

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年1月22日 (22.01.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/011189 A1

- (51) 国際特許分類:
D01F 6/94 (2006.01) C08K 5/3492 (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)
C08K 5/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/060841
- (22) 国際出願日: 2008年6月13日 (13.06.2008)
- (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2007-164773 2007年6月22日 (22.06.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): オペロン
テックス株式会社 (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): 田中 利宏
(TANAKA, Toshihiro) [JP/JP]; 〒5208558 滋賀県大津
市園山1丁目1番2号 オペロンテックス株式会社
滋賀事業場内 Shiga (JP). 原 昌嗣 (HARA, Masashi)
[JP/JP]; 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番
2号 オペロンテックス株式会社 滋賀事業場内 Shiga
(JP). 上林 達昭 (KANBAYASHI, Tatsuaki) [JP/JP]; 〒
- 5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番2号 オペロン
テックス株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).
- (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 東レ株式会社知的
財産部内 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, 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, JP, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受
領の際には再公開される。

(54) Title: ELASTIC POLYURETHANE YARN AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: ポリウレタン弾性系およびその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is an elastic polyurethane yarn which can exhibit excellent heat resistance even when an unsaturated fatty acid or a heavy metal is attached to the yarn during dyeing at a high temperature, and which has high elastic recovery and high strength/elongation. Specifically disclosed is an elastic yarn comprising a polyurethane mainly composed of a polymer diol and a diisocyanate, which contains (a) a hindered phenol compound, (b) an N,N-dialkylsemicarbazide compound and (c) a nitrogenated aromatic compound, wherein the nitrogenated aromatic compound (c) is contained in an amount of 0.01 to 0.30 wt% inclusive.

(57) 要約: 高温で染色する時に不飽和脂肪酸や重金属が糸に付着していても優れた耐熱性を示し、しかも、高弾性回復性及び高強伸度を有するポリウレタン弾性系を提供することを目的とし、主構成成分がポリマージオール、及びジイソシアネートであるポリウレタンからなる弾性系において、(a) ヒンダードフェノール化合物、(b) N, N-ジアルキルセミカルバジド化合物、および(c) 含窒素芳香族化合物を含有させ、かつ、(c) 含窒素芳香族化合物の含有量を、0.01重量%以上0.30重量%以下とする。

WO 2009/011189 A1

明 細 書

ポリウレタン弾性糸およびその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、染色時における高耐熱性(特に不飽和脂肪酸や重金属が付着している時の高耐熱性)、高弾性回復性、及び高強伸度などを有するポリウレタン弾性糸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や産業資材用途に幅広く使用されている。
- [0003] かかる弾性繊維として汎用されているポリウレタン弾性糸には、高強伸度、高弾性回復性、高耐熱性、熱セット性を有することが求められている。なかでも、高耐熱性は、ポリエステル糸と組み合わせた混合布帛で用いる用途において強く要望されており、特に染色加工時における耐熱性が重要である。
- [0004] 即ち、ポリエステル糸との混用で使用する場合や中間色の発色をさせる場合には、染色加工時の染色温度自体が高くなる傾向にある。その上、良好なストレッチ性、寸法安定性、表面品位を得るために、染色前に高温にて乾熱処理を行う場合も増えている。そのため、弾性糸は耐熱性が高いことが必要である。
- [0005] また、弾性糸には、その製造工程で付与された原糸油剤が付着している。さらに、混合弾性布帛中においては、ポリエステル糸等の混用糸から油剤が弾性糸へと移行してきて、混用糸付着油剤が弾性糸に付着することになる。さらにまた、製編織工程において編織機械に付着した機械油が弾性糸に転写されて付着する。しかしながら、ポリエステル糸やナイロン糸における原糸油剤には一般的に不飽和脂肪酸が使用されている。一方、該ポリエステル糸やナイロン糸等と混用されて混用弾性布帛を構成する弾性糸には、不飽和脂肪酸の熱脆化促進物質を含む油剤が付与される。さらに、該油剤は、機械に由来する金属成分等も微量ではあるが混入している。弾性糸に付着した油剤中に不飽和脂肪酸の熱脆化促進物質や微量金属成分が存在すると、その相互作用により、ポリウレタン弾性糸の劣化が促進され、糸切れや部分的な

強度低下を引き起こす。そして、場合によっては布帛の微細な穴あきを生じることもあり、予想以上の甚大な問題を誘発する。

[0006] そこで、弾性糸に油剤とともに不飽和脂肪酸や金属成分が付着した状態であっても、耐熱性に優れていることが強く求められている。また、高耐熱性とは相反するが、従来通りの温度、できれば従来よりも低温で熱セットできることも求められている。

[0007] ところで、光脆化防止性を高めるためにベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を含有させたポリウレタン弾性糸は、銅を含む水で処理した時に黄変し易いという問題がある。この黄変防止のために、弾性糸中に金属不活性化剤を含有させ、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤と銅との間で錯体が生じないようにする技術が提案されている(特許文献1参照)。しかし、この技術は、光脆化防止性を高めるために必要な量のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を含有するポリウレタン弾性糸に、さらに金属不活性化剤を含有させることにより、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤と銅とによる黄変を防止するものであり、金属不活性化剤を添加させてもポリウレタン弾性糸の乾熱処理時や高温染色時における耐熱性を高めることは困難である。例えば、染色前に高温にて乾熱処理する場合や、ポリエステル糸との混合布帛にして高温で染色する場合には、耐熱性が依然不満足な水準であり、使用が制限される場合もある。

[0008] さらに、大気煙霧および光による退色に対する保護のため、必要な量のトリアジン吸光剤とN,N-ジアアルキルセミカルバジド基とを含有させたポリウレタン弾性糸に関する技術が提案されている(特許文献2参照)。しかし、この技術は、大気煙霧および光による退色を減じるために必要な量の吸光剤を含有するポリウレタン弾性糸に、さらにセミカルバジド基導入することにより、退色を防止するものであり、過度の吸光剤の添加はポリウレタン弾性糸の乾熱処理時や高温染色時における耐熱性を阻害する傾向がある。そのため、染色前に高温にて乾熱処理する場合や、ポリエステル糸との混合布帛にして高温で染色する場合などには、耐熱性が依然不満足な水準であり、使用が制限される場合もある。

特許文献1:特開2000-169700号公報

特許文献2:特許第3028237号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、上記した従来技術の問題点を解決し、高温で染色する時に不飽和脂肪酸や重金属が糸に付着していても優れた耐熱性を示し、しかも、高弾性回復性及び高強伸度を有するポリウレタン弾性糸を提供すること、さらに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

- [0010] 本発明のポリウレタン弾性糸は、前記の目的を達成するため、以下の手段を採用する。
- [0011] すなわち、主構成成分がポリマージオール及びジイソシアネートであるポリウレタンからなる弾性糸であって、(a)ヒンダードフェノール化合物、(b)N, N-ジアルキルセミカルバジド化合物、および(c)含窒素芳香族化合物を含有し、かつ、(c)含窒素芳香族化合物の含有量が、0.01重量%以上0.30重量%以下であることすることを特徴とする。
- [0012] また、本発明のポリウレタン弾性糸の製造方法は、主構成成分がポリマージオール及びジイソシアネートであるポリウレタンの溶液に、(a)ヒンダードフェノール化合物、(b)N, N-ジアルキルセミカルバジド化合物および(c)含窒素芳香族化合物を添加して、ポリウレタンに対して(c)含窒素芳香族化合物を0.01重量%以上0.30重量%以下の割合で含むポリウレタン紡糸溶液とした後、紡糸することの特徴とする。

発明の効果

- [0013] 本発明によるポリウレタン弾性糸は、高温で染色する時に不飽和脂肪酸や重金属が糸に付着していても優れた耐熱性(特に耐熱老化性)を示すことができ、しかも、高い弾性回復性、及び高い強伸度などを有するものであるので、この弾性糸を使用して製造された衣服などは、脱着性、フィット性、着用感、染色発色性、耐変色性、外観品位などに優れたものとなる。

発明を実施するための最良の形態

- [0014] 以下本発明について、さらに詳細に説明する。
- [0015] まず本発明のポリウレタン弾性糸を構成するベースポリマであるポリウレタンについ

て説明する。

[0016] 本発明に使用されるポリウレタンは、主構成成分がポリマージオール、及びジイソシアネートであるポリウレタンであれば任意のものであってよく、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。

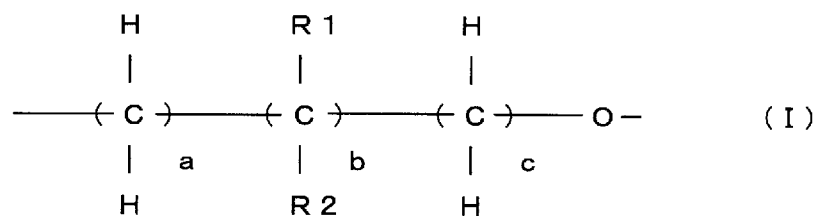
[0017] すなわち、例えば、ポリマージオールとジイソシアネートと低分子量ジアミンからなるポリウレタンウレアであってもよいし、また、ポリマージオールとジイソシアネートと低分子量ジオールからなるポリウレタンであってもよい。また、鎖伸長剤として水酸基とアミノ基を分子内に有する化合物を使用したポリウレタンウレアであってもよい。なお、本発明の効果を妨げない範囲で3官能性以上の多官能性のグリコールやイソシアネート等が併用されていてもよい。

[0018] ここで、本発明で使用されるポリウレタンを構成する代表的な構造単位について説明する。

[0019] ポリウレタンを構成する構造単位のポリマージオールとしては、ポリエーテル系グリコール、ポリエステル系グリコール、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、伸度を弾性系に付与する観点からポリエーテル系グリコールが使用されることが好ましい。

[0020] ポリエーテル系グリコールとしては、次の一般式(I)で表される単位を含む共重合ジオール化合物を含むことが好ましい。

[0021] [化1]



[0022] (但し、a、cは1～3の整数、bは0～3の整数、R1、R2はH又は炭素数1～3のアルキル基)

このポリエーテル系ジオール化合物としては、具体的には、ポリエチレングリコール、変性ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリトリメチレンエーテルグリコール、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(以下、THFと略す)および3-メチルーTHFの共重合体である変性PTMG、THFおよび2, 3-ジメチルーTHFの共重合体である変性PTMG、THF及びネオペンチルグリコールの共重合体である変性PTMG、THFとエチレンオキサイド及び／又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挙げられる。これらポリエーテル系グリコール類の1種を使用してもよいし、また2種以上混合もしくは共重合して使用してもよい。その中でもPTMGまたは変性PTMGが好ましい。

[0023] また、ポリウレタン系における耐摩耗性や耐光性を高める観点からは、ブチレンアジペート、ポリカプロラクトンジオール、3-メチルー1, 5-ペンタンジオールとポリプロピレンポリオールの混合物をアジピン酸等と縮重合することにより得られる側鎖を有するポリエステルジオールなどのポリエステル系グリコールや、3, 8-ジメチルデカン二酸及び／又は3, 7-ジメチルデカン二酸からなるジカルボン酸成分とジオール成分とから誘導されるジカルボン酸エステル単位を含有するポリカーボネートジオール等が好ましく使用される。

[0024] また、こうしたポリマージオールは単独で使用されてもよいし、2種以上混合もしくは共重合して使用されてもよい。

[0025] これらポリマージオールの分子量は、弾性糸にした際の伸度、強度、耐熱性などを所望水準とするために、数平均分子量で1000～8000が好ましく、1800～6000がより好ましい。この範囲の分子量のポリマージ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得ることができる。

[0026] 次に、ポリウレタンを構成する構造単位の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、メチレンービス(4-シクロヘキシルイソシアネート)(以下、PICMと略す。)、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサネー2, 4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサネー2, 6-ジイソシアネート、シクロヘキサネー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。

[0027] 次に、ポリウレタンを構成する構造単位の鎖伸長剤としては、低分子量ジアミンおよび低分子量ジオールのうち少なくとも1種以上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。

[0028] 低分子量ジアミンおよび低分子量ジオールの分子量としては、30～300が好ましく、40～200が高融点ポリウレタンを得る観点からより好ましい。

[0029] 好ましい低分子量ジアミンとしては、例えば、ヒドラジン、エチレンジアミン、1, 2-プロパレンジアミン、1, 3-プロパレンジアミン、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も好ましい。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、本発明の所望の効果を失わない程度に加えてもよい。

[0030] また、低分子量ジオールの代表的なものとしては、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高く、また、強度の高い糸を得ることができる。

[0031] また、本発明のポリウレタン弾性糸を構成す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40000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で測定しており、ポリスチレンにより換

算した値である。

- [0032] そして、本発明の弾性糸を構成するポリウレタンとして特に好ましいものは、工程通過性も含め、実用上の問題がなく、かつ、高耐熱性に優れたものを得る観点から、ポリマージオールとジイソシアネートからなり、かつ高温側の融点が200℃以上300℃以下の範囲となるものである。ここで、高温側の融点とは、DSCで測定した際のポリウレタンまたはポリウレタンウレアのいわゆるハードセグメント結晶の融点が該当する。
- [0033] 即ち、ポリマージオールとして分子量が1000以上6000以下の範囲にあるPTMG、ジイソシアネートとしてMDI、鎖伸長剤として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、エチレンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 3-プロパンジアミンからなる群から選ばれた少なくとも1種が使用されて重合されたポリウレタンであって、かつ、高温側の融点が200℃以上300℃以下の範囲であるポリウレタンから製造された弾性糸は、特に伸度が高くなり、工程通過性も含め、実上の問題はなく、かつ、耐熱性に優れるので好ましい。
- [0034] なお、ポリウレタン糸の高温側の融点を200℃以上300℃以下にするための方法としては、事前のテストによって、ジイソシアネートとポリマージオール、鎖伸長剤の比率の最適値を選択する方法が好ましい。このようなポリウレタンが本発明で用いるポリウレタンとして好ましいものである。
- [0035] 本発明のポリウレタン弾性糸は、上記したポリウレタンをベースポリマとする弾性糸であって、しかも、(a)ヒンダードフェノール化合物、(b)N, N-ジアルキルセミカルバジド化合物、および(c)含窒素芳香族化合物を含有するものであり、かつ、(c)含窒素芳香族化合物の含有量が、0.01重量%以上0.30重量%以下である。
- [0036] (a)ヒンダードフェノール化合物(以下、(a)化合物と略す)、(b)N, N-ジアルキルセミカルバジド化合物(以下、(b)化合物と略す)、および(c)含窒素芳香族化合物(以下、(c)化合物と略す)は、ラジカル捕捉による酸化防止効果などの一般耐熱老化性や特定紫外線吸収による一般耐光性を高めるために有効だけでなく、不飽和脂肪酸と金属成分を捕捉し、無害化することができるので、それらに対するポリウレタン弾性糸の耐劣化性を向上させることができる。
- [0037] 具体的には、(a)化合物および(b)化合物および(c)化合物は主に金属捕捉に相

乗して働き、(a)化合物および(b)化合物は不飽和脂肪酸を捕捉するように相乗して働く。したがって、それら化合物を併用することにより、不飽和脂肪酸や重金属が付着したポリウレタン弾性糸が高温で染色される場合でも優れた耐熱性が発揮され、本発明の所望の効果を奏することができる。そして、この効果は、(c)化合物の含有量(糸に対する割合)が、0.01重量%以上0.30重量%以下の場合、(a)化合物および(b)化合物との相乗効果によって酸化防止効果を高め、染色時に混入する微量(100ppm以下)の重金属を十分捕捉し、無害化することができる。ここで、(c)化合物の含有量(糸に対する割合)の0.01重量%以上0.30重量%以下は、一般的に、芳香環窒素原子が糸1kg中に5~200ミリ当量(meq/kg)の範囲で存在することに相当する。

[0038] これに対し、窒素原子を含む芳香環は熱分解を起こし易いので、(c)化合物の含有量が多すぎる場合(すなわち、芳香環窒素原子が200ミリ当量を超える量の場合)には、(a)化合物および(b)化合物との相乗効果よりも、熱分解によるラジカル生成の方が優位になり、耐熱性を低下させたり、キノン構造を形成し熱変色を起こしたりするので、染色時における高耐熱性などの機能が得られない。また、(c)化合物を耐光剤として多く含有させる場合があるが、その含有量が0.30重量%を超えるほどに多い場合には、本発明の目的である染色時における高耐熱性などの効果は得られない。これら点からして、(c)化合物の含有量の含有量は多すぎない適正量とすることが好ましい。具体的に好ましい範囲は、0.01~0.25重量、さらには0.05~0.20重量%であり、最も好ましくは0.07~1.80重量%である。

[0039] さらに、(a)化合物および(b)化合物のいずれか一方が欠けても耐不飽和脂肪酸と耐金属に対する捕捉効果は不満足である。また、それらの含有量は、本発明の効果をj得るためにある程度多い方が好ましいが、増やし過ぎると、ポリウレタン弾性糸本来の良好な特性が損なわれ易いので、(a)化合物含有量は0.1重量%以上6.0重量%以下であることが、(b)化合物含有量は1.0重量%以上6.0重量%以下であることが好ましい。

[0040] このように、本発明においては、ポリウレタン弾性糸中に、(a)ヒンダードフェノール化合物、(b)N,N-ジアルキルセミカルバジド化合物、及び(c)含窒素芳香族化合

物を併せて含有させることが必要である。

[0041] 本発明で用いる(a)化合物、即ち、ヒンダードフェノール化合物としては、一般に抗酸化防止剤として知られているフェノール化合物が挙げられる。例えば、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、*n*-オクタデシル- β -(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6'-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、カルシウム(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルーモノエチルーフォスフェート)、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]、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-{ β -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、トコフェロール、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、2, 2'-オキサミドビス[エチルー3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-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、エチレン-1, 2-ビス(3, 3-ビス[3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]ブチレート)、エチレン-1, 2-ビス(3-[3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]ブチレート)、1, 1-ビス(2-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリス(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-S-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、1, 3, 5-トリス(3'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-S-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、1, 3, 5-トリス(4-*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、さらには、ポリウレタン弾性糸用の抗酸化防止剤として知られている高分子量のヒンダードフェノール化合物も好適に用いられる。

かかる高分子量のヒンダードフェノール化合物の好ましい具体例としては、ジビニルベンゼンとクレゾールとの付加重合体、ジシクロペンタジエンとクレゾールとの付加重

合体イソブチレン付加物、クロロメチルスチレンと、クレゾール、エチルフェノール、*t*-ブチルフェノールなどの化合物との重合体が使用される。ここで、ジビニルベンゼン、クロロメチルスチレンは、*p*-でも*m*-でもよい。また、クレゾール、エチルフェノール、*t*-ブチルフェノールは、*o*-、*m*-、*p*-のいずれでもよい。

[0042] なかでも、ポリウレタン系の原料紡糸液の粘度を安定化し、紡糸中の揮発減量を抑制し、良好な紡糸性を得る観点から、分子量300以上の化合物であることが好ましく、さらには、高い紡糸速度、染色時における耐熱性、不飽和脂肪酸への耐性、重金属への耐性を効率よく発揮するためには、1, 3, 5-トリス(4-*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、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]、エチレン-1, 2-ビス(3, 3-ビス[3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]ブチレート)、ジビニルベンゼンと

p-クレゾールとの付加物であって、6~12の繰り返し数を持つ重合体のいずれかまたはそれらを併用して用いることが好ましい。なかでも1, 3, 5-トリス(4-*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)-トリオンが特に好ましい。また、(a)化合物および(c)化合物にトリアジン化合物を選択した場合には染色時における耐熱性において特に高い相乗効果を得ることができる。なかでも、(a)化合物が1, 3, 5-トリス(4-*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)-トリオンであり、かつ、(c)化合物が2, 4-ジ(2', 4'-ジメチルフェニル)-6-(2''-ヒドロキシ-4''-アルコキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジンであることが特に好ましい。

[0043] 本発明で用いる(b)化合物は、N, N-ジアルキルセミカルバジド化合物であり、分子内にN, N-ジアルキルセミカルバジドを有する化合物であると云う以外には特に制限はない。例えば、分子量約1000以下の比較的低分子量のモノメリックなものでもよい(以下、モノメリック型N, N-ジアルキルセミカルバジドと称する)。そして、分子量約1000以上の比較的高分子量のオリゴマーもしくはポリマーであって、末端にN, N-ジアルキルセミカルバジドを有するオリゴマー型もしくはポリマー型であってもよい(以下、末端にN, N-ジアルキルセミカルバジドを有する重合体と称する)。また、

モノメリック型N, N-ジアルキルセミカルバジドおよび末端にN, N-ジアルキルセミカルバジドを有する重合体を併用することも好ましい。

モノメリック型N, N-ジアルキルセミカルバジドの好ましい具体例としては、例えば、1, 6-ヘキサメチレンビス(N, N-ジメチルセミカルバジド)、4, 4'- (メチレンジー-p-フェニレン)ビス(N, N-ジメチルセミカルバジド)、4, 4'- (メチレンジー-p-フェニレン)ビス(N, N-ジエチルセミカルバジド)、4, 4'- (メチレンジー-p-フェニレン)ビス(N, N-ジ-*i*-プロピルセミカルバジド)、 α , α - (p-キシリレン)ビス(N, N-ジメチルセミカルバジド)、1, 4-シクロヘキシレンビス(N, N-ジメチルセミカルバジド)、ビュレットリートリ(ヘキサメチレン-N, N-ジメチルセミカルバジド)などが挙げられる。特に好ましいのは1, 6-ヘキサメチレンビス(N, N-ジメチルセミカルバジド)、4, 4'- (メチレンジー-p-フェニレン)ビス(N, N-ジメチルセミカルバジド)である。

[0044] 末端にN, N-ジアルキルセミカルバジドを有する重合体の好ましい具体例としては、例えば、ポリウレタン弾性糸用の抗酸化防止剤として知られている第3級窒素含有ジオールおよび第3級窒素含有ジアミンと有機ジイソシアネートから得たポリウレタンまたはポリウレタンウレアにN, N-ジアルキルセミカルバジド末端基を持たせた重合体等が挙げられる。第3級窒素を主鎖に有し、かつ末端にN, N-ジアルキルセミカルバジドを有する化合物は低濃度のN, N-ジアルキルセミカルバジドであっても染色時における高耐熱性を発揮することが出来き、未配合の場合より高弾性回復性、高強伸度なものにできる。

[0045] この第3級窒素含有ジオールの好ましい具体的としては、例えば、N-メチルーN, N-ジエタノールアミン、N-メチルーN, N-ジプロパノールアミン、N-メチルーN, N-ジイソプロパノールアミン、N-ブチルーN, N-ジエタノールアミン、N-*t*-ブチルーN, N-ジエタノールアミン(以下、TBDEAと略す。)、N-オクタデカン-1, 17-ジエタノールアミン、N-ベンジル-1, 17-ジエタノールアミン(以下、BDEAと略す。)、N-*t*-ブチルーN, N-ジイソプロパノールアミン、そして、ビスヒドロキシエチルピペラジン、ビスヒドロキシイソプロピルピペラジン等のピペラジン誘導体も使用することができる。この中で特に好ましいのはTBDEAまたはBDEAである。

- [0046] 第3級窒素含有ジアミンの好ましい具体的としては、例えば、N-メチル-3, 3'-イミノビス(プロピルアミン) (以下、MIBPAと略す。)、N-ブチル-アミノビス-プロピルアミン、N-メチル-アミノビス-エチルアミン、N-tert-ブチル-アミノビス-プロピルアミン、ピペラジン-N, N'-ビス(3-アミノプロピル) (以下、BAPPと略す。)、ピペラジン-N, N'-ビス(2-アミノエチル)等を使用することができる。この中で特に好ましいのは、MIBPAまたはBAPPである。
- [0047] 有機ジイソシアネートの好ましい具体的としては、例えば、PICM、イソホロンジイソシアネート(以下、IPDIと略す。)、リジンジイソシアネート、ダイマー酸から誘導されるDDI等の脂肪族ジイソシアネート等を使用することができる。この中で特に好ましいのは、PICMまたはIPDIである。
- [0048] そして、有機ジイソシアネートと反応して末端セミカルバジド基を形成させるために、置換ヒドラジンが用いられるのが好ましい。置換ヒドラジンの好ましい具体的としては、例えば、N, N-ジメチルヒドラジン(以下、UDMHと略す。)、N, N-ジエチルヒドラジン、N, N-ジプロピルヒドラジン、N, N-ジイソプロピルヒドラジン、N, N-ジブチルヒドラジン、N, N-ジイソブチルヒドラジン、N, N-ジヒドロキシエチルヒドラジン(以下、UDHEHと略す。)、N, N-ジヒドロキシイソプロピルヒドラジン等を使用することができる。この中で特に好ましいのは、UDMHまたはUDHEHである。
- [0049] ポリウレタンまたはポリウレタンウレアにN, N-ジアルキルセミカルバジド末端基を持たせた重合体はイソシアナート末端プレポリマーとN, N-ジアルキルヒドラジンを、他の連鎖停止剤を加える前に化学量論量のヒドラジンを加えてしまうことにより完全に反応させて調製するのが好ましい。
- [0050] 末端にN, N-ジアルキルセミカルバジドを有する重合体の平均分子量は1000以上20000以下が好ましく、また、末端にN, N-ジアルキルセミカルバジドを有する重合体1kg中のセミカルバジド基が0.1~100ミリ当量(meq/kg)の範囲で含有するのが好ましい。
- [0051] なかでも、ポリウレタン糸の原料紡糸液の粘度を均一化し、良好な紡糸性を得る観点から、ポリウレタンまたはポリウレタンウレアに、N, N-ジアルキルセミカルバジド末端基を持たせた重合体であることが好ましい。さらには、高い紡糸速度、染色時にお

ける耐熱性、不飽和脂肪酸への耐性、重金属への耐性を効率よく発揮するためには、そのN, N-ジアルキルセミカルバジド化合物をある程度多く含むことが好ましいが、ポリウレタン系としてより良好な基本物性を得る観点からすると多過ぎないことが好ましい。一般的に含有量が0.1重量%以上6.0重量%以下の範囲が好ましい。なお、この含有量は、用途に応じて事前にテストし、最適値を適宜決定すればよい。

[0052] そして、特に高温染色時における耐熱性のポリウレタン弾性糸を得るために好ましい(b)化合物としては、TBDEAとPICMとを付加重合物で2対3～20対21の比率で重合したポリウレタンプレポリマーのイソシアネート末端にUDMHを反応させてジメチルセミカルバジドを形成させた化合物、または、MIBPAとPICMの混合物とPICMが2対3～20対21でなるポリウレタンウレアプレポリマーの末端にUDMHを反応させてジメチルセミカルバジドを形成させた化合物が挙げられる。さらに、繰り返して高温の染色工程に供され熱履歴を受ける耐熱性のポリウレタン弾性糸を得るためには、N, N-ジアルキルセミカルバジド化合物として、前述のTBDEAとPICMからなるポリウレタンの末端にUDMHを反応させてジメチルセミカルバジドを形成させた化合物、または、MIBPAとPICMの混合物とPICMからなるポリウレタンウレアの末端にUDMHを反応させてジメチルセミカルバジドを形成させた末端にN, N-ジアルキルセミカルバジドを有する重合体に、モノメリック型N, N-ジアルキルセミカルバジドの1, 6-ヘキサメチレンビス(N, N-ジメチルセミカルバジド)または4, 4'-(メチレンジ-*p*-フェニレン)ビス(N, N-ジメチルセミカルバジド)を併用して用い、セミカルバジド基を糸1kg中に0.1～200ミリ当量(meq/kg)の範囲で含有させるのが好ましい。

[0053] 本発明で用いる(c)化合物、即ち、含窒素芳香族化合物は、分子内の芳香環に窒素原子が配されている含窒素芳香族複素環を持つ化合物である。化学構造骨格としては、1窒素芳香族複素環を持つピロール、ピリジン、カルバゾール、キノリン、2窒素芳香族複素環を持つイミダゾール、ピラゾール、ピリダジン、ピラジン、ピリミジン、ナフチリジン、フェナントロリン、3窒素芳香族複素環を持つトリアジン、ベンゾトリアゾール、ナフチリジンなどが挙げられ、ベンゾチアゾールやベンゾオキサゾールなど、窒素以外のヘテロ原子を配していても構わない。かかる含窒素芳香族化合物の具体例と

しては、紫外線吸収剤として知られているベンゾトリアゾール化合物やトリアジン化合物が好ましく、より具体的には、2-(3,5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ビスフェニル)ベンゾトリアゾール、2,4-ジ(2',4'-ジメチルフエニル)-6-(2''-ヒドロキシ-4''-アルコキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,2'-(1,4-フェニレン)ビス[4H-3,1-ベンザキサジン-4-オン]などの化合物が挙げられる。商品名で記載すると、チバガイギー社製“チヌビン”-P、“チヌビン”-213、“チヌビン”-234、“チヌビン”-327、“チヌビン”-328、“チヌビン”-571、住友化学工業(株)製“スミソープ”250、アメリカンサイナミド社製“サイアソルブ”UV-5411、UV-1164、UV-3638、旭電化工業(株)製“アデカスタブ”LA-31等が挙げられる。

[0054] 上述したように、染色時における高耐熱性、不飽和脂肪酸への耐性、及び重金属への耐性を併せて発揮するとともに、高弾性回復性及び高強伸度を有するポリウレタン弾性糸とするためには、(c)化合物の含有量は0.01重量%以上0.30重量%以下であることが必要である。

[0055] (c)化合物は、上記したものの中なかでも、紡糸中の揮発減量を抑制する観点から、分子量300以上の化合物群が好ましい。そして、染色時における耐熱性および紡糸性を良好とする観点から、芳香環に窒素原子を2個以上有する化合物であることがより好ましい。これは、重金属との錯体形成が容易となり、キレート効果を発揮するためと推察される。さらに該効果を十分に発揮するためには、(c)含窒素芳香族化合物の化学構造骨格はトリアジンであることが好ましい。なお、(c)化合物の含有量は、0.01重量%以上0.30重量%以下の範囲内から、実際に用いる(c)化合物の分子量と芳香環の有効窒素数等や用途等に応じて事前にテストし、最適値を適宜決定することが好ましい。

[0056] そして、特に高い染色時耐熱性を有するポリウレタン弾性糸とするためには、(c)化合物として、2,4-ジ(2',4'-ジメチルフエニル)-6-(2''-ヒドロキシ-4''-アルコキシフェニル)-1,3,5-トリアジンが好適である。前述したように、(a)化合物に1,3,5-トリス(4-*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)-トリオンを用い、かつ、(c)化合物として2, 4-ジ(2', 4'-ジメチルフエニル)-6-(2''-ヒドロキシ-4''-アルコキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジンを用いることにより、染色時における耐熱性において特に高い相乗効果を得ることができる。

[0057] さらに、(a)化合物、(b)化合物、および(c)含窒素芳香族化合物として使用する化合物は、ポリウレタンへの分散および溶解を速くし、製造されるポリウレタン糸に所望の特性を付与し、さらに適度な透明度のポリウレタン糸とすることができ、さらに紡糸工程で熱などを受けた時でもこれら化合物の含有量が低下せず糸の変色を生じないという観点から、20℃でのN, N'-ジメチルアセトアミド(以下、DMAcと略す)またはDMF20重量%溶液の粘度が10cP以上10000P以下となる液体状であるものが好ましい。

[0058] さらに、本発明で使用されるポリウレタンは、末端封鎖剤が1種または2種以上混合使用されたものが好ましい。末端封鎖剤として、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。

[0059] また、本発明において、ポリウレタン弾性糸やポリウレタン紡糸液中に、前述した以外の各種安定剤であるヒンダートフェノール系、硫黄系、燐系等の酸化防止剤、ヒンダートアミン系、トリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、ニッケル系、サリチル系等の光安定剤、帯電防止剤、滑剤、過酸化物等の分子調整剤、金属不活性化剤、有機及び無機系の核剤、中和剤、蛍光増白剤、充填剤、難燃剤、難燃助剤、顔料等が本発明の効果を阻害しない範囲で含有されていてもよい。例えば、耐光剤、酸化防止剤などに2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(BHT)やベンゾフェノン系薬剤、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、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、銀や亜鉛やこれら

の化合物などを含む殺菌剤、消臭剤、防菌剤、シリコーンや鉱物油などの滑剤、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、またこれらとポリマとを反応させることも好ましい。また、乾式紡糸工程における紡糸速度を上げ易いという観点から、紡糸原液中に二酸化チタン、酸化亜鉛等の金属酸化物の微粒子を添加してもよい。また、耐熱性向上や機能性向上の観点から、無機物や無機多孔質(例えば、竹炭、木炭、カーボンブラック、多孔質泥、粘土、ケイソウ土、ヤシガラ活性炭、石炭系活性炭、ゼオライト、パーライト等)を、本発明の効果を阻害しない範囲内で添加してもよい。

[0060] これらのその他の添加剤は、ポリウレタン溶液と前記した改質剤との混合により紡糸原液を調製する際に添加してもよいし、また、混合前のポリウレタン溶液中や分散液中に予め含有させておいてもよい。これら添加剤の含有量は目的等に応じて適宜決定される。

[0061] 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。

[0062] 本発明においては最初にポリウレタン溶液を作製するのが好ましい。ポリウレタン溶液、また、その溶液中の溶質であるポリウレタンを製造する方法は、熔融重合法、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いので、紡糸しやすく、低繊度のポリウレタン糸を製造しやすい。また、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。

[0063] 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1000以上6000以下のPTMGを用い、ジイソシアネートとしてMDIを用い、さらに、鎖伸長剤として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、エチレンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 3-プロパンジアミンのうちの少なくとも1種を使用して合成され、かつ、高温側の融点が200℃以上300℃以下の範囲のものが挙げられる。

[0064] かかるポリウレタンは、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、まず溶解反応させ、しかる後に、反応物を溶剤に溶解し、前述した鎖伸長剤のジオール等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。

[0065] 鎖伸長剤に低分子量ジオールを用いる場合、ポリウレタンの高温側の融点を200℃以上300℃以下の範囲内とするための代表的な方法としては、ポリマージオール、MDI、低分子量ジオールの種類と比率をコントロールすることが挙げられる。例えば、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、高温側の融点が高いポリウレタンを得ることができる。また、同様に低分子量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、高温側の融点が高いポリウレタンを得ることができる。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、 $(\text{MDIのモル数}) / (\text{ポリマージオールのモル数}) = 1.5$ 以上の割合で、重合を進めることが好ましい。

[0066] 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。

[0067] 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-プロパレンジアミン、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。

[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] 本発明においては、かかるポリウレタン溶液に、前述した(a)化合物、(b)化合物および(c)含窒素芳香族化合物を所定の含有量となるように添加し、ポリウレタン紡糸溶液とするのが好ましい。(a)化合物、(b)化合物および(c)含窒素芳香族化合物の、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。ここで、添加される(a)化合物、(b)化合物および(c)含窒素芳香族化合物は、ポリウレタン溶液への均一な添加を行う観点から、溶液にして添加することが好ましい。

[0071] なお、(a)化合物、(b)化合物および(c)含窒素芳香族化合物のポリウレタン溶液への添加により、添加後の混合溶液の溶液粘度が添加前のポリウレタンの溶液粘度に比べ予想以上に高くなる現象が発生する場合がある。そこで、この現象を防止する観点から、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の末端封鎖剤が1種または2種以上混合して使用されることが好ましい。

[0072] (a)化合物、(b)化合物および(c)含窒素芳香族化合物のポリウレタン溶液への添加の際に、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。

[0073] そして、かかるポリウレタン紡糸溶液を紡糸して本発明のポリウレタン弾性糸を得る。

[0074] 本発明において、ポリウレタン弾性糸の繊度、単糸数、断面形状などは特に限定されるものではない。例えば、糸は1単糸で構成されるモノフィラメントでもよく、また複数単糸で構成されるマルチフィラメントでもよい。糸の断面形状は円形であつてもよく

、また扁平であってもよい。

[0075] そして、溶液紡糸の方式についても特に限定されるものではなく、任意の方法が適用できるが、糸表面が平滑で、高伸度、高回復性、高耐熱性の糸が得られる観点から乾式紡糸が好ましい。

[0076] また、ポリウレタン弾性糸の残留歪率(すなわちセット性)と応力緩和率の特性は、紡糸工程における条件、特にゴデローラーと巻取機との速度比の影響を受けやすい。そのため、糸の使用目的に応じて、その速度比条件を適宜決定することが好ましい。

[0077] すなわち、所望の残留歪率と応力緩和率を有するポリウレタン弾性糸を得る観点からは、ゴデローラーと巻取機との速度比は1.15以上1.65以下の範囲とすることが好ましい。そして、特に低い残留歪率と、低い応力緩和率を有するポリウレタン弾性糸を得る際には、ゴデローラーと巻取機との速度比は1.15以上1.4以下の範囲がより好ましく、1.15以上1.35以下の範囲がさらに好ましい。一方、高い残留歪率と、高い応力緩和率を有するポリウレタン弾性糸を得る際には、ゴデローラーと巻取機との速度比は1.25以上1.65以下の範囲とすることが好ましく、1.35以上1.65以下の範囲がより好ましい。

[0078] また、紡糸速度を高くすることによってポリウレタン弾性糸の強度を向上させることができるので、450m/分以上の紡糸速度をとることが、実用上好適な強度水準の弾性糸とするために好ましい。さらに工業生産の点を考慮すると、450～1000m/分程度の紡糸速度が好ましい。

実施例

[0079] 本発明を実施例によってさらに詳しく説明する。

[0080] 本発明におけるポリウレタン弾性糸の破断強度、破断伸度、残留歪率、応力緩和率、染色時における耐熱性、一般耐熱性を示す外観品位、熱軟化点の測定法を説明する。

[0081] [残留歪率、応力緩和率、破断強度、破断伸度]

残留歪率、応力緩和率、破断強度、破断伸度は、ポリウレタン弾性糸を、インストロン5564型引張試験機を用いて引張テストすることにより測定した。

[0082] 試長5cm (L1)の試料を50cm／分の引張速度で300%伸長を5回繰返し、5回目の300%伸長時の応力を(G1)とした。次に試料の長さを300%伸長のまま30秒間保持した。30秒間保持後の応力を(G2)とした。次に試料の伸長を回復せしめ応力が0になった際の試料の長さを(L2)とした。この300%伸張、保持及び回復の操作を繰返し、6回目の伸張において試料が切断するまで伸長した。この破断時の応力を(G3)、破断時の試料長さを(L3)とした。以下、上記特性は下記式により算出される。

[0083] 破断強度(cN) = (G3)

応力緩和率(%) = $100 \times ((G1) - (G2)) / (G1)$

残留歪率(%) = $100 \times ((L2) - (L1)) / (L1)$

破断伸度(%) = $100 \times ((L3) - (L1)) / (L1)$

[染色時における耐熱性1(比較的染色温度が低いナイロン混用布帛における不飽和脂肪酸と重金属が付着された状態での耐性)]

東レ(株)製ナイロンフィラメント(24デシテックス、7フィラメント)85重量%とポリウレタン弾性糸(20デシテックス)15重量%とからなる機上ウエル数11／インチ(11／2.54cm)、機上コース数25／インチ(25／2.54cm)の2ウェイハーフトリコットを、通常の編成方法で作製し、生編布帛とした。

[0084] 得られた生編布帛を、170℃、60秒間、3%伸長下の条件でプレセットし、0.1mlの薬剤1を塗布し、続いて(ほぼ同時ないし1分以内に)0.1mlの薬剤2を塗布した後、乾熱処理(175℃、60秒間の乾熱処理後、一旦取り出し室温まで放熱した後、180℃、60秒間で乾熱処理)を行い、次に、縦横両方向交互に最大20%伸長、2回／秒の屈曲試験機にかけた。なお、薬剤1にはオレイン酸1%含有する鉱物油系ナイロン用紡糸油剤を使用した。また、薬剤2には酢酸銅水溶液(銅濃度100ppm)を使用した。このようにして薬剤1及び薬剤2を付着させた生編布帛は、染色前の段階のナイロン系ストレッチ生編布帛に、編成時の機械油(金属分混入)とナイロン用紡糸油剤が微量付着していることをモデル的に再現したものであり、生編布帛0.9gに対する薬剤1の付着量は3.0mg、薬剤2の付着量は3.0mgであった。

[0085] 得られたストレッチ布帛を、常法にて染色した。即ち、Kayanol Milling Blue 2

RW(日本化薬(株)製)1.0owfの染色液、98℃で液流染色により染色した。

[0086] 得られた染色ストレッチ布帛におけるポリウレタン組織の損傷の程度を目視または拡大して観察し、次の基準で判定を行った。なお、判定は5人で行い、最頻値(最も多く現れた判定)を用いた。2人、2人、1人と判定が分かれた場合は、判定は「△」とした。

A: 損傷がない。

B: 生地にへたり、陥没がみられ、拡大観察するとポリウレタン弾性糸が脆化している。

C: 布帛に穴が空いている。

[0087] [染色時における耐熱性2(比較的染色温度が低いナイロン混用布帛における繰り返し染色に対する耐性)]

ポリウレタン糸を高温染色する際の耐熱老化性を評価するために、ポリウレタン糸を下記の方法で高温液処理する試験を行った。この高温液処理の前後におけるポリウレタン糸について破断強度を測定し、その保持率を算出した。

[0088] ポリウレタン糸を100%伸長状態で固定し、プレセット(170℃、60秒間)を行った後、無緊張状態として24時間、室温で放置し、前記と同じ方法で破断強度(G3)を測定した。また、プレセットの後、その固定状態のまま、98℃の高温水が入っている圧力容器内に封入し、98℃、60分の処理を1セットとし、高温液中での処理を3回行った。この際、1回目の高温液中処理の後、2回目の高温液中処理の後には、それぞれ、一旦圧力容器からサンプルを取り出し室温まで放熱した後、次の高温液中処理を行った。3回目の高温液中処理後のポリウレタン糸を圧力容器から取り出し、無緊張状態にし、24時間、室温で放置し、前記と同じ方法で破断強度(G5)を測定した。プレセットのみ行った糸の破断強度(G3)に対する、3回目の高温液中処理の後の糸の破断強度(G5)の割合(破断強度保持率)を算出し、耐熱性2の指標とした。

[0089] 破断強度保持率(%) = $100 \times (G5) / (G3)$

[染色時における耐熱性3(比較的染色温度が高いポリエステル混用布帛における不飽和脂肪酸と重金属が付着された状態での耐性)]

東レ(株)製ポリエチレンテレフタレートフィラメント(33デシテックス、48フィラメント)

82重量%とポリウレタン弾性糸(22デシテックス)18重量%とからなる機上ウエル数13/インチ(13/2.54cm)、機上コース数30/インチ(30/2.54cm)の2ウェイハーフトリコットを、通常の編成方法で作製し、生編布帛とした。

[0090] 得られた生編布帛を、190℃、60秒間、3%伸長下の条件でプレセットし、0.1mlの薬剤1を塗布し、続いて(ほぼ同時ないし1分以内に)0.1mlの薬剤2を塗布した後、乾熱処理(195℃、60秒間の乾熱処理後、一旦取り出し室温まで放熱した後、200℃、60秒間で乾熱処理)を行い、次に、縦横両方向交互に最大20%伸長、2回/秒の屈曲試験機にかけた。なお、薬剤1にはオレイン酸1%含有する鉱物油系ポリエステル用紡糸油剤を使用した。また、薬剤2には酢酸銅水溶液(銅濃度100ppm)を使用した。このようにして薬剤1及び薬剤2を付着させた生編布帛は、染色前の段階のポリエステル系ストレッチ生編布帛に、編成時の機械油(金属分混入)とポリエステル用紡糸油剤が微量付着していることをモデル的に再現したものであり、生編布帛1.0gに対する薬剤1の付着量は3.0mg、薬剤2の付着量は3.0mgであった。

[0091] 得られたストレッチ布帛を、常法にて染色した。即ち、高エネルギータイプ分散染料“Dianix”Black HG-FS conc(ダイスター社製)4%owf、及び、POEアルキルアミンエーテル型サルフェート“ニューボンWS”(日華化学(株)製の均染剤)1%owfを含み、酢酸と酢酸ナトリウムの緩衝液でpH5に調整した染浴で、125℃で60分間染色した。

[0092] 次いで、ハイドロサルファイト2g/l、特殊アニオン系界面活性剤“センカノールCW”(センカ社製のソーピング剤)2g/l、及び水酸化ナトリウム1g/lを含む処理浴で、70℃で20分間、還元洗浄を行った。

[0093] 得られた染色ストレッチ布帛におけるポリウレタン組織の損傷の程度を目視または拡大して観察し、次の基準で判定を行った。なお、判定は5人で行い、最頻値(最も多く現れた判定)を用いた。2人、2人、1人と判定が分かれた場合は、判定は「△」とした。

A: 損傷がない。

B: 生地にはたり、陥没がみられ、拡大観察するとポリウレタン弾性糸が脆化している。

C:布帛に穴が空いている。

[0094] [染色時における耐熱性4(比較的染色温度が高いポリエステル混用布帛における繰り返し染色に対する耐性)]

ポリウレタン糸を高温染色する際の耐熱老化性を評価するために、ポリウレタン糸を下記の方法で高温液処理した。この高温液処理の前後におけるポリウレタン糸について破断強度を測定し、その保持率を算出した。

[0095] ポリウレタン糸を100%伸長状態で固定し、プレセット(190℃、60秒間)を行った後、無緊張状態として24時間、室温で放置し、前記と同じ方法で破断強度(G3)を測定した。また、プレセットの後、その固定状態のまま、130℃の高温水が入っている圧力容器内に封入し、130℃、60分の処理を1セットとし、高温液中での処理を3回行った。この際、1回目の高温液中処理の後、2回目の高温液中処理の後には、それぞれ、一旦圧力容器からサンプルを取り出し室温まで放熱した後、次の高温液中処理を行った。3回目の高温液中処理後のポリウレタン糸を圧力容器から取り出し、無緊張状態にし、24時間、室温で放置し、前記と同じ方法で破断強度(G5)を測定した。プレセットのみ行った糸の破断強度(G3)に対する、3回目の高温液中処理の後の糸の破断強度(G5)の割合(破断強度保持率)を算出し、耐熱性4の指標とした。

[0096] 破断強度保持率(%) = $100 \times (G5) / (G3)$

[外観品位]

前記した染色時における耐熱性1の試験、又は、染色時における耐熱性3の試験において、薬剤1及び薬剤2の塗布及び屈曲試験を行わなかった以外は、同様にし、染色ストレッチ布帛を作製した。即ち、生編布帛とした後、プレセットし、乾熱処理し、染色処理することにより染色ストレッチ布帛を作成した。得られた染色ストレッチ布帛(幅1.8mの長さ約20mの反物)について、生地の外観を目視により検反し、ポリウレタン組織を拡大観察し、次の基準で判定を行った。なお、判定は5人で行い、最頻値(最も多く現れた判定)を用いた。2人、2人、1人と判定が分かれた場合は、判定は「△」とした。

A:波打ちやスジ状欠点が無く、組織も均質である。

B:部分的な波打ちやスジ状欠点があり、20mあたり1箇所以下。

C:波打ちやスジ状欠点があり、20mあたり1箇所以上。

[0097] [熱軟化点]

ポリウレタン系の熱セット性の指標の一つとして熱軟化点を測定した。ポリウレタン弾性系について、レオメトリック社製動的弾性率測定機RSAIIを用い、昇温速度10℃/分で、動的貯蔵弾性率E'の温度分散を測定した。熱軟化点は、E'曲線が80℃以上130℃以下のプラト領域での接線と、160℃以上にてE'が熱軟化により降下するE'曲線の接線との交点から求めた。なお、E'は対数軸、温度は線形軸を用いた。

[0098] [各化合物の含有量]

系試料1gを用意し、ジクロロメタンを溶媒としたソックスレー抽出器に入れ、60分以上抽出し、抽出液を一旦、乾固し、次に、メタノールで同様に抽出し、各化合物を高速液体クロマトグラフィーにより、単離した。1HNMR等の定法により構造決定し、この単離、構造決定したそれぞれの化合物を用いて高速液体クロマトグラフィーにて予め検量を行い、下記式により含有率を求めた。

含有率(重量%) = (試料ピーク面積 / 検量ピーク面積) × (検量試料重量 / 系試料重量)

[実施例1]

分子量2900のPTMG、MDIおよびエチレングリコールからの重合を常法により行い、ポリウレタン重合体のDMAc溶液(35重量%)を準備した。これをポリマ溶液A1とする。

[0099] 次に、(a)ヒンダードフェノール化合物、(b)N, N-ジアルキルセミカルバジド化合物、および(c)含窒素芳香族化合物として、それぞれ、(a1)1, 3, 5-トリス(4-tert-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、(b1)TBDEAとPICMとの6~8の繰り返し数を持つ付加物で、末端にUDMHを反応させてジメチルセミカルバジドを形成させた重合体、(c1)2, 4-ジ(2', 4'-ジメチルフエニル)-6-(2''-ヒドロキシ-4''-アルコキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン(分子量509、サイテックインダストリーズ社製“サイ

アソーブ”（登録商標）UV-1164）を用い、それらを2.0:3.0:0.1の割合で配合し、そのDMAc溶液（35重量％）を調製した。その溶液の調製には、水平ミルWILL Y A. BACHOFEN社製DYNO-MIL KDLを用い、85％ジルコニアビーズを充填、50g／分の流速の条件で、各成分をDMAcに均一に溶解させた。この溶液を添加剤溶液B1とする。

[0100] ポリマ溶液A1、添加剤溶液B1を、それぞれ、重量94.9％、5.1重量％の割合で均一に混合し、紡糸溶液D1とした。

[0101] この紡糸溶液D1を、ゴデローラーと巻取機との速度比1.40として540m／分の紡糸速度で乾式紡糸して巻取り、20デシテックス、モノフィラメントのポリウレタン弾性糸（200g巻糸体）を作製した。得られたポリウレタン弾性糸を構成する各成分の組成（重量％）は表1のとおりであり、(a)化合物、(b)化合物、及び、(c)含窒素芳香族化合物が、それぞれ、2.0重量％、3.0重量％、0.1重量％、含有されていた。

[0102] このポリウレタン弾性糸の破断伸度、破断強度、残留歪率、応力緩和率、熱軟化点を測定し、表2に示した。

[0103] 得られたポリウレタン弾性糸（20デシテックス）と東レ（株）製ナイロンフィラメント（24デシテックス、7フィラメント）とから、ナイロンフィラメント85重量％とポリウレタン弾性糸15重量％とからなる機上ウエル数11／インチ、機上コース数25／インチの2ウェイハーフトリコットを、通常の編成方法で作製し、生編布帛（ナイロン系ストレッチ布帛）とした。この生編布帛について、染色時における耐熱性1の試験を行い、不飽和脂肪酸と重金属の付着時での染色時耐熱性を評価した。また、その生編布帛を染色した後、外観品位を評価した。

[0104] さらに、得られたポリウレタン弾性糸についての繰り返し染色時の耐熱性を、染色時における耐熱性2の試験により評価した。

[0105] ポリウレタン弾性糸の破断伸度、破断強度、残留歪率、応力緩和率、及び熱セット性の指標である熱軟化点はいずれも、(b)化合物、(c)化合物が未配合の比較例1（後述）と同等であり、加工性や生地特性に、これら添加剤の配合による悪影響はみられなかった。

[0106] また、ナイロン系ストレッチ布帛の染色時における耐熱性は、染色時における耐熱

性1(不飽和脂肪酸と重金属への耐性)も、染色時における耐熱性2(繰り返し染色による耐性)もともに、比較例1に比べ大幅な向上を示した。

さらに、染色して得られたストレッチ布帛は欠点がなく、外観品位に優れたものであった。

[0107] [実施例2]

(a)化合物、(b)化合物、および(c)含窒素芳香族化合物として、それぞれ、(a1)1,3,5-トリス(4-*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)-トリオンおよび(a2)ジビニルベンゼンとp-クレゾールとの付加重合体(デュポン社製“メタクロール”(登録商標)2390)、実施例1で使用した(b1)TBDEAとPICMとの6~8の繰り返し数を持つ付加物で、UDMHを反応させて末端にジメチルセミカルバジドを形成させた重合体、そして、(c1)2,4-ジ(2',4'-ジメチルフエニル)-6-(2''-ヒドロキシ-4''-アルコキシフェニル)-1,3,5-トリアジンを用い、それらを1.0:1.0:3.0:0.15の割合で配合し、そのDMAc溶液(35重量%)を調製した。その溶液の調製には、水平ミルWILLY A. BACHOFEN社製DYNO-MIL KDLを用い、85%ジルコニアビーズを充填、50g/分の流速の条件で、各成分をDMAcに均一に溶解させた。この溶液を添加剤溶液B2とする。

[0108] 実施例1で調製したポリマ溶液A1、上記による添加剤溶液B2を、それぞれ、94.8重量%、5.15重量%の割合で均一に混合し、紡糸溶液D2とした。

[0109] この紡糸溶液D2を、ゴデローラーと巻取機との速度比1.40として540m/分の紡糸速度で乾式紡糸して巻取り、20デシテックス、モノフィラメントのポリウレタン弾性糸(200g巻糸体)を作製した。得られたポリウレタン弾性糸を構成する各成分の組成(重量%)は表1のとおりであり、(a)化合物、(b)化合物、及び、(c)含窒素芳香族化合物が、それぞれ、2.0重量%、3.0重量%、0.15重量%、含有されていた。

[0110] 得られたポリウレタン弾性糸(20デシテックス)と東レ(株)製ナイロンフィラメント(24デシテックス、7フィラメント)とから、実施例1の場合と同様の2ウェイハーフトリコットを作製し、生編布帛(ナイロン系ストレッチ布帛)とした。この生編布帛について、染色時における耐熱性1の試験を行い、不飽和脂肪酸と重金属の付着時での染色時耐

熱性を評価した。また、その生編布帛を染色した後に外観品位を評価した。

[0111] さらに、得られたポリウレタン弾性糸についての繰り返し染色時の耐熱性を、染色時における耐熱性2の試験により評価した。

[0112] このポリウレタン弾性糸の破断伸度、破断強度、残留歪率、応力緩和率、及び熱セット性の指標である熱軟化点は、ともに、(b)化合物、(c)化合物が未配合の比較例1(後述)と同等であり、加工性や生地特性に、これら添加剤の配合による悪影響はみられなかった。

[0113] また、ナイロン系ストレッチ布帛の染色時における耐熱性は、染色時における耐熱性1(不飽和脂肪酸と重金属への耐性)も、染色時における耐熱性2(繰り返し染色による耐性)も、ともに、比較例1に比べ大幅な向上を示した。さらに、染色して得られたストレッチ布帛は欠点がなく、外観品位に優れたものであった。

[0114] [実施例3]

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の重合を常法により行い、ポリウレタンウレア重合体のDMAc溶液(35重量%)を準備した。これをポリマ溶液A2とする。

[0115] 次に、(a)化合物、(b)化合物、および(c)含窒素芳香族化合物として、それぞれ、(a1)1, 3, 5-トリス(4-*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)-トリオンおよび(a2)ジビニルベンゼンとp-クレゾールとの付加重合体(デュポン社製“メタクロール”(登録商標)2390)、実施例1で使用した(b1)TBDEAとPICMとの6~8の繰り返し数を持つ付加物で、UDMHを反応させて末端にジメチルセミカルバジドを形成させた重合体、そして、(c1)2, 4-ジ(2', 4'-ジメチルフエニル)-6-(2''-ヒドロキシ-4''-アルコキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジンをを用い、それらを1.0:1.0:3.0:0.10の割合で配合し、そのDMAc溶液(35重量%)を調製した。その溶液の調製には、水平ミルWILLY A. BACHOFEN社製DYNO-MIL KDLを用い、85%ジルコニアビーズを充填、50g/分の流速の条件で、各成分をDMAcに均一に溶解させた。この溶液を添加剤溶液B3とする。

[0116] ポリマ溶液A2、添加剤溶液B3を、それぞれ、94.9重量%、5.1重量%の割合で

均一に混合し、紡糸溶液D3とした。この紡糸溶液D3を、ゴデローラーと巻取機の速度比を1.20として600m/分の紡糸速度で乾式紡糸して巻取り、22デシテックス、2フィラメントのマルチフィラメントのポリウレタン弾性糸(500g巻糸体)を作製した。得られたポリウレタン弾性糸を構成する各成分の組成(重量%)は表1のとおりであり、(a)化合物、(b)化合物、及び、(c)含窒素芳香族化合物が、それぞれ、2.0重量%、3.0重量%、0.1重量%、含有されていた。

[0117] 得られたポリウレタン弾性糸(22デシテックス)と東レ(株)製ポリエチレンテレフタレートフィラメント(33デシテックス、48フィラメント)とから、ポリエチレンテレフタレートフィラメント82重量%とポリウレタン弾性糸18重量%とからなる機上ウエル数13/インチ、機上コース数30/インチの2ウェイハーフトリコットを、通常の編成方法で作製し、生編布帛(ポリエステル系ストレッチ布帛)とした。この生編布帛について、染色時における耐熱性3の試験を行い、不飽和脂肪酸と重金属の付着時での染色時耐熱性を評価した。また、その生編布帛を染色した後に外観品位を評価した。

[0118] さらに、得られたポリウレタン弾性糸についての繰り返し染色時の耐熱性を、染色時における耐熱性4の試験により評価した。

[0119] このポリウレタン弾性糸の破断伸度、破断強度、残留歪率、応力緩和率、及び、熱セット性の指標である熱軟化点とともに、(b)化合物、(c)化合物等が未配合の比較例2(後述)と同等であり、加工性や生地特性に、これら添加剤の配合による悪影響はみられなかった。

[0120] また、ポリエステル系ストレッチ布帛の染色時における耐熱性は、染色時における耐熱性3(不飽和脂肪酸と重金属への耐性)も染色時における耐熱性4(繰り返し染色による耐性)とともに、比較例2に比べ大幅な向上を示した。さらに、染色して得られたストレッチ布帛は欠点がなく、外観品位に優れたものであった。

[0121] [実施例4]

(a)化合物、(b)化合物、および(c)含窒素芳香族化合物として、それぞれ、実施例2で使用した(a2)ジビニルベンゼンとp-クレゾールとの付加重合体(デュポン社製“メタクロール”(登録商標)2390)、および(a3)トリエチレングリコールービス[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]、実施例1で使

用した(b1)TBDEAとPICMとの6～8の繰り返し数を持つ付加物で、UDMHを反応させて末端にジメチルセミカルバジドを形成させた重合体、および(b2)4, 4'-(メチレンジ-*p*-フェニレン)ビス(N, N-ジメチルセミカルバジド)、そして、(c1)2, 4-ジ(2', 4'-ジメチルフエニル)-6-(2''-ヒドロキシ-4''-アルコキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジンを用い、それらを1.0:1.0:2.0:0.5:0.1の割合で配合し、そのDMAc溶液(35重量%)を調製した。その溶液の調製には、水平ミルWILL Y A. BACHOFEN社製DYNO-MIL KDLを用い、85%ジルコニアビーズを充填、50g/分の流速の条件で、各成分をDMAcに均一に溶解させた。この溶液を添加剤溶液B4とする。

実施例3で調製したポリマ溶液A2、上記による添加剤溶液B4を、それぞれ、95.4重量%、4.6重量%の割合で均一に混合し、紡糸溶液D4とした。

[0122] この紡糸溶液D4を、ゴデローラーと巻取機との速度比を1.20として600m/分の紡糸速度で乾式紡糸して巻取り、22デシテックス、2フィラメントのマルチフィラメントのポリウレタン弾性糸(500g巻糸体)を作製した。

[0123] 得られたポリウレタン弾性糸を構成する各成分の組成(重量%)は表1のとおりであり、(a)化合物、(b)化合物、及び、(c)含窒素芳香族化合物が、それぞれ、2.0重量%、2.5重量%、0.1重量%、含有されていた。

[0124] 得られたポリウレタン弾性糸(22デシテックス)と東レ(株)製ポリエチレンテレフタレートフィラメント(33デシテックス、48フィラメント)とから、実施例3の場合と同様の2ウェイハーフトリコットを作製し、生編布帛(ポリエステル系ストレッチ布帛)とした。この生編布帛について、染色時における耐熱性3の試験を行い、不飽和脂肪酸と重金属の付着時での染色時耐熱性を評価した。また、その生編布帛を染色した後に外観品位を評価した。

[0125] さらに、得られたポリウレタン弾性糸についての繰り返し染色時の耐熱性を、染色時における耐熱性4の試験により評価した。

[0126] このポリウレタン弾性糸の破断伸度、破断強度、残留歪率、応力緩和率、及び、熱セット性の指標である熱軟化点とともに、(b)化合物、(c)化合物が未配合の比較例2(後述)と同等であり、加工性や生地特性に、これら添加剤の配合による悪影響は

みられなかった。

[0127] また、ポリエステル系ストレッチ布帛の染色時における耐熱性は、染色時における耐熱性3(不飽和脂肪酸と重金属への耐性)も、染色時における耐熱性4(繰り返し染色による耐性)もともに、比較例2に比べ大幅な向上を示した。さらに、染色して得られたストレッチ織物は欠点がなく、外観品位に優れたものであった。

[0128] [実施例5]

(a)化合物、(b)化合物、および(c)含窒素芳香族化合物として、それぞれ、実施例2で使用した(a2)ジビニルベンゼンとp-クレゾールとの付加重合体(デュポン社製“メタクロール”(登録商標)2390)、(a3)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]、および(a4)エチレン-1,2-ビス(3,3-ビス[3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]ブチレート)、実施例4で使用した(b2)4,4'-(メチレンジ-*p*-フェニレン)ビス(N,N-ジメチルセミカルバジド)、そして、(c1)2,4-ジ(2',4'-ジメチルフエニル)-6-(2''-ヒドロキシ-4''-アルコキシフェニル)-1,3,5-トリアジンを用い、それらを1.0:1.0:1.0:1.5:0.1の割合で配合し、そのDMAc溶液(35重量%)を調製した。その溶液の調製には、水平ミルWILLY A. BACHOFEN社製DYNO-MIL KDLを用い、85%ジルコニアビーズを充填、50g/分の流速の条件で、各成分をDMAcに均一に溶解させた。この溶液を添加剤溶液B5とする。さらに、上記以外に、安定剤として、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(デュポン社製“メタクロール”(登録商標)2462)のDMAc溶液(濃度35重量%)を、その他添加剤溶液Z1(35重量%)として用いた。

[0129] 実施例3で調製したポリマ溶液A2、上記による添加剤溶液B5、及び、その他添加剤溶液Z1を、それぞれ、93.4重量%、4.6重量%、2.0重量%の割合で均一に混合し、紡糸溶液D5とした。

[0130] この紡糸溶液D5を、ゴデローラーと巻取機との速度比を1.20として600m/分の紡糸速度で乾式紡糸して巻取り、22デシテックス、2フィラメントのマルチフィラメントのポリウレタン弾性糸(500g巻糸体)を作製した。

- [0131] 得られたポリウレタン弾性糸を構成する各成分の組成(重量%)は表1のとおりであり、(a)化合物、(b)化合物、及び、(c)含窒素芳香族化合物が、それぞれ、3.0重量%、1.5重量%、0.1重量%、含有されていた。
- [0132] 得られたポリウレタン弾性糸(22デシテックス)と東レ(株)製ポリエチレンテレフタレートフィラメント(33デシテックス、48フィラメント)とから、実施例3の場合と同様の2ウェイハーフトリコットを作製し、生編布帛(ポリエステル系ストレッチ布帛)とした。この生編布帛について、染色時における耐熱性3の試験を行い、不飽和脂肪酸と重金属の付着時での染色時耐熱性を評価した。また、その生編布帛を染色した後に外観品位を評価した。
- [0133] さらに、得られたポリウレタン弾性糸についての繰り返し染色時の耐熱性を、染色時における耐熱性4の試験により評価した。
- [0134] このポリウレタン弾性糸の破断伸度、破断強度、残留歪率、応力緩和率、及び、熱セット性の指標である熱軟化点は、ともに、(b)化合物、(c)化合物が未配合の比較例2(後述)と同等であり、加工性や生地特性に、これら添加剤の配合による悪影響はみられなかった。
- [0135] また、ポリエステル系ストレッチ布帛の染色時における耐熱性は、染色時における耐熱性3(不飽和脂肪酸と重金属への耐性)も、染色時における耐熱性4(繰り返し染色による耐性)もともに、比較例2に比べ大幅な向上を示した。さらに、染色して得られたストレッチ織物は欠点がなく、外観品位に優れたものであった。
- [0136] [実施例6]
- (a)化合物、(b)化合物、および(c)含窒素芳香族化合物として、それぞれ、実施例2で使用した(a2)ジビニルベンゼンとp-クレゾールとの付加重合体(デュポン社製“メタクロール”(登録商標)2390)、(a3)トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]および(a4)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)、実施例1で使用した(b1)TBDEAとPICMとの6~8の繰り返し数を持つ付加物で、UDMHを反応させて末端にジメチルセミカルバジドを形成させた重合体、および実施例4で使用した(b2)4,4'-(メチレンジ-*p*-フェニレン)ビス(N,N-ジメチルセミカ

ルバジド)、そして、(c1)2,4-ジ(2',4'-ジメチルフエニル)-6-(2''-ヒドロキシ-4''-アルコキシフェニル)-1,3,5-トリアジンを用い、それらを1.0:2.0:0.5:2.0:0.5:0.1の割合で配合し、そのDMAc溶液(35重量%)を調製した。その溶液の調製には、水平ミルWILLY A. BACHOFEN社製DYNO-MIL KD Lを用い、85%ジルコニアビーズを充填、50g/分の流速の条件で、各成分をDMAcに均一に溶解させた。この溶液を添加剤溶液B6とする。

- [0137] 実施例3で調製したポリマ溶液A2、上記による添加剤溶液B6を、それぞれ、93.9重量%、6.1重量%の割合で均一に混合し、紡糸溶液D6とした。
- [0138] この紡糸溶液D6を、ゴデローラーと巻取機との速度比を1.20として600m/分の紡糸速度で乾式紡糸して巻取り、22デシテックス、2フィラメントのマルチフィラメントのポリウレタン弾性糸(500g巻糸体)を作製した。
- [0139] 得られたポリウレタン弾性糸を構成する各成分の組成(重量%)は表1のとおりであり、(a)化合物、(b)化合物、及び、(c)含窒素芳香族化合物が、それぞれ、3.5重量%、2.5重量%、0.1重量%、含有されていた。
- [0140] 得られたポリウレタン弾性糸(22デシテックス)と東レ(株)製ポリエチレンテレフタレートフィラメント(33デシテックス、48フィラメント)とから、実施例3の場合と同様の2ウェイハーフトリコットを作製し、生編布帛(ポリエステル系ストレッチ布帛)とした。この生編布帛について、染色時における耐熱性3の試験を行い、不飽和脂肪酸と重金属の付着時での染色時耐熱性を評価した。また、その生編布帛を染色した後に外観品位を評価した。
- [0141] さらに、得られたポリウレタン弾性糸についての繰り返し染色時の耐熱性を、染色時における耐熱性4の試験により評価した。
- [0142] このポリウレタン弾性糸の破断伸度、破断強度、残留歪率、応力緩和率、及び、熱セット性の指標である熱軟化点とともに、(b)化合物、(c)化合物が未配合の比較例2(後述)と同等であり、加工性や生地特性に、これら添加剤の配合による悪影響はみられなかった。
- [0143] また、ポリエステル系ストレッチ布帛の染色時における耐熱性は、染色時における耐熱性3(不飽和脂肪酸と重金属への耐性)も、染色時における耐熱性4(繰り返し染

色による耐性)もともに、比較例2に比べ大幅な向上を示した。さらに、染色して得られたストレッチ織物は欠点がなく、外観品位に優れたものであった。

[0144] [実施例7]

(a)化合物、(b)化合物、および(c)含窒素芳香族化合物として、それぞれ、実施例3で使用した(a1)1, 3, 5-トリス(4-*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、(a2)ジビニルベンゼンと

-クレゾールとの付加重合体(デュポン社製“メタクロール”(登録商標)2390)、(b1)TBDEAとPICMとの6~8の繰り返し数を持つ付加物で、UDMHを反応させて末端にジメチルセミカルバジドを形成させた重合体、そして、(c1)2, 4-ジ(2', 4'-ジメチルフエニル)-6-(2''-ヒドロキシ-4''-アルコキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジンを用い、それらを1.0:1.0:3.0:0.05の割合で配合し、そのDMAc溶液(35重量%)を調製した。その溶液の調製は、実施例3と同一方法、すなわち、水平ミルWILLY A. BACHOFEN社製DYNO-MIL KDLを用い、85%ジルコニアビーズを充填、50g/分の流速の条件で、各成分をDMAcに均一に溶解させた。この溶液を添加剤溶液B7とする。

[0145] 実施例3で調製したポリマ溶液A2、上記による添加剤溶液B7を、それぞれ、94.95重量%、5.05重量%の割合で均一に混合し、紡糸溶液D7とした。

[0146] この紡糸溶液D7を、ゴデローラーと巻取機との速度比を1.20として600m/分の紡糸速度で乾式紡糸して巻取り、22デシテックス、2フィラメントのマルチフィラメントのポリウレタン弾性糸(500g巻糸体)を作製した。

[0147] 得られたポリウレタン弾性糸を構成する各成分の組成(重量%)は表1のとおりであり、(a)化合物、(b)化合物、及び、(c)含窒素芳香族化合物が、それぞれ、2.0重量%、3.0重量%、0.05重量%、含有されていた。

[0148] 得られたポリウレタン弾性糸(22デシテックス)と東レ(株)製ポリエチレンテレフタレートフィラメント(33デシテックス、48フィラメント)とから、実施例3の場合と同様の2ウェイハーフトリコットを作製し、生編布帛(ポリエステル系ストレッチ布帛)とした。この生編布帛について、染色時における耐熱性3の試験を行い、不飽和脂肪酸と重金属の付着時での染色時耐熱性を評価した。また、その生編布帛を染色した後に外観品

位を評価した。

[0149] さらに、得られたポリウレタン弾性糸についての繰り返し染色時の耐熱性を、染色時における耐熱性4の試験により評価した。

[0150] このポリウレタン弾性糸の破断伸度、破断強度、残留歪率、応力緩和率、及び、熱セット性の指標である熱軟化点は、ともに、(b)化合物、(c)化合物が未配合の比較例2(後述)と同等であり、加工性や生地特性に、これら添加剤の配合による悪影響はみられなかった。

[0151] また、ポリエステル系ストレッチ布帛の染色時における耐熱性は、染色時における耐熱性3(不飽和脂肪酸と重金属への耐性)も、染色時における耐熱性4(繰り返し染色による耐性)もともに、比較例2に比べ大幅な向上を示した。但し、耐熱性4は、(c)含窒素芳香族化合物以外の全ての添加剤種、添加量が同一で、c1の添加量のみが異なる実施例3と比較すると、やや劣るものであった。さらに、染色して得られたストレッチ織物は欠点がなく、外観品位に優れたものであった。

[0152] [実施例8]

(a)化合物、(b)化合物、および(c)含窒素芳香族化合物として、それぞれ、実施例3で使用した(a1)1, 3, 5-トリス(4-*t*-ブチルー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、(a2)ジビニルベンゼンとp-クレゾールとの付加重合体(デュポン社製“メタクロール”(登録商標)2390)、(b1)TBDEAとPICMとの6~8の繰り返し数を持つ付加物で、UDMHを反応させて末端にジメチルセミカルバジドを形成させた重合体、そして、(c1)2, 4-ジ(2', 4'-ジメチルフエニル)-6-(2''-ヒドロキシ-4''-アルコキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジンを用い、それらを1.0:1.0:3.0:0.15の割合で配合し、そのDMAc溶液(35重量%)を調製した。その溶液の調製は、実施例3と同一方法、すなわち、水平ミルWILLY A. BACHOFEN社製DYNO-MIL KDLを用い、85%ジルコニアビーズを充填、50g/分の流速の条件で、各成分をDMAcに均一に溶解させた。この溶液を添加剤溶液B8とする。

[0153] 実施例3で調製したポリマ溶液A2、上記による添加剤溶液B8を、それぞれ、94.8重量%、5.15重量%の割合で均一に混合し、紡糸溶液D8とした。

- [0154] この紡糸溶液D8を、ゴデローラーと巻取機との速度比を1.20として600m/分の紡糸速度で乾式紡糸して巻取り、22デシテックス、2フィラメントのマルチフィラメントのポリウレタン弾性糸(500g巻糸体)を作製した。
- [0155] 得られたポリウレタン弾性糸を構成する各成分の組成(重量%)は表3のとおりであり、(a)化合物、(b)化合物、及び、(c)含窒素芳香族化合物が、それぞれ、2.0重量%、3.0重量%、0.15重量%、含有されていた。
- [0156] 得られたポリウレタン弾性糸(22デシテックス)と東レ(株)製ポリエチレンテレフタレートフィラメント(33デシテックス、48フィラメント)とから、実施例3の場合と同様の2ウェイハーフトリコットを作製し、生編布帛(ポリエステル系ストレッチ布帛)とした。この生編布帛について、染色時における耐熱性3の試験を行い、不飽和脂肪酸と重金属の付着時での染色時耐熱性を評価した。また、その生編布帛を染色した後に外観品位を評価した。
- [0157] さらに、得られたポリウレタン弾性糸についての繰り返し染色時の耐熱性を、染色時における耐熱性4の試験により評価した。
- [0158] このポリウレタン弾性糸の破断伸度、破断強度、残留歪率、応力緩和率、及び、熱セット性の指標である熱軟化点は、ともに、(b)化合物、(c)化合物が未配合の比較例2(後述)と同等であり、加工性や生地特性に、これら添加剤の配合による悪影響はみられなかった。
- [0159] また、ポリエステル系ストレッチ布帛の染色時における耐熱性は、染色時における耐熱性3(不飽和脂肪酸と重金属への耐性)も、染色時における耐熱性4(繰り返し染色による耐性)もともに、比較例2に比べ大幅な向上を示した。さらに、染色して得られたストレッチ織物は欠点がなく、外観品位に優れたものであった。
- [0160] [実施例9]
- (a)化合物、(b)化合物、および(c)含窒素芳香族化合物として、実施例3で使用した(a1)1,3,5-トリス(4-tert-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、(a2)ジビニルベンゼンとp-クレゾールとの付加重合体(デュポン社製“メタクロール”(登録商標)2390)、(b1)TBDEAとPICMとの6~8の繰り返し数を持つ付加物で、UDMHを反応させて末

端にジメチルセミカルバジドを形成させた重合体、そして、(c1) 2, 4-ジ(2', 4'-ジメチルフエニル)-6-(2''-ヒドロキシ-4''-アルコキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジンを用い、それらを1.0:1.0:3.0:0.20の割合で配合し、そのDMAc溶液(35重量%)を調製した。その溶液の調製は、実施例3と同一方法、すなわち、水平ミルWILLY A. BACHOFEN社製DYNO-MIL KDLを用い、85%ジルコニアビーズを充填、50g/分の流速の条件で、各成分をDMAcに均一に溶解させた。この溶液を添加剤溶液B9とする。

[0161] 実施例3で調製したポリマ溶液A2、上記による添加剤溶液B9を、それぞれ、94.80重量%、5.20重量%の割合で均一に混合し、紡糸溶液D9とした。

[0162] この紡糸溶液D9を、ゴデローラーと巻取機との速度比を1.20として600m/分の紡糸速度で乾式紡糸して巻取り、22デシテックス、2フィラメントのマルチフィラメントのポリウレタン弾性糸(500g巻糸体)を作製した。

[0163] 得られたポリウレタン弾性糸を構成する各成分の組成(重量%)は表3のとおりであり、(a)化合物、(b)化合物、及び、(c)含窒素芳香族化合物が、それぞれ、2.0重量%、3.0重量%、0.20重量%、含有されていた。

[0164] 得られたポリウレタン弾性糸(22デシテックス)と東レ(株)製ポリエチレンテレフタレートフィラメント(33デシテックス、48フィラメント)とから、実施例3の場合と同様の2ウェイハーフトリコットを作製し、生編布帛(ポリエステル系ストレッチ布帛)とした。この生編布帛について、染色時における耐熱性3の試験を行い、不飽和脂肪酸と重金属の付着時での染色時耐熱性を評価した。また、その生編布帛を染色した後に外観品位を評価した。

[0165] さらに、得られたポリウレタン弾性糸についての繰り返し染色時の耐熱性を、染色時における耐熱性4の試験により評価した。

[0166] このポリウレタン弾性糸の破断伸度、破断強度、残留歪率、応力緩和率、及び、熱セット性の指標である熱軟化点とともに、(b)化合物、(c)化合物が未配合の比較例2(後述)と同等であり、加工性や生地特性に、これら添加剤の配合による悪影響はみられなかった。

[0167] また、ポリエステル系ストレッチ布帛の染色時における耐熱性は、染色時における

耐熱性3(不飽和脂肪酸と重金属への耐性)も、染色時における耐熱性4(繰り返し染色による耐性)もともに、比較例2に比べ大幅な向上を示した。但し、耐熱性3、耐熱性4は、(c)含窒素芳香族化合物以外の全ての添加剤種、添加量が同一で、c1の添加量のみが異なる実施例3と比較すると、やや劣るものであった。さらに、染色して得られたストレッチ織物は欠点がなく、外観品位に優れたものであった。

[0168] [実施例10]

(a)化合物、(b)化合物、および(c)含窒素芳香族化合物として、実施例3で使用した(a1)1, 3, 5-トリス(4-*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、(a2)ジビニルベンゼンとp-クレゾールとの付加重合体(デュポン社製“メタクロール”(登録商標)2390)、(b1)TBDEAとPICMとの6~8の繰り返し数を持つ付加物で、UDMHを反応させて末端にジメチルセミカルバジドを形成させた重合体、そして、(c1)2, 4-ジ(2', 4'-ジメチルフエニル)-6-(2''-ヒドロキシ-4''-アルコキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジンをを用い、それらを1.0:1.0:3.0:0.25の割合で配合し、そのDMAc溶液(35重量%)を調製した。その溶液の調製は、実施例3と同一方法、すなわち、水平ミルWILLY A. BACHOFEN社製DYNO-MIL KDLを用い、85%ジルコニアビーズを充填、50g/分の流速の条件で、各成分をDMAcに均一に溶解させた。この溶液を添加剤溶液B10とする。

[0169] 実施例3で調製したポリマ溶液A2、上記による添加剤溶液B10を、それぞれ、94.75重量%、5.25重量%の割合で均一に混合し、紡糸溶液D10とした。

[0170] この紡糸溶液D10を、ゴデローラーと巻取機との速度比を1.20として600m/分の紡糸速度で乾式紡糸して巻取り、22デシテックス、2フィラメントのマルチフィラメントのポリウレタン弾性糸(500g巻糸体)を作製した。

[0171] 得られたポリウレタン弾性糸を構成する各成分の組成(重量%)は表3のとおりであり、(a)化合物、(b)化合物、及び、(c)含窒素芳香族化合物が、それぞれ、2.0重量%、3.0重量%、0.25重量%、含有されていた。

[0172] 得られたポリウレタン弾性糸(22デシテックス)と東レ(株)製ポリエチレンテレフタレートフィラメント(33デシテックス、48フィラメント)とから、実施例3の場合と同様の2ウ

エイハーフトリコットを作製し、生編布帛(ポリエステル系ストレッチ布帛)とした。この生編布帛について、染色時における耐熱性3の試験を行い、不飽和脂肪酸と重金属の付着時での染色時耐熱性を評価した。また、その生編布帛を染色した後に外観品位を評価した。

[0173] さらに、得られたポリウレタン弾性系についての繰り返し染色時の耐熱性を、染色時における耐熱性4の試験により評価した。

[0174] このポリウレタン弾性系の破断伸度、破断強度、残留歪率、応力緩和率、及び、熱セット性の指標である熱軟化点は、ともに、(b)化合物、(c)化合物が未配合の比較例2(後述)と同等であり、加工性や生地特性に、これら添加剤の配合による悪影響はみられなかった。

[0175] また、ポリエステル系ストレッチ布帛の染色時における耐熱性は、染色時における耐熱性3(不飽和脂肪酸と重金属への耐性)も、染色時における耐熱性4(繰り返し染色による耐性)もともに、比較例2に比べ大幅な向上を示した。但し、耐熱性3、耐熱性4は、(c)含窒素芳香族化合物以外の全ての添加剤種、添加量が同一で、c1の添加量のみが異なる実施例3と比較すると、やや劣るものであった。さらに、染色して得られたストレッチ織物は欠点がなく、外観品位に優れたものであった。

[0176] [実施例11]

(a)化合物、(b)化合物、および(c)含窒素芳香族化合物として、実施例3で使用した(a1)1, 3, 5-トリス(4-*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、(a2)ジビニルベンゼンとp-クレゾールとの付加重合体(デュポン社製“メタクロール”(登録商標)2390)、(b1)TBDEAとPICMとの6~8の繰り返し数を持つ付加物で、UDMHを反応させて末端にジメチルセミカルバジドを形成させた重合体、そして、(c1)2, 4-ジ(2', 4'-ジメチルフエニル)-6-(2''-ヒドロキシ-4''-アルコキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジンをを用い、それらを1.0:1.0:3.0:0.30の割合で配合し、そのDMAc溶液(35重量%)を調製した。その溶液の調製は、実施例3と同一方法、すなわち、水平ミルWILLY A. BACHOFEN社製DYNO-MIL KDLを用い、85%ジルコニアビーズを充填、50g/分の流速の条件で、各成分をDMAcに均一に溶解させた。

この溶液を添加剤溶液B11とする。

- [0177] 実施例3で調製したポリマ溶液A2、上記による添加剤溶液B11を、それぞれ、94.70重量%、5.30重量%の割合で均一に混合し、紡糸溶液D11とした。
- [0178] この紡糸溶液D11を、ゴデローラーと巻取機との速度比を1.20として600m/分の紡糸速度で乾式紡糸して巻取り、22デシテックス、2フィラメントのマルチフィラメントのポリウレタン弾性糸(500g巻糸体)を作製した。
- [0179] 得られたポリウレタン弾性糸を構成する各成分の組成(重量%)は表3のとおりであり、(a)化合物、(b)化合物、及び、(c)含窒素芳香族化合物が、それぞれ、2.0重量%、3.0重量%、0.30重量%、含有されていた。
- [0180] 得られたポリウレタン弾性糸(22デシテックス)と東レ(株)製ポリエチレンテレフタレートフィラメント(33デシテックス、48フィラメント)とから、実施例3の場合と同様の2ウェイハーフトリコットを作製し、生編布帛(ポリエステル系ストレッチ布帛)とした。この生編布帛について、染色時における耐熱性3の試験を行い、不飽和脂肪酸と重金属の付着時での染色時耐熱性を評価した。また、その生編布帛を染色した後に外観品位を評価した。
- [0181] さらに、得られたポリウレタン弾性糸についての繰り返し染色時の耐熱性を、染色時における耐熱性4の試験により評価した。
- [0182] このポリウレタン弾性糸の破断伸度、破断強度、残留歪率、応力緩和率、及び、熱セット性の指標である熱軟化点とともに、(b)化合物、(c)化合物が未配合の比較例2(後述)と同等であり、加工性や生地特性に、これら添加剤の配合による悪影響はみられなかった。
- [0183] また、ポリエステル系ストレッチ布帛の染色時における耐熱性は、染色時における耐熱性3(不飽和脂肪酸と重金属への耐性)も、染色時における耐熱性4(繰り返し染色による耐性)とともに、比較例2に比べ大幅な向上を示した。さらに、染色して得られたストレッチ織物は欠点がなく、外観品位に優れたものであった。
- [0184] [実施例12]
- (a)化合物、(b)化合物、および(c)含窒素芳香族化合物として、それぞれ、実施例4で使用した(a3)トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-

4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、実施例3で使用した(b1)TBDEAとPICMとの6～8の繰り返し数を持つ付加物で、UDMHを反応させて末端にジメチルセミカルバジドを形成させた重合体、そして、(c1)2,4-ジ(2',4'-ジメチルフエニル)-6-(2''-ヒドロキシ-4''-アルコキシフェニル)-1,3,5-トリアジンを用い、それらを2.0:3.0:0.1の割合で配合し、そのDMAc溶液(35重量%)を調製した。その溶液の調製には、水平ミルWILLY A. BACHOFEN社製DYNO-MIL KDLを用い、85%ジルコニアビーズを充填、50g/分の流速の条件で、各成分をDMAcに均一に溶解させた。この溶液を添加剤溶液B12とする。

- [0185] 実施例3で調製したポリマ溶液A2、上記による添加剤溶液B12を、それぞれ、94.9重量%、5.1重量%の割合で均一に混合し、紡糸溶液D12とした。
- [0186] この紡糸溶液D12を、ゴデローラーと巻取機との速度比を1.20として600m/分の紡糸速度で乾式紡糸して巻取り、22デシテックス、2フィラメントのマルチフィラメントのポリウレタン弾性糸(500g巻糸体)を作製した。
- [0187] 得られたポリウレタン弾性糸を構成する各成分の組成(重量%)は表3のとおりであり、(a)化合物、(b)化合物、及び、(c)含窒素芳香族化合物が、それぞれ、2.0重量%、3.0重量%、0.1重量%、含有されていた。
- [0188] 得られたポリウレタン弾性糸(22デシテックス)と東レ(株)製ポリエチレンテレフタレートフィラメント(33デシテックス、48フィラメント)とから、実施例3の場合と同様の2ウェイハーフトリコットを作製し、生編布帛(ポリエステル系ストレッチ布帛)とした。この生編布帛について、染色時における耐熱性3の試験を行い、不飽和脂肪酸と重金属の付着時での染色時耐熱性を評価した。また、その生編布帛を染色した後に外観品位を評価した。
- [0189] さらに、得られたポリウレタン弾性糸についての繰り返し染色時の耐熱性を、染色時における耐熱性4の試験により評価した。
- [0190] このポリウレタン弾性糸の破断伸度、破断強度、残留歪率、応力緩和率、及び、熱セット性の指標である熱軟化点は、ともに、(b)化合物、(c)化合物が未配合の比較例2(後述)と同等であり、加工性や生地特性に、これら添加剤の配合による悪影響はみられなかった。

[0191] また、ポリエステル系ストレッチ布帛の染色時における耐熱性は、染色時における耐熱性3(不飽和脂肪酸と重金属への耐性)も、染色時における耐熱性4(繰り返し染色による耐性)もともに、比較例2に比べ大幅な向上を示した。さらに、染色して得られたストレッチ織物は欠点がなく、外観品位に優れたものであった。

[0192] [実施例13]

(a)化合物、(b)化合物、および(c)含窒素芳香族化合物として、それぞれ、実施例5で使用した(a4)エチレンー1,2-ビス(3,3-ビス[3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]ブチレート)、実施例3で使用した(b1)TBDEAとPICMとの6~8の繰り返し数を持つ付加物で、UDMHを反応させて末端にジメチルセミカルバジドを形成させた重合体、そして、(c1)2,4-ジ(2',4'-ジメチルフエニル)-6-(2''-ヒドロキシ-4''-アルコキシフェニル)-1,3,5-トリアジンを用い、それらを2.0:3.0:0.1の割合で配合し、そのDMAc溶液(35重量%)を調製した。その溶液の調製には、水平ミルWILLY A. BACHOFEN社製DYNO-MIL KDLを用い、85%ジルコニアビーズを充填、50g/分の流速の条件で、各成分をDMAcに均一に溶解させた。この溶液を添加剤溶液B13とする。

[0193] 実施例3で調製したポリマ溶液A2、上記による添加剤溶液B13を、それぞれ、94.9重量%、5.1重量%の割合で均一に混合し、紡糸溶液D13とした。

[0194] この紡糸溶液D13を、ゴデローラーと巻取機との速度比を1.20として600m/分の紡糸速度で乾式紡糸して巻取り、22デシテックス、2フィラメントのマルチフィラメントのポリウレタン弾性糸(500g巻糸体)を作製した。

[0195] 得られたポリウレタン弾性糸を構成する各成分の組成(重量%)は表3のとおりであり、(a)化合物、(b)化合物、及び、(c)含窒素芳香族化合物が、それぞれ、2.0重量%、3.0重量%、0.1重量%、含有されていた。

[0196] 得られたポリウレタン弾性糸(22デシテックス)と東レ(株)製ポリエチレンテレフタレートフィラメント(33デシテックス、48フィラメント)とから、実施例3の場合と同様の2ウェイハーフトリコットを作製し、生編布帛(ポリエステル系ストレッチ布帛)とした。この生編布帛について、染色時における耐熱性3の試験を行い、不飽和脂肪酸と重金属の付着時での染色時耐熱性を評価した。また、その生編布帛を染色した後に外観品

位を評価した。

[0197] さらに、得られたポリウレタン弾性糸についての繰り返し染色時の耐熱性を、染色時における耐熱性4の試験により評価した。

[0198] このポリウレタン弾性糸の破断伸度、破断強度、残留歪率、応力緩和率、及び、熱セット性の指標である熱軟化点は、ともに、(b)化合物、(c)化合物が未配合の比較例2(後述)と同等であり、加工性や生地特性に、これら添加剤の配合による悪影響はみられなかった。

[0199] また、ポリエステル系ストレッチ布帛の染色時における耐熱性は、染色時における耐熱性3(不飽和脂肪酸と重金属への耐性)も、染色時における耐熱性4(繰り返し染色による耐性)もともに、比較例2に比べ大幅な向上を示した。さらに、染色して得られたストレッチ織物は欠点がなく、外観品位に優れたものであった。

[0200] [実施例14]

(a)化合物、(b)化合物、および(c)含窒素芳香族化合物として、それぞれ、実施例3で使用した(a1)1, 3, 5-トリス(4-*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、(a2)ジビニルベンゼンとp-クレゾールとの付加重合体(デュポン社製“メタクロール”(登録商標)2390)、実施例1で使用した(b1)TBDEAとPICMとの6~8の繰り返し数を持つ付加物で、UDMHを反応させて末端にジメチルセミカルバジドを形成させた重合体、そして、(c2)2[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α -メチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール(チバガイギー社製“チヌビン”234、分子量448)を用い、それらを1.0:1.0:3.0:0.1の割合で配合し、そのDMAc溶液(35重量%)を調製した。その溶液の調製は、実施例3と同一方法、すなわち、水平ミルWILLY A. BACH OFEN社製DYNO-MIL KDLを用い、85%ジルコニアビーズを充填、50g/分の流速の条件で、各成分をDMAcに均一に溶解させた。この溶液を添加剤溶液B14とする。

[0201] 実施例3で調製したポリマ溶液A2、上記による添加剤溶液B14を、それぞれ、94.9重量%、5.1重量%の割合で均一に混合し、紡糸溶液D14とした。

[0202] この紡糸溶液D14を、ゴデローラーと巻取機の手速度比を1.20として600m/分の

紡糸速度で乾式紡糸して巻取り、22デシテックス、2フィラメントのマルチフィラメントのポリウレタン弾性糸(500g巻糸体)を作製した。

[0203] 得られたポリウレタン弾性糸を構成する各成分の組成(重量%)は表3のとおりであり、(a)化合物、(b)化合物、及び、(c)含窒素芳香族化合物が、それぞれ、2.0重量%、3.0重量%、0.1重量%、含有されていた。

[0204] 得られたポリウレタン弾性糸(22デシテックス)と東レ(株)製ポリエチレンテレフタレートフィラメント(33デシテックス、48フィラメント)とから、実施例3の場合と同様の2ウェイハーフトリコットを作製し、生編布帛(ポリエステル系ストレッチ布帛)とした。この生編布帛について、染色時における耐熱性3の試験を行い、不飽和脂肪酸と重金属の付着時での染色時耐熱性を評価した。また、その生編布帛を染色した後に外観品位を評価した。

[0205] さらに、得られたポリウレタン弾性糸についての繰り返し染色時の耐熱性を、染色時における耐熱性4の試験により評価した。

[0206] このポリウレタン弾性糸の破断伸度、破断強度、残留歪率、応力緩和率、及び、熱セット性の指標である熱軟化点は、ともに、(b)化合物、(c)化合物等が未配合の比較例2(後述)と同等であり、加工性や生地特性に、これら添加剤の配合による悪影響はみられなかった。

[0207] また、ポリエステル系ストレッチ布帛の染色時における耐熱性は、染色時における耐熱性3(不飽和脂肪酸と重金属への耐性)も、染色時における耐熱性4(繰り返し染色による耐性)もともに、比較例2に比べ大幅な向上を示した。但し、耐熱性4は(c)含窒素芳香族化合物以外の全ての添加剤種、添加量は同一で、(c)の種類のみが異なる実施例3と比較すると、やや劣るものであった。さらに、染色して得られたストレッチ織物は欠点がなく、外観品位に優れたものであった。

[0208] [実施例15～20]

(a)化合物、(b)化合物、および(c)含窒素芳香族化合物として、それぞれ、実施例3で使用した(a1)1,3,5-トリス(4-*t*-ブチルー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(1*H*,3*H*,5*H*)-トリオン、(a2)ジビニルベンゼンとp-クレゾールとの付加重合体(デュポン社製“メタクロール”(登録商標

)2390)、(b1)TBDEAとPICMとの6～8の繰り返し数を持つ付加物で、UDMHを反応させて末端にジメチルセミカルバジドを形成させた重合体、そして、(c1)2,4-ジ(2',4'-ジメチルフエニル)-6-(2''-ヒドロキシ-4''-アルコキシフェニル)-1,3,5-トリアジンを用い、(a1)を0.03重量%～1.0重量%および(a2)を0.03重量%～6.0重量%、すなわち(a)化合物合計0.06重量%～7.0重量%となるように、実施例3と同一の手法にてそれぞれ紡糸溶液を作成し、それぞれ実施例3と同一の手法にて22デシテックス、2フィラメントのマルチフィラメントのポリウレタン弾性糸(500g巻糸体)を作製した。

[0209] 得られたポリウレタン弾性糸を構成する各成分の組成(重量%)は表5のとおりであり、(a)化合物が0.06重量%～7.0重量%、(b)化合物が3.0重量%、及び、(c)含窒素芳香族化合物が0.10重量%含有されていた。

[0210] それぞれ得られたポリウレタン弾性糸(22デシテックス)と東レ(株)製ポリエチレンテレフタレートフィラメント(33デシテックス、48フィラメント)とから、実施例3の場合と同一の手法によりそれぞれ2ウェイハーフトリコットを作製し、生編布帛(ポリエステル系ストレッチ布帛)とした。この生編布帛について、染色時における耐熱性3の試験を行い、不飽和脂肪酸と重金属の付着時での染色時耐熱性を評価した。また、その生編布帛を染色した後に外観品位を評価した。

[0211] さらに、得られたそれぞれのポリウレタン弾性糸についての繰り返し染色時の耐熱性を、染色時における耐熱性4の試験により評価した。

[0212] このポリウレタン弾性糸の破断伸度、破断強度、残留歪率、応力緩和率、及び、熱セット性の指標である熱軟化点は、ともに、(b)化合物、(c)化合物が未配合の比較例2(後述)と同等であり、加工性や生地特性に、これら添加剤の配合による悪影響はみられなかった。

[0213] また、ポリエステル系ストレッチ布帛の染色時における耐熱性は、染色時における耐熱性3(不飽和脂肪酸と重金属への耐性)も、染色時における耐熱性4(繰り返し染色による耐性)もともに、比較例2、および(a)化合物が未配合の比較例5(後述)に比べ向上を示した。但し、実施例15および実施例16の耐熱性3および耐熱性4は(a)化合物含有量が0.06重量%および0.12重量%である以外、その他の全ての添加

剤種、添加量が同一である実施例3と比較すると、やや劣るものであった。また、染色して得られたストレッチ織物は概ね、外観品位に優れたものであった。但し、(a)化合物含有量が少なく0.06重量%の実施例15、(a)化合物含有量が多く6重量%以上の実施例19および実施例20の外観品位は実施例3と比較すると、やや劣るものであった。

[0214] [実施例21～26]

(a)化合物、(b)化合物、および(c)含窒素芳香族化合物として、それぞれ、実施例3で使用した(a1)1,3,5-トリス(4-*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、(a2)ジビニルベンゼンとp-クレゾールとの付加重合体(デュポン社製“メタクロール”(登録商標)2390)、(b1)TBDEAとPICMとの6～8の繰り返し数を持つ付加物で、UDMHを反応させて末端にジメチルセミカルバジドを形成させた重合体、そして、(c1)2,4-ジ(2',4'-ジメチルフエニル)-6-(2''-ヒドロキシ-4''-アルコキシフェニル)-1,3,5-トリアジンを用い、(b)化合物が0.06重量%～7.0重量%となるように、表7に示す組成にて、実施例3と同一の手法にてそれぞれ紡糸溶液を作成し、それぞれ実施例3と同一の手法にて22デシテックス、2フィラメントのマルチフィラメントのポリウレタン弾性糸(500g巻糸体)を作製した。

[0215] 得られたポリウレタン弾性糸を構成する各成分の組成(重量%)は表7のとおりであり、(a)化合物が2.0重量%、(b)化合物が0.06重量%～7.0重量%、及び、(c)含窒素芳香族化合物が0.10重量%含有されていた。

[0216] それぞれ得られたポリウレタン弾性糸(22デシテックス)と東レ(株)製ポリエチレンテレフタレートフィラメント(33デシテックス、48フィラメント)とから、実施例3の場合と同一の手法によりそれぞれ2ウェイハーフトリコットを作製し、生編布帛(ポリエステル系ストレッチ布帛)とした。この生編布帛について、染色時における耐熱性3の試験を行い、不飽和脂肪酸と重金属の付着時での染色時耐熱性を評価した。また、その生編布帛を染色した後に外観品位を評価した。

[0217] さらに、得られたそれぞれのポリウレタン弾性糸についての繰り返し染色時の耐熱性を、染色時における耐熱性4の試験により評価した。

[0218] このポリウレタン弾性糸の破断伸度、破断強度、残留歪率、応力緩和率、及び、熱セット性の指標である熱軟化点は、ともに、(b)化合物、(c)化合物が未配合の比較例2(後述)と同等であり、加工性や生地特性に、これら添加剤の配合による悪影響はみられなかった。

[0219] また、ポリエステル系ストレッチ布帛の染色時における耐熱性は、染色時における耐熱性3(不飽和脂肪酸と重金属への耐性)も、染色時における耐熱性4(繰り返し染色による耐性)もともに、比較例2、および(b)化合物が未配合の比較例6(後述)に比べ向上を示した。但し、実施例21および実施例22の耐熱性3および4は(b)化合物含有量が0.06および0.12である以外、その他の全ての添加剤種、添加量が同一である実施例3と比較すると、やや劣るものであった。また、染色して得られたストレッチ織物は概ね、外観品位に優れたものであった。但し、実施例25および実施例26の外観品位は(b)化合物含有量が6.0重量%以上である以外、その他の全ての添加剤種、添加量が同一である実施例3と比較すると、やや劣るものであった。

[比較例1]

実施例1で調整したポリマ溶液A1、実施例2で使用した(a2)ジビニルベンゼンとp-クレゾールとの付加重合体(デュポン社製“メタクロール”(登録商標)2390)のDM Ac35重量%溶液B3、及び、実施例5で調整したその他添加剤溶液Z1を、それぞれ、96.5重量%、1.5重量%、2.0重量%の割合で均一混合し、紡糸溶液E1とした。この紡糸溶液E1を、ゴデローラーと巻取機との速度比を1.40として540m/分の紡糸速度で乾式紡糸して巻取り、20デシテックス、モノフィラメントのポリウレタン弾性糸(500g巻糸体)を作製した。

[0220] 得られたポリウレタン弾性糸を構成する各成分の組成(重量%)は表9のとおりであり、(a)化合物が1.5重量%含有されていた。

[0221] このポリウレタン弾性糸の破断伸度、破断強度、残留歪率、応力緩和率、及び、熱軟化点を測定し、表10に示した。

[0222] 得られたポリウレタン弾性糸を用い、実施例1の場合と同様にして、ナイロン系ストレッチ布帛を作製し、生編布帛とした。この生編布帛について、染色時における耐熱性1の試験を行い、不飽和脂肪酸と重金属の付着時での染色時耐熱性を評価した。そ

の結果は実施例1～2に比べ、大幅に劣るものであった。

[0223] また、その生編布帛を染色して外観品位を評価したところ、各種加工履歴によるポリウレタン系のへたりに起因する部分波打ちが、20mあたり200箇所以上、発生していて、不満足なものであった。

[0224] [比較例2]

実施例3で調整したポリマ溶液A2、実施例2で使用した(a2)ジビニルベンゼンとp-クレゾールとの付加重合体(デュポン社製“メタクロール”(登録商標)2390)のDM Ac35重量%溶液B3、及び、実施例5で調整したその他添加剤溶液Z1を、それぞれ、96.5重量%、1.5重量%、2.0重量%の割合で均一混合し、紡糸溶液E2とした。この紡糸溶液E2を、ゴデローラーと巻取機との速度比を1.20として600m/分の紡糸速度で乾式紡糸して巻取り、22デシテックス、2フィラメントのマルチフィラメントのポリウレタン弾性糸(500g巻糸体)を作製した。

[0225] 得られたポリウレタン弾性糸を構成する各成分の組成(重量%)は表9のとおりであり、(a)化合物が1.5重量%含有されていた。

[0226] このポリウレタン弾性糸の破断伸度、破断強度、残留歪率、応力緩和率、及び、熱軟化点を測定し、表10に示した。

[0227] 得られたポリウレタン弾性糸を用い、実施例3の場合と同様にして、ポリエステル系ストレッチ布帛を作製し、生編布帛とした。この生編布帛について、染色時における耐熱性3の試験を行い、不飽和脂肪酸と重金属の付着時での染色時耐熱性を評価した。その結果は実施例3～4に比べ、大幅に劣るものであった。

[0228] また、その生編布帛を染色して外観品位を評価したところ、各種加工履歴によるポリウレタン系のへたりに起因する部分波打ちが、20mあたり66箇所発生していて、不満足なものであった。

[0229] [比較例3]

(a)ヒンダードフェノール化合物および(c)含窒素芳香族化合物として、それぞれ、実施例2で使用した(a2)ジビニルベンゼンとp-クレゾールとの付加重合体(デュポン社製“メタクロール”(登録商標)2390)、(a5)N,N-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン(チバガイギー社製“IRGAN

OX”MD1024)、(c2) 2[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α -メチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール(チバガイギー社製“チヌビン”234)を用い、それらを、1.0:1.0:0.7の割合で配合し、そのDMAc溶液(35重量%)を調製した。その溶液の調製は実施例1と同一の方法で行った。この溶液を添加剤溶液F1とする。

[0230] 実施例3で調整したポリマ溶液A2、上記の添加剤溶液F1、及び、実施例5で調整したその他添加剤溶液C1を、それぞれ95.3重量%、2.7重量%、2.0重量%の割合で均一に混合し、紡糸溶液E3とした。

[0231] この紡糸溶液E3を、ゴデローラーと巻取機との速度比を1.30として600m/分の紡糸速度で乾式紡糸して巻取り、22デシテックス、2フィラメントのマルチフィラメントのポリウレタン弾性糸(500g巻糸体)を作製した。

[0232] 得られたポリウレタン弾性糸を構成する各成分の組成(重量%)は表9のとおりであり、(a)化合物、(b)化合物、及び、(c)含窒素芳香族化合物が、それぞれ、2.0重量%、0.0重量%、0.7重量%、含有されていた。このポリウレタン弾性糸は、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を比較的多く含有するものであった。

[0233] このポリウレタン弾性糸の破断伸度、破断強度、残留歪率、応力緩和率、及び、熱軟化点を表10に示した。

[0234] 得られたポリウレタン弾性糸を用い、実施例3の場合と同様にして、ポリエステル系ストレッチ布帛を作製し、生編布帛とした。この生編布帛について、染色時における耐熱性3の試験を行い、不飽和脂肪酸と重金属の付着時での染色時耐熱性を評価した。その結果は実施例3～6に比べ、大幅に劣るものであった。

[0235] また、その生編布帛を染色して外観品位を評価したところ、各種加工履歴によるポリウレタン糸のへたりに起因する部分波打ちが、20mあたり40箇所発生していて、不満足なものであった。

[比較例4]

(a)化合物、(b)化合物、および(c)含窒素芳香族化合物として、それぞれ、実施例1で使用した(a1)1, 3, 5-トリス(4-*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、実施例2で使用した(a2)ジビニルベンゼンとp-クレゾールとの付加重合体(デュポン社製“メタ

クロール”（登録商標）2390）、実施例1で使用した(b1)TBDEAとPICMとの6～8の繰り返し数を持つ付加物で、UDMHを反応させて末端にジメチルセミカルバジドを形成させた重合体、そして、実施例1で使用した(c1)2,4-ジ(2',4'-ジメチルフエニル)-6-(2''-ヒドロキシ-4''-アルコキシフェニル)-1,3,5-トリアジンを用い、それらを、1.0:1.0:3.0:0.8の割合で配合し、そのDMAc溶液(35重量%)を調製した。その溶液の調製は実施例1と同一の方法で行った。この溶液を添加剤溶液F2とする。

[0236] 実施例3で調整したポリマ溶液A2、上記の添加剤溶液F2を、それぞれ94.2重量%、5.8重量%の割合で均一に混合し、紡糸溶液E4とした。

[0237] この紡糸溶液E4を、ゴデローラーと巻取機との速度比を1.30として600m/分の紡糸速度で乾式紡糸して巻取り、22デシテックス、2フィラメントのマルチフィラメントのポリウレタン弾性糸(500g巻糸体)を作製した。

[0238] 得られたポリウレタン弾性糸を構成する各成分の組成(重量%)は表9のとおりであり、(a)化合物、(b)化合物、及び、(c)含窒素芳香族化合物が、それぞれ、2.0重量%、3.0重量%、0.8重量%、含有されていた。このポリウレタン弾性糸は、トリアジン系紫外線吸収剤を比較的多く含有するものであった。

[0239] このポリウレタン弾性糸の破断伸度、破断強度、残留歪率、応力緩和率、及び、熱軟化点を表10に示した。

[0240] 得られたポリウレタン弾性糸を用い、実施例3の場合と同様にして、ポリエステル系ストレッチ布帛を作製し、生編布帛とした。この生編布帛について、染色時における耐熱性3の試験を行い、不飽和脂肪酸と重金属の付着時での染色時耐熱性を評価した。その結果は実施例3～6に比べ、大幅に劣るものであった。

[0241] また、その生編布帛を染色して外観品位を評価したところ、各種加工履歴によるポリウレタン糸のへたりに起因する部分波打ちが、20mあたり100箇所以上発生していて、不満足なものであった。

[0242] [比較例5]

(a)化合物を未配合、(b)化合物、および(c)含窒素芳香族化合物として、実施例3で使用した(b1)TBDEAとPICMとの6～8の繰り返し数を持つ付加物で、UDMH

を反応させて末端にジメチルセミカルバジドを形成させた重合体、そして、(c1)2,4-ジ(2',4'-ジメチルフエニル)-6-(2''-ヒドロキシ-4''-アルコキシフエニル)-1,3,5-トリアジンを用い、表9に示す組成、すなわち、(a)化合物未配合、0重量%にて、実施例3と同一の手法にてそれぞれ紡糸溶液を作成し、それぞれ実施例3と同一の手法にて22デシテックス、2フィラメントのマルチフィラメントのポリウレタン弾性糸(500g巻糸体)を作製した。

[0243] 得られたポリウレタン弾性糸を構成する各成分の組成(重量%)は表9のとおりであり、このポリウレタン弾性糸の破断伸度、破断強度、残留歪率、応力緩和率、及び、熱軟化点を測定し、表10に示した。

[0244] 得られたポリウレタン弾性糸を用い、実施例3の場合と同様にして、ポリエステル系ストレッチ布帛を作製し、生編布帛とした。この生編布帛について、染色時における耐熱性3の試験を行い、不飽和脂肪酸と重金属の付着時での染色時耐熱性を評価した。その結果、実施例15~20に比べ、大幅に劣るものであった。耐熱性4についても、繰り返し熱処理中糸切れが起こり、大幅に劣るものであった。

[0245] また、その生編布帛を染色して外観品位を評価したところ、各種加工履歴によるポリウレタン糸のへたりに起因する波打ちやスジ状欠点が、20mあたり100箇所以上発生していて、不満足なものであった。

[0246] [比較例6]

(a)化合物、(b)化合物未配合、および(c)含窒素芳香族化合物として、実施例3で使用した(a1)1,3,5-トリス(4-tertブチルー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、(a2)ジビニルベンゼンとp-クレゾールとの付加重合体(デュポン社製“メタクロール”(登録商標)2390)、そして、(c1)2,4-ジ(2',4'-ジメチルフエニル)-6-(2''-ヒドロキシ-4''-アルコキシフエニル)-1,3,5-トリアジンを用い、表9に示す組成にて、実施例3と同一の手法にてそれぞれ紡糸溶液を作成し、それぞれ実施例3と同一の手法にて22デシテックス、2フィラメントのマルチフィラメントのポリウレタン弾性糸(500g巻糸体)を作製した。

[0247] 得られたポリウレタン弾性糸を構成する各成分の組成(重量%)は表9のとおりであ

り、このポリウレタン弾性糸の破断伸度、破断強度、残留歪率、応力緩和率、及び、熱軟化点を測定し、表10に示した。

[0248] 得られたポリウレタン弾性糸を用い、実施例3の場合と同様にして、ポリエステル系ストレッチ布帛を作製し、生編布帛とした。この生編布帛について、染色時における耐熱性3の試験を行い、不飽和脂肪酸と重金属の付着時での染色時耐熱性を評価した。その結果、実施例3、更には実施例21～26に比べ、大幅に劣るものであった。耐熱性4についても大幅に劣るものであった。

[0249] [表1]

	ポリマ		(a)ビシタートフェノール化合物						(b)N,N-ジアールキル セミカルレバジド化合物			(c)含窒素芳香族化合物		その他の添加剤 溶液	含有組成 の合計																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
	A1	A2	a1	a2	a3	a4	a5	b1	b2	c1	c2	Z1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
	PTMG, MDI およびエチレ ングリコール からなるポリ ウレタン重合 体	PTMG, M Dおよびエ チレンジアミ ンからなる ポリウレタン ウレア重合 体	1, 3, 5-トリ ス(4-tert-ブ チル-3-tert-ブ ロキシ-2, 6 ジメチルペ ンジル)-1, 3, 5-トリアジ ン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5 H)-トリオン	ジエニルベンゼ ンとp-クレゾ ルとの 付加重合体 (デュボント社製 "マタクロール" (登録商標)23 90)	トリエチレングリ コール-ビス[3 -(3-tert-ブチ ル-5-メチル -4-tert-ブキ フェニル)プロ ピオニル]プロ ピオネート]	エチレン-1, 2-ビス(3, 3 -ビス[3-tert -ブチル-4 -tert-ブキ フェニル]プロ ピオニル]プロ ピオネート)	N,N-ビス[3 -(3, 5-ジ tert-ブチル -4-tert-ブキ フェニル)プロ ピオニル]プロ ピオニル]プロ ピオネート] ラジン (チバガイギー 社製 "RGANOX" (登録商標) MD1024)	TBDEAとPIC Mとの6~8の 繰返し数を持 つ付加物で、末 端にUDMHを反 応させてジメチ ルセミカルレバ ジドを形成させ た 重合体	4, 4'-(メチ レンジオ-フェ ニレン)ビス(N, N-ジメチルセ ミカルレバジド)	2, 4-ジ(2', 4'-ジメチルプロ ピオニル)-6- (2"-tert-ブキ フェニル)-4" -アルコ キシフェニル)- 1, 3, 5-トリアジ ン	2[2'-tert-ブキ シ-3', 5'-ビス (α, α'-メチル ベンジル)フェニ ル]ベンジド]アゾ ール (チバガイギー 社製"チヌビン"(登 録商標)234)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							</

表中の数字は、各組成物で調整したDMAc溶液(35重量%)の配合割合を示す。

[0250] [表2]

	ポリウタン弾性系					染色時における耐熱性				染色スプレッチ布帛 の外観品位
	伸 度 (%)	強 度 (cN)	セリ性 (%)	応力緩和 (%)	熱軟化点 (°C)	耐熱性1 (不飽和脂肪酸と 重金属への耐性)	耐熱性2 (98°C繰返し染色に 対する耐性)(%)	耐熱性3 (不飽和脂肪酸と 重金属への耐性)	耐熱性4 (130°C繰返し染色に 対する耐性)(%)	
実施例1	410	22	25	35	185	A	70	—	—	A
実施例2	400	23	25	35	185	A	74	—	—	A
実施例3	495	25	17	27	210	—	—	A	110	A
実施例4	495	25	18	27	212	—	—	A	95	A
実施例5	485	24	17	27	207	—	—	A	95	A
実施例6	490	24	17	27	210	—	—	A	100	A
実施例7	495	25	17	27	209	—	—	A	66	A

[0251] [表3]

	ポリマ		(a)ヒンダードフェノール化合物					(b)N,N-ジアルキル セミカルバジド化合物		(c)含窒素芳香族化合物		その他の添加剤 溶液	含有組成 の合計	
	A1	A2	a1	a2	a3	a4	a5	b1	b2	c1	c2			Z1
	PTMG, MDI およびエチレ ングロール からなるポリ ウレタン重合 体	PTMG, M Dおよびエ チレンジアミ ンからなる ポリウレタン ウレア重合 体	1, 3, 5-トリ ス(4-tert-ブ チル-3-tert-ブ ロキシ-2, 6 -ジメチルペ ンジル)-1, 3, 5-トリアジ ン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5 H)-トリオン	ジニルベンゼ ンep-クレゾ ールの 付加重合体 (デュポン社製 "メタクロール" (登録商標)23 90)	トリエチレングリ コール-ビス[3 (3-tert-ブチ ル-5-メチル -4-tert-ブチ フェニル)プロ ピレート] オネート]	エチレン-1, 2-ビス(3, 3 -ビス[3-tert -ブチル-4 -tert-ブチ フェニル]プロ ピレート)	N,N-ビス[3 (3, 5-ジ tert-ブチル -4-tert-ブチ フェニル)プロ ピレート]ビス ラジン (チバガイギー 社製 "IRGANOX" (登録商標) MD1024)	TBDEAとPIC Mとの6~8の 繰返し数を持 つ付加物で、末 端にUDMHを反 応させてジメチ ルセミカルバジ ド重合体 を形成させた 重合体	4, 4'-(メチ レンジ-p-フェ ニレン)ビス(N N-ジメチルセ ミカルバジド)	2, 4-ジ(2', 4'-ジメチルフ エニル)-6- (2"-tert-ブチ ロキシ-4"-アル キルフエニル)- 1, 3, 5-トリアジ ン	2[2'-tert-ブチ ロキシ-3', 5'- (α, α'-メチル ベンジル)フェニ ル]ベンゾトリア ゾール (チバガイギー 社製"チスベン" (登録商標)234)	TBDEAとPIC Mとの反応によ る付加物で、ヒ ドロキシまたはア ミン末端のポリ ウレタン重合体		
実施例8	0	94.85	1.0	1.0	0	0	0	3.0	0	0.15	0	0	0	100
実施例9	0	94.8	1.0	1.0	0	0	0	3.0	0	0.20	0	0	0	100
実施例10	0	94.75	1.0	1.0	0	0	0	3.0	0	0.25	0	0	0	100
実施例11	0	94.7	1.0	1.0	0	0	0	3.0	0	0.30	0	0	0	100
実施例12	0	94.9	0	0	2.0	0	0	3.0	0	0.10	0	0	0	100
実施例13	0	94.9	0	0	0	2.0	0	3.0	0	0.10	0	0	0	100
実施例14	0	94.9	1.0	1.0	0	0	0	3.0	0	0	0.10	0	0	100

表中の数字は、各組成物で調整したDMAc溶液(35重量%)の配合割合を示す。

[0252] [表4]

	ポリブレンタン弾性糸					染色時における耐熱性				染色スパンach布帛 の外観品位
	伸 度 (%)	強 度 (cN)	セツト性 (%)	応力緩和 (%)	熱軟化点 (℃)	耐熱性1 (不飽和脂肪酸と 重金属への耐性)	耐熱性2 (98℃繰返し染色に 対する耐性)(%)	耐熱性3 (不飽和脂肪酸と 重金属への耐性)	耐熱性4 (130℃繰返し染色に 対する耐性)(%)	
実施例8	495	25	16	27	212	—	—	A	107	A
実施例9	495	25	17	27	210	—	—	B	51	A
実施例10	495	25	16	27	209	—	—	B	48	A
実施例11	490	24	17	27	206	—	—	B	47	A
実施例12	495	25	16	26	211	—	—	A	115	A
実施例13	495	25	16	26	210	—	—	A	119	A
実施例14	490	25	17	28	205	—	—	A	74	A

[0253] [表5]

	ポリマ	(a)ヒンダードフェノール化合物							(b)N,N-ジアルキル セミカルバジド化合物	(c)含窒素芳香族化合物			その他の添加剤 溶液	含有組成 の合計	
		A1	A2	a1	a2	a3	a4	a5		b1	b2	c1			c2
	PTMG, MDI およびエチレ ングロコール からなるポリ ウレタン重合 体			1, 3, 5-トリ ス(4-tert-ブ チル-3-ヒド ロキシ-2, 6 -ジメチルペ ンジル)-1, 3, 5-トリアジ ン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5 H)-トリオン	ジニルベンゼ ンカーグレン ルとの 付加重合体 (デュボン社製 “メタクロール” (登録商標)23 90)	トリエチレング リコールビス[3 -(3-tert-ブチ ル-5-メチル -4-ヒドロキシ フェニル)プロ ピレート] オネート]	エチレン-1, 2-ビス(3, 3- -ビス[3-tert- ブチル-4- ヒドロキシフ エニル]ブチレ ート)	N,N-ビス[3 -(3, 5-ジ tert-ブチル -4-ヒドロキ シフェニル)ブ ロオニル]ビス ラジン (チバガイギー 社製 “RGANOX” (登録商標) MD1024)	TBDEAとPIC Mとの6~8の 繰返し数を持 つ付加物で、末 端にUOH基反 応させてジメチ ルセミカルバジ ドを形成させた 重合体	4, 4'-(メチ レンジ)bis(4- ニロン)ビス(N, N-ジメチルセ ミカルバジド)	2, 4-ジ(2', 4'-ジメチルフ エニル)-6- (2"-ヒドロキシ -4"-アルコ キシフェニル)- 1, 3, 5-トリアジ ン	2[2'-ヒドロキシ -3', 5'-ビス (α , α -メチル ベンジル)フェニ ル]ベンジドアゾ ール (チバガイギー社 製“チズベン”(登 録商標234)			
実施例15	0	96.84		0.03	0.03	0	0	0	3.0	0	0.10	0	0	0	100
実施例16	0	96.78		0.06	0.06	0	0	0	3.0	0	0.10	0	0	0	100
実施例17	0	96.66		0.3	0.3	0	0	0	3.0	0	0.10	0	0	0	100
実施例18	0	91.90		1.0	4.0	0	0	0	3.0	0	0.10	0	0	0	100
実施例19	0	90.90		1.0	5.0	0	0	0	3.0	0	0.10	0	0	0	100
実施例20	0	89.90		1.0	6.0	0	0	0	3.0	0	0.10	0	0	0	100

[0254] [表6]

	ポリアレンタン弾性糸					染色時における耐熱性				染色スプレッチ布帛 の外観品位
	伸 度 (%)	強 度 (cN)	セリ性 (%)	応力緩和 (%)	熱軟化点 (°C)	耐熱性1 (不飽和脂肪酸と 重金属への耐性)	耐熱性2 (98°C繰返し染色に 対する耐性)(%)	耐熱性3 (不飽和脂肪酸と 重金属への耐性)	耐熱性4 (130°C繰返し染色に 対する耐性)(%)	
実施例15	505	23	15	26	206	—	—	B	38	B
実施例16	500	24	15	27	208	—	—	B	40	A
実施例17	495	25	16	27	209	—	—	A	68	A
実施例18	485	27	18	28	213	—	—	A	98	A
実施例19	455	29	20	28	213	—	—	A	103	B
実施例20	425	29	24	30	212	—	—	A	70	B

[0255] [表7]

	ポリマ		(a)ヒンダードフェノール化合物							(b)N,N-ジアリキル セミカルバジ化合物		(c)含窒素芳香族化合物			その他の添加剤 溶液	含有組成 の合計
	A1	A2	a1	a2	a3	a4	a5	b1	b2	c1	c2	Z1				
	PTMG, MDI およびエチレ ングローラ からなるポリ ウレタン重合 体	PTMG, MDI およびエチレ ングローラ からなるポリ ウレタン重合 体	1, 3, 5-トリ ス(4-tert-ブ チル-3-ヒド ロキシ-2, 6 -ジメチルペ ンジル)-1, 3, 5-トリアジ ン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5 H)-トリオン	ジビニルベンゼ ンとクローネ ルとの 付加重合体 (デュポン社製 "メタクロール" (登録商標)23 90)	トリエチレングリ コール-ビス[3 -(3-tert-ブチ ル-5-メチル -4-ヒドロキシ フェニル)プロ ピレート]	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]プロ ピレート)	N,N-ビス[3 -(3, 5-ジ tert-ブチル -4-ヒドロキ シフェニル)プロ ピレート]ビ タジン (チバガイギー 社製 "RGANOX" (登録商標) MD1024)	TBDEAとPIC Mとの6~8の 繰返し数を持 つ付加物で、末 端にDMHを反 応させてジメチ ルセミカルバジ ドを形成させた 重合体	4, 4'-(メチ レンジ-p-フェ ニレン)ビス(N, N-ジメチルセ ミカルバジド)	2, 4-ジ(2', 4'-ジメチルフ エニル)-6- (2"-ヒドロキシ -4"-アルコ キシフェニル)- 1, 3, 5-トリアジ ン	2[2'-ヒドロキシ -3', 5'-ビス (α, α'-メチル ベンジル)フェニ ル]ベンゾトリアゾ ール (チバガイギー社 製"チラセン"(登 録商標)234)	TBDEAとPIC Mとの反応によ る付加物で、ヒド ロキシまたはア ミン末端のポリウ レタン重合体				
実施例21	0	97.84	1.0	1.0	0	0	0	0.06	0	0.10	0	0	0	0	100	
実施例22	0	97.78	1.0	1.0	0	0	0	0.12	0	0.10	0	0	0	0	100	
実施例23	0	97.30	1.0	1.0	0	0	0	0.60	0	0.10	0	0	0	0	100	
実施例24	0	92.90	1.0	1.0	0	0	0	5.0	0	0.10	0	0	0	0	100	
実施例25	0	91.90	1.0	1.0	0	0	0	6.0	0	0.10	0	0	0	0	100	
実施例26	0	90.90	1.0	1.0	0	0	0	7.0	0	0.10	0	0	0	0	100	

[0256] [表8]

	ポリウレタン弾性糸					染色時における耐熱性				染色スプレッチ布帛 の外観品位
	伸 度 (%)	強 度 (cN)	セリ性 (%)	応力緩和 (%)	熱軟化点 (°C)	耐熱性1 (不飽和脂肪酸と 重金属への耐性)	耐熱性2 (98°C繰返し染色に 対する耐性)(%)	耐熱性3 (不飽和脂肪酸と 重金属への耐性)	耐熱性4 (130°C繰返し染色に 対する耐性)(%)	
実施例21	500	23	16	26	206	—	—	B	35	A
実施例22	495	24	16	26	208	—	—	B	44	A
実施例23	495	25	17	26	209	—	—	A	88	A
実施例24	485	26	18	28	211	—	—	A	114	A
実施例25	440	29	21	28	209	—	—	A	110	B
実施例26	385	24	26	31	209	—	—	A	88	B

[0257] [表9]

	ポリマ		(a)ビニダードフェノール化合物							(b)N,N-ジアリキル セミカルバジ化合物		(c)含窒素芳香族化合物			その他の添加剤 溶液	含有組成 の合計
	A1	A2	a1	a2	a3	a4	a5	b1	b2	c1	c2	Z1				
	PTMG, MDI およびエチレ ングロール からなるポリ ウレタン重合 体	PTMG, MDI およびエチ レンジアミ ンからなる ポリウレタ ン重合体	1, 3, 5-トリ ス(4-tert-ブ チル-3-ヒド ロキシ-2, 6 -ジメチルペ ンジル)-1, 3, 5-トリアジ ン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5 H)-トリオン	ジフェニルベンゼ ン-4,4'-ビス(3- ヒドロキシ-2- ヒドロキシ-2, 6 -ジメチルペ ンジル)-1, 3, 5- トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H)- トリオン	トリエチレングリ コール-ビス[3- (3-tert-ブチ ル-5-メチル -4-ヒドロキシ フェニル)プロ ピレート] オネート]	エチレン-1, 2-ビス(3, 3- -ビス[3-tert- ブチル-4-ヒ ドロキシ-2, 6- ジメチルペ ンジル)-1, 3, 5- トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H)- トリオン	N,N-ビス[3- (3, 5-ジ -tert-ブチル -4-ヒドロキ シフェニル)プロ ピレート]ビス ラジン (チバガイギー 社製 "RGANOX" (登録商標) MD1024)	TBDEAとPIC Mとの6~8の 繰返し数を持 つ付加物で、末 端にUDMHを反 応させてジメチ ルセミカルバジ ドを形成させた 重合体	4, 4'-(メチ レン)ビス(N, N-ジメチルセ ミカルバジド)	2, 4-ジ(2', 4'-ジメチル フェニル)-6- (2"-ヒドロキ シ-4"-アルコ キシフェニル)- 1, 3, 5-トリアジ ン	2[2'-ヒドロキシ -3', 5'-ビス (α, α-メチル ベンジル)フェニ ル]ベンゾジアゾ ール (チバガイギー 社製"チヌビゾ" (登録商標)234)	TBDEAとPIC Mとの反応によ る付加物で、ヒ ドロキシまたはア ミン末端のポリウ レタン重合体				
比較例1	96.5	0	0	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	2.0	100		
比較例2	0	96.5	0	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	2.0	100		
比較例3	0	95.3	0	1.0	0	0	0	1.0	0	0	0	0.70	2.0	100		
比較例4	0	94.2	1.0	1.0	0	0	0	0	3.0	0	0.80	0	0	100		
比較例5	0	96.90	0	0	0	0	0	0	3.0	0	0.10	0	0	100		
比較例6	0	97.90	1.0	1.0	0	0	0	0	0	0	0.10	0	0	100		

表中の数字は、各組成物で調整したDMAc溶液(35重量%)の配合割合を示す。

[0258] [表10]

	ポリアレン弾性糸					染色時における耐熱性				染色スプレッチ布帛 の外観品位
	伸 度 (%)	強 度 (cN)	セリ性 (%)	応力緩和 (%)	熱軟化点 (°C)	耐熱性1 (不飽和脂肪酸と 重金属への耐性)	耐熱性2 (98°C繰返し染色に 対する耐性)(%)	耐熱性3 (不飽和脂肪酸と 重金属への耐性)	耐熱性4 (130°C繰返し染色に 対する耐性)(%)	
比較例1	400	21	25	35	180	C	14	—	—	C
比較例2	490	25	18	28	205	—	—	C	10	B
比較例3	495	24	18	27	205	—	—	B	22	B
比較例4	490	24	19	27	202	—	—	B	20	B
比較例5	480	22	15	26	202	—	—	C	0	C
比較例6	500	23	16	26	205	—	—	C	31	B

[0259] この様に、(a)化合物および(b)化合物の存在下において、(c)含窒素芳香族化合

物の添加は耐熱性、特に、不飽和脂肪酸と重金属が付着された状態での耐熱性や繰り返し染色に対する耐熱性に甚大な影響を及ぼす。すなわち、(a)化合物および(b)化合物の存在下において(c)化合物を添加した実施例では、(c)化合物の添加量が0重量%である比較例1、2に比べて著しい耐熱性向上が見られる。中でも、実施例1～6、実施例8、および実施例12～14から、(c)の添加量が0.07～0.18重量%であることがとりわけ素晴らしい性能を示す上で重要であるとわかる。なお、(c)の添加量を増やして行くと、耐熱性は低下する傾向を示す。すなわち、耐光性向上などを主目的とした、(c)の添加量が0.3を越えている比較例3、4では、耐熱性が、(c)を未添加である比較例2と同等レベルまで低下することが明らかである。

産業上の利用可能性

- [0260] 本発明によるポリウレタン弾性糸は、高温で染色する時に不飽和脂肪酸や重金属が糸に付着していても優れた耐熱性を発揮するとともに、高弾性回復性、及び高強伸度などの弾性糸本来の優れた特性を有するので、特に、ポリエステル繊維やナイロン繊維のような他の繊維と混用した後に高温染色する用途に好適である。
- [0261] 例えば、本発明のポリウレタン弾性糸を単独で使用する用途にも、各種繊維と組み合わせることで優れたストレッチ布帛を得る場合にも使用することが可能であり、編成、織成、紐加工等によりストレッチ製品とすることができる。
- [0262] その使用可能な具体的用途としては、ソックス、ストッキング、丸編、トリコット、水着、スキーズボン、作業服、煙火服、ゴルフズボン、ウエットスーツ、ブラジャー、ガードル、手袋等の各種繊維製品、締め付け材料が挙げられ、さらには、紙おしめなどサニタリー品の漏れ防止用締め付け材料、防水資材の締め付け材料、似せ餌、造花、電気絶縁材、ワイピングクロス、コピークリーナー、ガスケットなども挙げられる。

請求の範囲

- [1] 主構成成分がポリマージオール及びジイソシアネートであるポリウレタンからなる弾性糸であつて、(a)ヒンダードフェノール化合物、(b)N, N-ジアルキルセミカルバジド化合物、および(c)含窒素芳香族化合物を含有し、かつ、(c)含窒素芳香族化合物の含有量が、0.01重量%以上0.30重量%以下であるポリウレタン弾性糸。
- [2] (c)含窒素芳香族化合物の分子量が300以上である、請求項12に記載のポリウレタン弾性糸。
- [3] (c)含窒素芳香族化合物が、芳香環に窒素原子を2個以上有する芳香族化合物である、請求項1または2に記載のポリウレタン弾性糸。
- [4] (a)ヒンダードフェノール化合物および(c)含窒素芳香族化合物がトリアジン系化合物である、請求項1～3のいずれかに記載のポリウレタン弾性糸。
- [5] (a)ヒンダードフェノール化合物が1, 3, 5-トリス(4-*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)-トリオンであり、かつ、(c)含窒素芳香族化合物が2, 4-ジ(2', 4'-ジメチルフエニル)-6-(2''-ヒドロキシ-4''-アルコキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジンである、請求項4に記載のポリウレタン弾性糸。
- [6] (a)ヒンダードフェノール化合物がクレゾールから誘導される重合体である、請求項1～5のいずれかに記載のポリウレタン弾性糸。
- [7] (a)ヒンダードフェノール化合物の含有量が0.1重量%以上6.0重量%以下であり、かつ、(b)N, N-ジアルキルセミカルバジド化合物の含有量が0.1重量%以上6.0重量%以下である、請求項1～6のいずれかに記載のポリウレタン弾性糸。
- [8] 主構成成分がポリマージオール及びジイソシアネートであるポリウレタンの溶液に、(a)ヒンダードフェノール化合物、(b)N, N-ジアルキルセミカルバジド化合物、および(c)含窒素芳香族化合物を添加して、ポリウレタンに対して(c)含窒素芳香族化合物を0.01重量%以上0.30重量%以下の割合で含むポリウレタン紡糸溶液とした後、紡糸するポリウレタン弾性糸の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/060841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D01F6/94(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i, C08K5/30(2006.01)i, C08K5/3492
(2006.01)i, C08L75/04(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)

D01F1/00-6/96, D01F9/00-9/04, C08L75/00-75/16

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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.
A	JP 2000-169700 A (Du Pont-Toray Co., Ltd.), 20 June, 2000 (20.06.00), Claims 1, 4 to 6; Par. Nos. [0020] to [0023] (Family: none)	1-8
A	JP 3028237 B2 (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 04 April, 2000 (04.04.00), Claim 1 & US 5059647 A & EP 0420687 A2	1-8
A	JP 2006-028669 A (Opelontex Co., Ltd.), 02 February, 2006 (02.02.06), Claim 1; Par. No. [0016] (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
10 November, 2008 (10.11.08)

Date of mailing of the international search report
18 November, 2008 (18.11.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/060841

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 11-200148 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 27 July, 1999 (27.07.99), Claim 1; Par. Nos. [0003], [0042] (Family: none)	1-8
E, A	JP 2008-069506 A (Opelontex Co., Ltd.), 27 March, 2008 (27.03.08), Claims 1 to 2; Par. No. [0006] (Family: none)	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, C08K5/13(2006.01)i, C08K5/30(2006.01)i, C08K5/3492(2006.01)i,
C08L75/04(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. D01F1/00-6/96, D01F9/00-9/04, C08L75/00-75/16

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 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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 請求の範囲の番号
A	JP 2000-169700 A（東レ・デュポン株式会社）2000.06.20, 請求項 1, 4-6, 【0020】 - 【0023】（ファミリーなし）	1-8
A	JP 3028237 B2（イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・ カンパニー）2000.04.04, 請求項 1 & US 5059647 A & EP 0420687 A2	1-8
A	JP 2006-028669 A（オペロンテックス株式会社）2006.02.02, 請求 項 1, 【0016】（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 0 . 1 1 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

1 8 . 1 1 . 2 0 0 8

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）

菊地 則義

4 S

4 0 5 0

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 請求の範囲の番号
A	JP 11-200148 A (旭化成工業株式会社) 1999. 07. 27, 請求項 1, 【0003】, 【0042】 (ファミリーなし)	1-8
EA	JP 2008-069506 A (オペロンテックス株式会社) 2008. 03. 27, 請求項 1-2, 【0006】 (ファミリーなし)	1-8