塩、ジブチルスズビスオクチルチオグリコールエステル塩、ジブチルスズビス（３－メルカプトプロピオン酸）塩、ジオクチルスズマレイン酸塩、ジオクチルスズマレイン酸エステル塩、ジオクチルスズマレイン酸塩ポリマー、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズビス（イソオクチルメルカプトアセテート）、ジオクチルスズビス（イソオクチルチオグリコール酸エステル）、ジオクチルスズビス（３－メルカプトプロピオン酸）塩等のアシレート化合物、メルカプトカルボン酸エステル塩などを挙げることができる。これらのなかでも、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレートなどのジアルキルスズジアシレート；ジブチルスズビス（３－メルカプトプロピオン酸エトキシブチルエステル）塩などのジアルキルスズビスメルカプトカルボン酸エステル塩などが好ましい。これらのスズ系ウレタン化触媒（ＩＩＩ）の使用量は、熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）〔即ち、熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）の製造に用いるエステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）、鎖伸長剤（ｃ）などの反応性原料化合物の全重量〕に対して、スズ原子換算で０．１～１５ｐｐｍであるのが好ましい。

【００２８】

熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）の製造方法は特に制限されず、上記したエステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を使用して、公知のウレタン化反応技術を利用して、プレポリマー法またはワンショット法のいずれで製造してもよい。そのうちでも、実質的に溶剤の不存在下に溶融重合することが好ましく、特に多軸スクリュー型押出機を用いて連続溶融重合することが好ましい。溶融重合温度は特に制限されないが、２００～２８０℃の範囲内が好ましい。

【００２９】

エステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）の反応により得られる熱可塑性ポリウレタンの分子中には、高分子量のエステル系高分子

ポリオール（ａ）に由来するソフトセグメントと、有機ジイソシアネート（ｂ）に由来するハードセグメントが存在する。ハードセグメントの構成成分は、通常、エステル系高分子ポリオール（ａ）成分、有機ジイソシアネート（ｂ）成分および鎖伸長剤（ｃ）成分のうち、（ｂ）成分と（ｃ）成分である。すなわち、ハードセグメントとは１個の（ｂ）成分と１個の（ｃ）成分とが付加してウレタン結合を形成した形の繰り返し単位の１個以上からなるか、または（ｂ）成分の１個からなる。本発明でいう「長鎖ハードセグメント」とは、上記の繰り返し単位を３個以上含有するハードセグメントを意味するものであり、「長鎖ハードセグメント含有率」は、ハードセグメント断片の全量に対する該長鎖ハードセグメント断片の割合として求められる。熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）中のハードセグメントの分析は、具体的には、後記する実施例の項で詳細に説明する方法によって求めることができる。

【００３０】

熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）は、長鎖ハードセグメント含有率が５４～９０％であり、５６～８６％であるのが好ましい。長鎖ハードセグメント含有率が５４％未満の熱可塑性ポリウレタンを用いた場合には、得られるポリウレタン弾性繊維の耐熱性、耐熱水性、耐加水分解性などが低下する。一方、長鎖ハードセグメント含有率が９０％を超える熱可塑性ポリウレタンを用いた場合には、得られるポリウレタン弾性繊維の伸度や弾性回復性などが低下するとともに、溶融紡糸性が悪くなる。

【００３１】

熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）の対数粘度は、ｎ－ブチルアミンを１重量％含有するＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド溶液に、熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）を濃度０．５ｇ／ｄｌになるように溶解し、３０℃で測定した時に、０．５ｄｌ／ｇ以上であることが好ましく、０．７ｄｌ／ｇ以上であることがより好ましい。対数粘度が上記の範囲の熱可塑性ポリウレタンを使用すると、耐熱性、耐熱水性、耐加水分解性などがより良好なポリウレタン弾性繊維が得られるので好ましい。また、ｎ－ブチルアミンを１重量％含有するＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド溶液に溶解させようとした際に、全く溶解しないか、あるいは一部だけが溶解するような高い重合度を有するような熱可塑性ポリウレタンを使用すると、さらに耐熱性に優れたポリウレタン弾性繊維が得られるのでより好ましい。

【００３２】

本発明に用いられる熱可塑性ポリウレタン組成物は、フェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物を、熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）に対して１０～１００００ｐｐｍの範囲内で含有しており、１００～８０００ｐｐｍの範囲内で含有しているのが好ましい。フェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物の含有量が１０ｐｐｍ未満の場合には、エステル系高分子ポリオール（ａ）に含有されるチタン系エステル化触媒の活性失活が不完全となり、得られるポリウレタン弾性繊維の耐熱性、耐熱水性、耐加水分解性が低下する。一方、フェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物の含有量が１００００ｐｐｍを超える場合には、得られるポリウレタン弾性繊維から該化合物がブリードアウトしやすくなり、またコスト的にも実用的でない。

【００３３】

フェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物としては、例えば、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２－ブチル－６－（３’－ｔ－ブチル－２’－ヒドロキシ－５’－メチルベンジル）－４－メチルフェニルアクリレート、２－［１－（２－ヒドロキシ－３，５－ジペンチルフェニル）エチル］－４，６－ジペンチルフェニルアクリレート、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－チオビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、３，９－ビス｛２－［３－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシ］－１，１－ジメチルエチル｝－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５，５］ウンデセン、トリエチレングリコール－ビス［３－（３－ｔ－ブチル－５－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ブタン、１，３，５－（ｔ－ブチル－３－ヒドロキシ－２，６－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、２，２’－メチレンビス－（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ブタン、トリス－（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）－ブタンなどの片ヒンダードフェノール系化合物；２－ヒドロキシ－４－オクチルベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－ドデシロキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－ベンジロキシベンゾフェノン、ビス－（５－ベンゾイル－４－ヒドロキシ－２－メトキシフェニル）メタンなどの２－ヒドロキシベンゾフェノン系化合物；２－［２’－ヒドロキシ－３’－（３’’，４’’，５’’，６’’－テトラヒドロフタルイミドメチル）－５’－メチルフェニル］ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’，５’－ｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－５’－ｔ－オクチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’，５’－ｔ－アミルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－［２－ヒドロキシ－３，５－ビス（α，α－ジメチルベンジル）フェニル］－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２，２’－メチレンビス｛４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）－６－［（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）フェノール］｝などの２－ヒドロキシベンゾトリアゾール系化合物；４－ｔ－ブチルフェニルサリチル酸などのサリチル酸系化合物；４－ｔ－ブチルパラオキシ安息香酸フェニルなどのオキシ安息香酸系化合物；３，４－ジヒドロキシ安息香酸オクチルなどのカテコール系化合物；３，５－ジヒドロキシ安息香酸オクチルなどのレゾルシノール系化合物；４，４’－オクチル－２，２’－ビフェノールなどの２，２’－ビフェノール系化合物；２，２’－ビナフトールなどのビナフトール系化合物などを挙げることができ、これらのうち１種または２種以上を用いることができる。これらのなかでも、フェノール性水酸基を２個以上有し、そのフェノール性水酸基がチタン系エステル化触媒に配位しやすいような構造の化合物が好ましい。さらに、数平均分子量が２００以上のものが好ましく、３００以上のものがより好ましい。具体的には、２－［１－（２－ヒドロキシ－３，５－ジペンチルフェニル）エチル］－４，６－ジペンチルフェニルアクリレート、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ブタン、１，３，５－（ｔ－ブチル－３－ヒドロキシ－２，６－ジメチルベンジル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６－（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオンなどの片ヒンダードフェノール系化合物；ビス－（５－ベンゾイル－４－ヒドロキシ－２－メトキシフェニル）メタンなどの２－ヒドロキシベンゾフェノン系化合物；２，２’－メチレンビス｛４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）－６－［（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）フェノール］｝などの２－ヒドロキシベンゾトリアゾール系化合物を用いるのが好ましい。

【００３４】

フェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物の添加時期は特に制限されず、例えば、熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）の製造後に添加してもよいし、熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）の製造中に添加してもよいし、あるいは予め熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）の製造原料であるエステル系高分子ポリオール（ａ）に添加していてもよい。

【００３５】

上記した熱可塑性ポリウレタン組成物を用いて本発明のポリウレタン弾性繊維を製造するにあたっては、溶融紡糸法、乾式紡糸法、湿式紡糸法などを採用することができ、そのなかでも、溶融紡糸法が、得られるポリウレタン弾性繊維の物性、簡便性、生産性などの点から好ましく用いられる。

【００３６】

本発明のポリウレタン弾性繊維の製造方法としては、例えば、

▲１▼エステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を、フェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物（ＩＩ）の存在下に反応させて得られた熱可塑性ポリウレタン組成物を用いて溶融紡糸を行うか、または高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を、フェノール性水酸

基を少なくとも１個有する化合物（ＩＩ）の存在下に反応させて熱可塑性ポリウレタンを形成させながら溶融紡糸を行う方法；
▲２▼エステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を、フェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物（ＩＩ）およびスズ系ウレタン化触媒（ＩＩＩ）の存在下に反応させて得られた熱可塑性ポリウレタン組成物を用いて溶融紡糸を行うか、または高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を、フェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物（ＩＩ）およびスズ系ウレタン化触媒（ＩＩＩ）の存在下に反応させて熱可塑性ポリウレタンを形成させながら溶融紡糸を行う方法；
▲３▼エステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）を反応させて得られた熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）に、フェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物（ＩＩ）を配合して得られた熱可塑性ポリウレタン組成物を用いて溶融紡糸を行うか、または該熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）にフェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物（ＩＩ）を配合しながら溶融紡糸を行う方法；
▲４▼エステル系高分子ポリオール（ａ）、有機ジイソシアネート（ｂ）および鎖伸長剤（ｃ）をスズ系ウレタン化触媒（ＩＩＩ）の存在下に反応させて得られた熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）に、フェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物（ＩＩ）を配合して得られた熱可塑性ポリウレタン組成物を用いて溶融紡糸を行うか、または該熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）に、フェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物（ＩＩ）を配合しながら溶融紡糸を行う方法；
などを挙げることができるが、これらのなかでも生産性が優れている点から、上記▲２▼、▲４▼の製造方法が好ましい。

【００３７】
溶融紡糸法でポリウレタン弾性繊維を製造する際には、得られるポリウレタン弾性繊維の物性および溶融紡糸作業の容易性などの点から、溶融紡糸温度は２５０℃以下であるのが好ましく、１９０～２４０℃であるのがより好ましい。さらに、得られたポリウレタン弾性繊維を５０～１２０℃の温度で熱熟成処理すると、その性能が一層向上するので好ましい。溶融紡糸を行う場合の紡糸装置の種類や形式などは特に制限されず、ポリウレタン弾性繊維の製造に従来から用いられている溶融紡糸装置を使用することができる。

【００３８】
本発明のポリウレタン弾性繊維は、必要に応じて、光安定剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、加水分解防止剤、防カビ剤、難燃剤、着色剤、滑剤などの添加剤を含んでいてもよい。ポリウレタン弾性繊維へのこれら添加剤の添加方法は特に制限されず、例えば、ポリウレタンの重合時、重合により得られたポリウレタンからペレットなどを製造する際の溶融混合時、溶融紡糸時などに添加することができる。

【００３９】
本発明のポリウレタン弾性繊維は、２４０℃で１２０分間溶融処理した場合における、熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）の長鎖ハードセグメント含有率の溶融加熱保持率〔溶融処理前の熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）の長鎖ハードセグメント含有量に対する、溶融処理後の熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）の長鎖ハードセグメント含有量の割合〕が９０％以上である。溶融処理した場合の長鎖ハードセグメント含有率の溶融加熱保持率は、エステル系高分子ポリオール（ａ）の製造に用いられたチタン系エステル化触媒の活性低下の程度によって左右される。すなわち、チタン系エステル化触媒の失活が不完全であると、溶融状態において、熱可塑性ポリウレタン（Ｉ）を構成するハードセグメントとソフトセグメントのランダム化が生じ、長鎖ハードセグメント含有率が減少するとともに、一旦失活したチタン系エステル化触媒の活性が回復し、加水分解活性が増大するため、耐熱性、耐熱水性などの諸性能が低下してしまう。本発明のポリウレタン弾性繊維は、フェノール性水酸基を少なくとも１個有する化合物（II）を特定量含有しているため、チタン系エステル化触媒の活性がほぼ完全に失活されているのみならず、高温状態における該触媒の活性回復も阻止される。したがって、耐熱性、耐熱水性、耐加水分解性、高温染色安定性などの諸性能に

優れたポリウレタン弾性繊維が得られる。

【００４０】

本発明のポリウレタン弾性繊維の単繊維繊度は特に制限されず、その用途などに応じて適宜決めることができるが、一般に、その単繊維繊度を５～１００デニール程度にしておくのが好ましい。また、本発明のポリウレタン弾性繊維は、モノフィラメントの形態であっても、またはマルチフィラメントの形態であってもよく、マルチフィラメントの場合には、そのフィラメント数、総デニール数などは特に制限されず、適宜決めることができる。更に、本発明のポリウレタン弾性繊維の横断面形状も特に制限されず、丸形断面、方形、中空形、三角形、楕円形、偏平形、多葉形、Ｖ字形、Ｔ字形、アレイ形やその他の任意の異形断面にすることができる。また、本発明のポリウレタン弾性繊維を用いて各種製品を製造するに当たっては、本発明のポリウレタン弾性繊維を単独で使用しても、他の繊維と適当な形態で組み合わせて使用してもよい。

【００４１】

本発明のポリウレタン弾性繊維の用途は特に制限されず、種々の用途に使用可能であるが、その弾性特性を活かして、例えば、水着、スキーウエア、サイクリングウエア、レオタードなどのスポーツ用品；ランジェリー、ファンデーション、肌着などの衣料品；パンティストッキング、靴下、サポーター、帽子、手袋などの装着品；パワーネット、包帯、人工血管などの医療用品；テニスラケットのガット、一体成形加工用車両シート地糸、ロボットアーム用の金属被覆糸などの非衣料製品などに有効に使用することができる。そのうちでも、本発明のポリウレタン弾性繊維は、その優れた耐熱性、耐熱水性、耐加水分解性、弾性回復性、耐光性などの特性を活かして、スポーツ用品、衣料品などの用途に極めて有効に使用することができる。

【００４２】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。なお、実施例および比較例において、ウレタン化反応速度定数（ｋ）、長鎖ハードセグメント含有率、長鎖ハードセグメント含有率の溶融加熱保持率、対数粘度、耐熱性、耐熱水性、耐加水分解性、弾性回復率は以下の方法により測定または評価した。

【００４３】

〔ウレタン化反応速度定数（ｋ）〕

反応容器に、エステル系高分子ポリオールと４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートとを３：１のモル比で仕込み、撹拌しながら温度を９０℃に保ち、一定時間毎に反応物の一部をサンプリングした。これに、０．０１Ｎジ－ｎ－ブチルアミンのジメチルホルムアミド溶液の一定量を加えて溶解した後、０．０１Ｎ塩酸のメタノール溶液でブロムフェノールブルーを指示薬として中和滴定を行うことによって、各サンプリング時間毎のイソシアネート基の残存量を求めて、この残存量から各サンプリング時間毎のウレタン結合［－ＮＨＣＯＯ－］の濃度を算出した。ウレタン化反応速度は、水酸基とイソシアネート基の各々の濃度の一次に比例するところから、上記で求めたウレタン結合［－ＮＨＣＯＯ－］の濃度を下記の式に代入して、ウレタン化反応速度定数（ｋ）（リットル／モル・分）を算出した。

【００４４】

〔長鎖ハードセグメント含有率〕

ポリウレタン弾性繊維から採取した試料２ｇを、ｎ－ヘキサン中で１０分間超音波洗浄し、乾燥した後、１．５ｇを精秤し、これにテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）５ｍｌを加え、試料を膨潤させた。１０分後、０．０１Ｎの水酸化カリウムのメタノール溶液２５ｍｌを加え、５０℃で２日間撹拌することにより、ポリウレタンを分解（エステル系高分子ポリオールのエステル結合を切断）した。分解後、５０℃で１時間溶媒を蒸発除去し、残留物を１０００ｍｌの水に入れた後、濾紙でろ過し、析出したハードセグメント由来の化合物を十分に乾燥した後、０．０２０ｇを秤取し、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）２．０ｍ

ｌおよびＴＨＦ６．０ｍｌを加えて溶解し、以下の装置および条件でＧＰＣ（ゲルパーミエイションクロマトグラフィー）分析を行った。

島津製高速液体クロマトグラフ　ＬＣ－９Ａ

島津製カラムオーブン　ＣＴＯ－６Ａ（４０℃）

島津製高速液体クロマトグラフ用示差屈折計検出器　ＲＩＤ－６Ａ

島津製クロマトパック　Ｃ－Ｒ４Ａ

カラム：昭和電工製　Ｓｈｏｄｅｘ　ＧＰＣ　ＫＦ－８０２

Ｓｈｏｄｅｘ　ＧＰＣ　ＫＦ－８０２．５

試料２０μｌを注入し、溶媒（ＴＨＦ）の流量を１．０ｍｌ／分とした。測定後の解析には、溶出曲線とベースライン間の面積を求め、分離が完全でないピークについては垂直分割して処理した。また、鎖伸長剤または有機ジイソシアネートとして２種類以上の化合物を混合して用いた熱可塑性ポリウレタンでは、各ピークにショルダー部を生じる場合があるが、通常、ピークの分割処理には支障はない。このようにして有機ジイソシアネート成分と鎖伸長剤成分とからなる繰り返し単位が３個以上のハードセグメントを長鎖ハードセグメントと定義し、全ハードセグメントに対する長鎖ハードセグメントのＧＰＣ面積分率を長鎖ハードセグメント含有率とした。

【００４５】

〔長鎖ハードセグメント含有率の溶融加熱保持率〕

ポリウレタン弾性繊維から採取した試料２ｇを、９０℃で２４時間真空脱水後、島津製の高架式フローテスターを用いて、窒素雰囲気下に、２４０℃で１２０分間、溶融状態で滞留し、滞留前後の熱可塑性ポリウレタンについて、それぞれ前記と同様の方法で長鎖ハードセグメント含有率を求めた。滞留前の熱可塑性ポリウレタンの長鎖ハードセグメント含有率に対する滞留後の熱可塑性ポリウレタンの長鎖ハードセグメント含有率の割合を、長鎖ハードセグメント含有率の溶融加熱保持率とした。

【００４６】

〔対数粘度〕

ポリウレタン弾性繊維から採取した試料を、ｎ－ブチルアミンを１重量％含有するＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド溶液に、熱可塑性ポリウレタンの濃度が０．５ｇ／ｄｌになるように溶解し、２０℃で２４時間放置した後に、ウベローデ型粘度計を用いて、その溶液の３０℃における流下時間を測定し、下式により対数粘度を測定した。

【００４７】

対数粘度＝｛ｌｎ（ｔ／t_0）｝／ｃ

〔式中、ｔは熱可塑性ポリウレタン溶液の流下時間（秒）を、t_0は溶媒の流下時間（秒）を、ｃは熱可塑性ポリウレタン溶液の濃度（ｇ／ｄｌ）を表す。〕

【００４８】

〔耐熱性〕

レオロジ社製ＤＶＥ－Ｖ４レオスペクトラーを用いて、４０デニールのポリウレタン弾性繊維１００本を接着剤で固定した試験片の動的粘弾性を、自動静荷重、周波数１１Ｈｚ、変位振幅１０μ、昇温温度３℃／分の条件で測定し、流動開始温度を耐熱性の指標とした。

【００４９】

〔耐熱水性〕

ポリウレタン弾性繊維を木枠を使用して２００％伸長した状態で固定し、熱風乾燥機を用いて１４０℃で２分間乾熱処理した後、それをオートクレーブを用いて温度１３０℃の熱水中に３０分間浸漬し、次いでオートクレーブより取り出して、２００％伸長したままの状態でその応力をインストロン引張試験機（インストロン社製「インストロン４５０１」）を使用して測定し、その時の応力（Ｒ）（ｇ／８０ｄ）を求めて耐熱水性の指標とした

。

【００５０】

〔耐加水分解性〕

ポリウレタン弾性繊維を、７０℃、９５％ＲＨの相対湿度下に６週間放置し、放置前後での破断強度をＪＩＳ　Ｌ　１０１３に従って測定し、放置前の破断強度に対する放置後の破断強度の保持率を求め、耐加水分解性の指標とした。

【００５１】

〔弾性回復率〕

ポリウレタン弾性繊維を３００％伸長した状態で室温下に２分間保持した後、張力を除いて２分間放置した後の弾性回復率を下式により算出した。

【００５２】

弾性回復率（％）＝｛１－（Ｌ－$Ｌ_0$）／$Ｌ_0$｝×１００

〔式中、Ｌは張力除去後２分間放置した後の弾性繊維の長さ（ｍｍ）を、$Ｌ_0$は伸長前の弾性繊維の長さ（ｍｍ）を表す。〕

【００５３】

以下、参考例、実施例および比較例で用いた化合物に関する略号を下記の表１に示す。

【００５４】

【表１】

略　号：	化　合　物　名
BD	：1,4-ブタンジオール
MDI	：4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート
PMAZ	：3-メチル-1,5-ペンタンジオール単位およびアゼライン酸単位からなるポリエステルジオール
PMTAZ	：3-メチル-1,5-ペンタンジオール単位、トリメチロールプロパン単位およびアゼライン酸単位からなるポリエステルポリオール
DBA	：ジブチルスズジアセテート
〔フェノール系化合物〕	
A	：2,2'-メチレンビス{4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-〔(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール〕} (住友化学工業(株)製「LA-31」)
B	：1,3,5-(t-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-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 (サイナミド社製「サイアノックス1790」)
C	：1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン (旭電化工業(株)「AO-30」)
D	：4,4-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール) (住友化学工業(株)製「スミライザーBBM-S」)
〔リン系化合物〕	
A	：亜リン酸
B	：モノおよびジステアリルアシッドホスファイト（旭電化工業(株)「AX-71」）

【００５５】

参考例１〔ポリエステルジオール（ＰＭＡＺ－Ａ）の製造〕

３－メチル－１，５－ペンタンジオール３０００ｇおよびアゼライン酸４０５８ｇを反応器に仕込み、常圧下、２００℃で生成する水を系外に留去しながらエステル化反応を行った。反応物の酸価が２０以下になった時点で、チタン系エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート１２０ｍｇ（生成物に対して２０ｐｐｍ）を添加し、２００ｍｍＨｇから１００ｍｍＨｇまで徐々に減圧しながら反応を続けて重縮合させた。反応物の酸価が

１．０以下になった時点で真空ポンプにより徐々に真空度を上げて重縮合を完結させた。その結果、数平均分子量２０００のポリエステルジオール（以下、ＰＭＡＺ－Ａと称する）を６２１０ｇ得た。このＰＭＡＺ－Ａのウレタン化反応速度定数（ｋ）は５．０（リットル／モル・分）であった。

【００５６】

参考例２〔チタン系エステル化触媒の水による失活〕

参考例１で得られたＰＭＡＺ－Ａ１０００ｇを１００℃に加熱し、これに水２０ｇ（２重量％）を加えて攪拌しながら２時間加熱を継続することにより、チタン系エステル系触媒を失活させた後、減圧下で水を留去した。この処理で得られたポリエステルジオール（以下、ＰＭＡＺ－Ｂと称する）のウレタン化反応速度定数（ｋ）は０．１０（リットル／モル・分）であった。

【００５７】

参考例３〔チタン系エステル化触媒の水による失活〕

参考例１で得られたＰＭＡＺ－Ａ１０００ｇを１００℃に加熱し、これに水５ｇ（０．５重量％）を加えて攪拌しながら２時間加熱を継続することによりチタン系エステル化触媒を失活させた後、減圧下で水を留去した。この処理で得られたポリエステルポリオール（以下、ＰＭＡＺ－Ｃと称する）のウレタン化反応速度定数（ｋ）は０．２５（リットル／モル・分）であった。

【００５８】

参考例４〔ポリエステルポリオール（ＰＭＴＡＺ）の製造〕

３－メチル－１，５－ペンタンジオール３０００ｇとアゼライン酸４２１７ｇおよびトリメチロールプロパン１８．２ｇを反応器に仕込み、常圧下、２００℃で生成する水を系外に留去しながらエステル化反応を行った。反応物の酸価が２０以下になった時点で、チタン系エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート１２０ｍｇ（生成物に対して２０ｐｐｍ）を添加し、２００ｍｍＨｇから１００ｍｍＨｇまで徐々に減圧しながら反応を続けて重縮合させた。反応物の酸価が１．０以下になった時点で真空ポンプにより徐々に真空度を上げて重縮合を完結させた。その結果、数平均分子量２０００、１分子当たりの水酸基の数が２．０５個のポリエステルポリオールを６１８０ｇ得た。さらにこのポリエステルポリオール１０００ｇを１００℃に加熱し、これに水２０ｇ（２重量％）を加えて攪拌しながら２時間加熱を継続することによりチタン系エステル化触媒を失活させた後、減圧下で水を留去した。この処理で得られたポリエステルポリオール（以下、ＰＭＴＡＺと称する）のウレタン化反応速度定数（ｋ）は０．１１（リットル／モル・分）であった。

【００５９】

実施例１

直径（φ）＝３０ｍｍ、Ｌ／Ｄ＝３６の同軸方向に回転する二軸押出機に、８０℃に加熱した参考例２で得られたＰＭＡＺ－Ｂ、８０℃に加熱した１，４－ブタンジオールおよび４，４’－ジフェニルメタンジイソシアナートを、モル比が１：３．００：４．０８の割合となるように定量ポンプで連続的に供給し、押出機のシリンダー温度を２６０℃に保って連続溶融重合反応を行うことによりポリウレタンを生成させながら、フェノール系化合物Ａをその含有量が１０００ｐｐｍとなるように、粉体フィーダーから連続的に供給することにより、ポリウレタンにフェノール系化合物Ａを配合した。これをダイからストランド状に水中に押し出し、切断してポリウレタンペレットを製造した。このポリウレタンペレットを８０℃で１０時間、低露点雰囲気下（露点＝－３０℃）で乾燥した。得られたポリウレタンペレットを通常の単軸押出機付き紡糸装置に供給して、紡糸温度２３０℃～２４０℃、冷却風温度１０℃、紡糸速度５００ｍ／分の条件下にモノフィラメント状に紡糸し、これをボビンに巻き取った後、１００℃の低露点雰囲気下（露点＝－３０℃）で２４時間熟成し、さらに室温で６０％の相対湿度下に１０日間熟成することによりポリウレタン弾性繊維（モノフィラメント，２０ｄ／ｆ）を製造した。得られたポリウレタン弾性繊維について上記の方法で、長鎖ハードセグメント含有率、その溶融加熱保持率、対数粘度

、耐熱性、耐熱水性、耐加水分解性、弾性回復率を評価した。得られた結果を下記の表２、表３に示す。

【００６０】

実施例２～６

下記の表２に示すフェノール系化合物を用いる以外は実施例１と同様にしてポリウレタン弾性繊維を製造した。このポリウレタン弾性繊維を用いて各種評価を行った。得られた結果を下記の表２、表３に示す。

【００６１】

実施例７

参考例２で得られたＰＭＡＺ－Ｂにフェノール系化合物Ａを１５００ｐｐｍ加えて撹拌しながら１時間加熱した。このフェノール系化合物Ａを添加したＰＭＡＺ－Ｂ、１，４－ブタンジオールおよび４，４’－ジフェニルメタンジイソシアナートを、モル比で１：３．００：４．０８となる割合となるように、直径（φ）＝３０ｍｍ、Ｌ／Ｄ＝３６の同軸方向に回転する二軸押出機に、定量ポンプで連続的に供給し、押出機のシリンダー温度を２６０℃に保って連続溶融重合反応を行うことによりポリウレタンを生成させた後、ダイからストランド状に水中に押し出し、切断してポリウレタンペレットを製造した。このポリウレタンペレットを８０℃で１０時間、低露点雰囲気下（露点＝－３０℃）で乾燥した。得られたポリウレタンペレットを通常の単軸押出機付き紡糸装置に供給して、紡糸温度２３０℃～２４０℃、冷却風温度１０℃、紡糸速度５００ｍ／分の条件下にモノフィラメント状に紡糸し、これをボビンに巻き取った後、１００℃の低露点雰囲気下（露点＝－３０℃）で２４時間熟成し、さらに室温、６０％の相対湿度下に１０日間熟成することによりポリウレタン弾性繊維（モノフィラメント，２０ｄ／ｆ）を製造した。得られたポリウレタン弾性繊維を用いて各種評価を行った。得られた結果を下記の表２、表３に示す。

【００６２】

実施例８

参考例２で得られたＰＭＰＡ－Ｂにジブチルスズジアセテートを５ｐｐｍ加えて撹拌しながら１時間加熱した。このジブチルスズジアセテートを添加したＰＭＡＺ－Ｂを用いた以外は実施例１と同様にしてポリウレタン弾性繊維を製造した。得られたポリウレタン弾性繊維を用いて各種評価を行った。得られた結果を下記の表２、表３に示す。

【００６３】

実施例９

参考例２で得られたＰＭＡＺ－Ｂにジブチルスズジアセテートを５ｐｐｍ、フェノール系化合物Ａを１５００ｐｐｍ加えて撹拌しながら１時間加熱した。このジブチルスズジアセテートおよびフェノール系化合物Ａを添加したＰＭＡＺ－Ｂを、フェノール系化合物Ａを添加したＰＭＡＺに代えて使用すること以外は実施例７と同様にしてポリウレタン弾性繊維を製造した。得られたポリウレタン弾性繊維を用いて各種評価を行った。得られた結果を下記の表２、表３に示す。

【００６４】

実施例１０

参考例２で得られたＰＭＡＺ－Ｂを用いて実施例７と同様にして製造されたポリウレタンペレットに、フェノール系化合物Ａを１０００ｐｐｍとなるように加えて単軸押出機で溶融混練した後、ダイからストランド状に水中に押し出し、切断してポリウレタンペレットを製造した。このポリウレタンペレットを８０℃で１０時間、低露点雰囲気下（露点＝－３０℃）で乾燥した後、通常の単軸押出機付き紡糸装置に供給して、紡糸温度２２０℃～２４０℃、冷却風温度１０℃、紡糸速度５００ｍ／分の条件下にモノフィラメント状に紡糸し、これをボビンに巻き取った後、１００℃の低露点雰囲気下（露点＝－３０℃）で２４時間熟成し、さらに室温で６０％の相対湿度下に１０日間熟成することによりポリウレタン弾性繊維（モノフィラメント，２０ｄ／ｆ）を製造した。得られたポリウレタン弾性繊維を用いて各種評価を行った。得られた結果を下記の表２、表３に示す。

【００６５】

実施例１１
参考例２で得られたＰＭＡＺ－Ｂにジブチルスズジアセテートを５ｐｐｍ加えて撹拌しながら１時間加熱した。このジブチルスズジアセテートを添加したＰＭＡＺ－Ｂを用いる以外は実施例１０と同様にしてポリウレタン弾性繊維を製造した。得られたポリウレタン弾性繊維を用いて各種評価を行った。得られた結果を下記の表２、表３に示す。
【００６６】
実施例１２
参考例４で得られたＰＭＴＡＺ、１，４－ブタンジオールおよび４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートを、モル比が１：２．３９：３．４６となる割合で用いる以外は、実施例１と同様にしてポリウレタン弾性繊維を製造した。得られたポリウレタン弾性繊維を用いて各種評価を行った。得られた結果を下記の表２、表３に示す。
【００６７】
比較例１
参考例２で得られたＰＭＡＺ－Ｂを使用し、フェノール系化合物Ａを使用しないこと以外は実施例７と同様にしてポリウレタン弾性繊維を製造した。得られたポリウレタン弾性繊維を用いて各種評価を行った。得られた結果を下記の表２、表３に示す。
【００６８】
比較例２
参考例３で得られたＰＭＡＺ－Ｃを用い、実施例１と同様にしてポリウレタン弾性繊維を製造した。得られたポリウレタン弾性繊維を用いて各種評価を行った。得られた結果を下記の表２、表３に示す。
【００６９】
比較例３
参考例１で得られたＰＭＡＺ－Ａを用い、フェノール系化合物Ａを５０００ｐｐｍ添加する以外は実施例１と同様にしてポリウレタン弾性繊維を製造した。得られたポリウレタン弾性繊維を用いて各種評価を行った。得られた結果を下記の表２、表３に示す。
【００７０】
比較例４
参考例２で得られたＰＭＡＺ－Ｂにジブチルスズジアセテートを５ｐｐｍ加えて撹拌しながら１時間加熱した。このジブチルスズジアセテートを添加したＰＭＡＺ－Ｂを用いる以外は、比較例１と同様にしてポリウレタン弾性繊維を製造した。得られたポリウレタン弾性繊維を用いて各種評価を行った。得られた結果を下記の表２、表３に示す。
【００７１】
比較例５、６
参考例２で得られたＰＭＡＺ－Ｂを用い、フェノール系化合物の代わりに下記の表２に示すリン系化合物を用いる以外は実施例１と同様にしてポリウレタン弾性繊維を製造した。得られたポリウレタン弾性繊維を用いて各種評価を行った。得られた結果を下記の表２、表３に示す。
【００７２】
比較例７
参考例４で得られたＰＭＴＡＺ、１，４－ブタンジオールおよび４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートを、モル比が１：２．３９：３．４６となる割合で用いる以外は比較例１と同様にしてポリウレタン弾性繊維を製造した。得られたポリウレタン弾性繊維を用いて各種評価を行った。得られた結果を下記の表２、表３に示す。
【００７３】
【表２】

例	ポリウレタン				ポリウレタン弾性繊維							
	高分子ポリオール種類	高分子：MDI：BDポリオール（モル比）	フェノール系化合物		リン系化合物		スズ系ウレタン化触媒(DBA)含有量(ppm*)	長鎖ハードセグメント含有率(%)	溶融加熱保持率(%)	対数粘度(dl/g)
			種類	含有量(ppm)	種類	含有量(ppm)				
実施例1	PMAZ-B	1：4.08：3.00	A	1000	—	—	—	74	97	1.18
実施例2	PMAZ-B	1：4.08：3.00	A	3000	—	—	—	74	99	1.17
実施例3	PMAZ-B	1：4.08：3.00	A	100	—	—	—	72	94	1.19
実施例4	PMAZ-B	1：4.08：3.00	B	1000	—	—	—	74	97	1.18
実施例5	PMAZ-B	1：4.08：3.00	C	1000	—	—	—	74	96	1.18
実施例6	PMAZ-B	1：4.08：3.00	D	1000	—	—	—	73	95	1.19
実施例7	PMAZ-B	1：4.08：3.00	A	915	—	—	—	74	98	1.21
実施例8	PMAZ-B	1：4.08：3.00	A	1000	—	—	1.0	74	96	1.28
実施例9	PMAZ-B	1：4.08：3.00	A	915	—	—	1.0	74	96	1.22
実施例10	PMAZ-B	1：4.08：3.00	A	1000	—	—	—	74	96	1.17
実施例11	PMAZ-B	1：4.08：3.00	A	1000	—	—	1.0	74	96	1.21
実施例12	PMTAZ	1：3.46：2.39	A	1000	—	—	—	63	93	不溶
比較例1	PMAZ-B	1：4.08：3.00	—	—	—	—	—	69	85	1.21
比較例2	PMAZ-C	1：4.08：3.00	A	1000	—	—	—	54	52	1.33
比較例3	PMAZ-A	1：4.08：3.00	A	5000	—	—	—	47	31	1.32
比較例4	PMAZ-B	1：4.08：3.00	—	—	—	—	1.0	64	80	1.29
比較例5	PMAZ-B	1：4.08：3.00	—	—	A	1	—	73	92	1.23
比較例6	PMAZ-B	1：4.08：3.00	—	—	B	1000	—	74	98	1.17
比較例7	PMTAZ	1：3.46：2.39	—	—	—	—	—	58	75	不溶

＊：スズ原子換算値

【００７４】
【表３】

例	ポリウレタン弾性繊維			
	耐熱性 (℃)	耐熱水性 (g/80d)	耐加水分解性 (%)	弾性回復率 (%)
実施例１	189	1.8	76	92
実施例２	191	1.9	78	92
実施例３	187	1.7	74	92
実施例４	189	1.8	76	92
実施例５	188	1.8	75	92
実施例６	188	1.8	75	92
実施例７	190	1.9	77	92
実施例８	188	1.7	74	92
実施例９	189	1.8	76	92
実施例10	189	1.8	76	92
実施例11	189	1.8	76	92
実施例12	198	1.9	80	93
比較例１	183	1.5	69	91
比較例２	171	0.9	60	86
比較例３	162	0.5	49	78
比較例４	183	1.4	63	91
比較例５	184	1.6	64	91
比較例６	189	1.7	61	92
比較例７	187	1.5	69	89

【００７５】

【発明の効果】

本発明のポリウレタン弾性繊維は、耐熱性、耐熱水性、耐加水分解性、弾性回復性などの諸性能に優れる。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第９４／０２５５２９（WO，Ａ１）
特開平０６－１３６６１３（ＪＰ，Ａ）
特公昭４５－０４１２３８（ＪＰ，Ｂ１）
特開平０６－０９３０７０（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１５６１５１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
D01F 6/70
D01F 6/94
C08L 75/00-75/16