

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02017/146018

発行日 平成30年12月13日(2018.12.13)

(43) 国際公開日 平成29年8月31日(2017.8.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08L 77/00 (2006.01)	C O 8 L 77/00	4 J 0 0 1
C08K 3/32 (2006.01)	C O 8 K 3/32	4 J 0 0 2
C08K 5/51 (2006.01)	C O 8 K 5/51	4 L 0 3 5
C08G 69/02 (2006.01)	C O 8 G 69/02	
D01F 6/80 (2006.01)	D O 1 F 6/80 3 1 1 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁) 最終頁に続く		

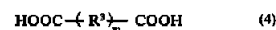
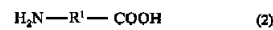
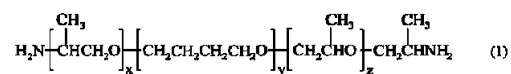
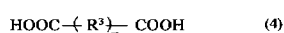
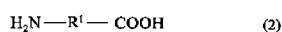
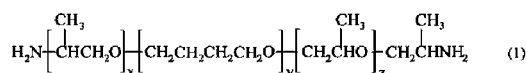
出願番号	特願2018-501689 (P2018-501689)	(71) 出願人	000000206
(21) 国際出願番号	PCT/JP2017/006288		宇部興産株式会社
(22) 国際出願日	平成29年2月21日(2017.2.21)		山口県宇部市大字小串1978番地の96
(31) 優先権主張番号	特願2016-32233 (P2016-32233)	(74) 代理人	110001508
(32) 優先日	平成28年2月23日(2016.2.23)		特許業務法人 津国
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	原 義智
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
			宇部興産株式会社内
		(72) 発明者	藤村 英樹
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
			宇部興産株式会社内
		(72) 発明者	森山 利雄
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
			宇部興産株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ポリアミドエラストマー組成物並びにこれよりなる繊維及び成形体

(57) 【要約】

各種成形の安定性、染色性及び染色堅牢性に優れるポリアミドエラストマー組成物を提供する。

ポリアミドエラストマーと亜リン酸化合物とを含み、前記ポリアミドエラストマーが、下記式(1)で表されるジアミン化合物から誘導される構成単位1と、下記式(2)で表されるアミノカルボン酸化合物又は下記式(3)で表されるラクタム化合物から誘導される構成単位2と、下記式(4)で表されるジカルボン酸化合物から誘導される構成単位3とを含み、ポリアミドエラストマーに対する亜リン酸化合物の含有率が0.02質量%以上0.15質量%以下であり、ポリアミドエラストマーの末端アミノ基濃度が 2.0×10^{-5} eq/g以上である、ポリアミドエラストマー組成物である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

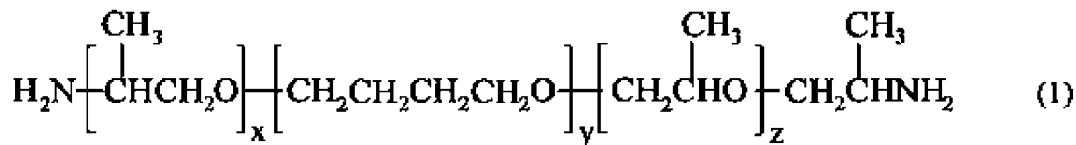
ポリアミドエラストマーと亜リン酸化合物とを含むポリアミドエラストマー組成物であり、

前記ポリアミドエラストマーが、下記式（１）で表されるジアミン化合物から誘導される構成単位 1 と、下記式（２）で表されるアミノカルボン酸化合物又は下記式（３）で表されるラクタム化合物から誘導される構成単位 2 と、下記式（４）で表されるジカルボン酸化合物から誘導される構成単位 3 とを含み、

前記ポリアミドエラストマーに対する亜リン酸化合物の含有率が 0.02 質量%以上 0.15 質量%以下であり、前記ポリアミドエラストマーの末端アミノ基濃度が $2.0 \times 10^{-5} \text{ eq/g}$ 以上であるポリアミドエラストマー組成物。

10

【化 1】



20

（式中、x は 1 ～ 20 の整数、y は 4 ～ 50 の整数、及び z は 1 ～ 20 の整数をそれぞれ表し、 R^1 は炭化水素鎖を含む連結基を表し、 R^2 は炭化水素鎖を含む連結基を表し、 R^3 は炭化水素鎖を含む連結基を表し、m は 0 又は 1 を表す。）

【請求項 2】

前記ポリアミドエラストマーは、前記構成単位 2 の含有率が 5 ～ 85 質量%である請求項 1 に記載のポリアミドエラストマー組成物。

30

【請求項 3】

亜リン酸化合物が亜リン酸である請求項 1 又は 2 に記載のポリアミドエラストマー組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のポリアミドエラストマー組成物からなるポリアミドエラストマー成形体。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のポリアミドエラストマー組成物からなるポリアミドエラストマー繊維。

40

【請求項 6】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のポリアミドエラストマー組成物からなる衣料用ボタン。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のポリアミドエラストマー組成物からなる部材を含む衣料用の線ファスナー。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のポリアミドエラストマー組成物の連続的溶融紡糸のための使用。

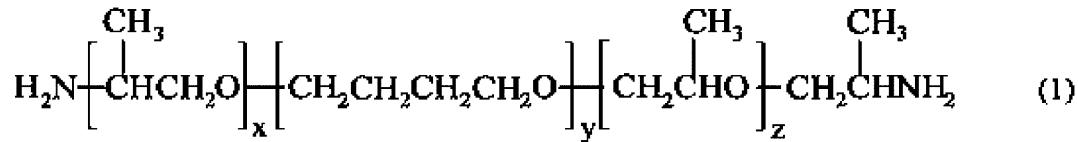
【請求項 9】

50

下記式（１）で表されるジアミン化合物と、下記式（２）で表されるアミノカルボン酸化合物及び／又は下記式（３）で表されるラクタム化合物と、下記式（４）で表されるジカルボン酸化合物とを、亜リン酸化合物の存在下で溶融重合して、ポリアミドエラストマーを得ることと、

得られるポリアミドエラストマーを含む樹脂組成物を溶融紡糸することと、を含む請求項４に記載のポリアミドエラストマー繊維の製造方法。

【化２】



10



20

（式中、 x は 1 ～ 20 の整数、 y は 4 ～ 50 の整数、及び z は 1 ～ 20 の整数をそれぞれ表し、 R^1 は炭化水素鎖を含む連結基を表し、 R^2 は炭化水素鎖を含む連結基を表し、 R^3 は炭化水素鎖を含む連結基を表し、 m は 0 又は 1 を表す。）

【請求項 10】

ポリアミドエラストマーに対する亜リン酸化合物の含有率が 0.02 質量％以上 0.15 質量％以下である、請求項 9 に記載のポリアミドエラストマー繊維の製造方法。

【請求項 11】

亜リン酸化合物が亜リン酸である請求項 9 又は 10 に記載のポリアミドエラストマー繊維の製造方法。

30

【請求項 12】

前記ポリアミドエラストマーの末端アミノ基濃度が 2.0×10^{-5} eq/g 以上である請求項 9 ～ 11 のいずれか 1 項に記載のポリアミドエラストマー繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアミドエラストマー組成物に関する。また、これよりなる繊維及び成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性エラストマーは、ウレタン系、スチレン系、エステル系、アミド系など種々の樹脂組成物として上市されており、その高い柔軟性、高い伸縮性、低比重などの優れた特性により、機能性繊維のみならず、衣料用ボタン、線ファスナー、襟カラーなどにも展開され、幅広く使用されている。

40

【0003】

特に近年、衣料品のファッション性、機能性に対する要求がますます高まっている。特に熱可塑性ポリウレタンの用途が広がっており、ストッキング、タイツなどの用途には、高い伸縮性、弾性回復性を有するポリウレタン弾性繊維が幅広く用いられている。また、衣料用ボタンにも展開されている。しかし、ポリウレタンは、耐候性が低いために長期間使用による物性低下が大きい。また染色性にも乏しく、特殊な染色法が必要な上、染料の

50

反応性も悪いために染料が脱落しやすく、染色堅牢度が不十分である。そのため多彩な発色を要する用途への適用が困難であった。

【0004】

上記に関連して、弾性糸として、特定の構造単位を有するポリエーテルエステルアミドエラストマー弾性糸が提案され、軟化温度、弾性回復性及び耐熱性に優れるとされている（例えば、特許文献1参照）。またアイオノマー樹脂と、 α -オレフィン及び不飽和グリシジル化合物の共重合体とを含むポリアミド系の熱可塑性エラストマーが提案され、圧縮永久歪が改善されるとされている（例えば、特許文献2参照）。

【0005】

一方、溶融成形性、成形加工性に優れ、強靱性、耐屈曲疲労性、反撥弾性、低温柔軟性、消音特性及びゴムの性質等に優れ、低比重であるポリエーテルアミドエラストマーの製造方法として、リン原子含有化合物の存在下にモノマーを溶融重縮合する方法が提案されている（例えば、特許文献3参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平10-8324号公報

【特許文献2】特開2003-221493号公報

【特許文献3】特開2011-256364号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1に記載の弾性糸では、前述の通り酸性染料との親和性が不十分で染色性が十分とはいえずに、衣料用途への適用は困難であった。また弾性糸の紡糸工程では、長時間安定した紡糸操業性が求められるが、紡糸工程における十分な安定生産性が達成できない場合があった。一方、特許文献2に記載の熱可塑性エラストマーでは、繊維等の衣料用途への適用は想定されておらず、また染色性も十分とはいい難かった。

すなわち、従来から伸縮性のあるポリマーは種々検討されているが、優れた生産安定性と、優れた染色性とを兼ね備えた樹脂組成物は得られていなかった。

【0008】

本発明は、各種成形における安定生産性、染色性及び染色堅牢性に優れるポリアミドエラストマー組成物を提供することを目的とする。また、ポリアミドエラストマーを含む繊維を工業的に製造する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】

【0009】

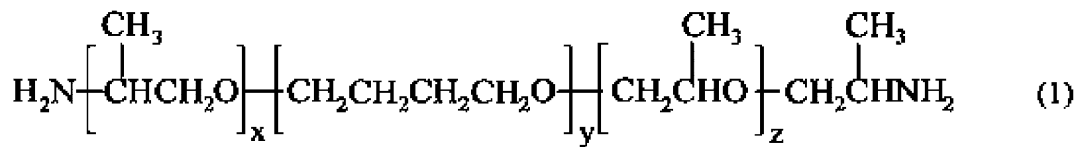
前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りであり、本発明は以下の態様を包含する。

[1] ポリアミドエラストマーと亜リン酸化合物とを含むポリアミドエラストマー組成物であり、前記ポリアミドエラストマーが、下記式(1)で表されるジアミン化合物から誘導される構成単位1と、下記式(2)で表されるアミノカルボン酸化合物又は下記式(3)で表されるラクタム化合物から誘導される構成単位2と、下記式(4)で表されるジカルボン酸化合物から誘導される構成単位3とを含み、

前記ポリアミドエラストマーに対する亜リン酸化合物の含有率が0.02質量%以上0.15質量%以下であり、前記ポリアミドエラストマーの末端アミノ基濃度が 2.0×10^{-5} eq/g以上である、ポリアミドエラストマー組成物である。

【0010】

【化 1】



【0011】

式中、 x は 1 ～ 20 の整数、 y は 4 ～ 50 の整数、及び z は 1 ～ 20 の整数をそれぞれ表し、 R^1 は炭化水素鎖を含む連結基を表し、 R^2 は炭化水素鎖を含む連結基を表し、 R^3 は炭化水素鎖を含む連結基を表し、 m は 0 又は 1 を表す。

【0012】

[2] 前記ポリアミドエラストマー組成物からなる成形体である。

[3] 前記ポリアミドエラストマー組成物からなるポリアミドエラストマー繊維である。

[4] 前記ポリアミドエラストマー組成物からなる衣料用ボタンである。

[5] 前記ポリアミドエラストマー組成物からなる部材を含む衣料用の線ファスナーである。

【0013】

[6] 前記ポリアミドエラストマー組成物の連続的熔融紡糸のための使用である。

[7] 上記式 (1) で表されるジアミン化合物と、上記式 (2) で表されるアミノカルボン酸化合物及び／又は上記式 (3) で表されるラクタム化合物と、上記式 (4) で表されるジカルボン酸化合物とを、亜リン酸化合物の存在下で熔融重合して、ポリアミドエラストマーを得ることと、得られるポリアミドエラストマーを含む樹脂組成物を熔融紡糸することと、を含む前記ポリアミドエラストマー繊維の製造方法である。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、各種成形における生産安定性、染色性及び染色堅牢性に優れるポリアミドエラストマー組成物を提供することができる。特に、本発明の熱可塑性エラストマーを使用すれば、紡糸装置を用いて繊維を工業的に生産する際、長時間の連続的運転が容易である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本明細書において組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

【0016】

[ポリアミドエラストマー組成物]

本実施形態のポリアミドエラストマー組成物は、ポリアミドエラストマーと亜リン酸化合物とを含む。前記ポリアミドエラストマーは、下記式 (1) で表されるジアミン化合物から誘導される構成単位 1 と、下記式 (2) で表されるアミノカルボン酸化合物又は下記式 (3) で表されるラクタム化合物から誘導される構成単位 2 と、下記式 (4) で表され

10

20

30

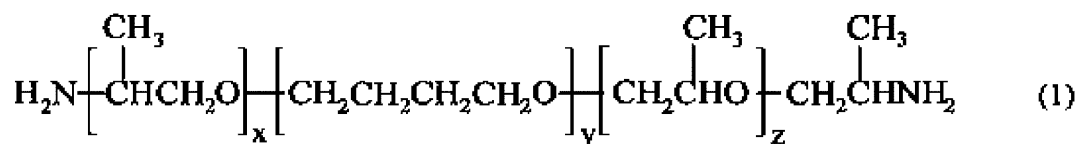
40

50

るジカルボン酸化合物から誘導される構成単位 3 とを含み、末端アミノ基濃度が $2.0 \times 10^{-5} \text{ eq/g}$ 以上である。また前記ポリアミドエラストマー組成物は、ポリアミドエラストマーに対する亜リン酸の含有率が 0.02 質量%以上 0.15 質量%以下である。

【0017】

【化 2】



10



【0018】

式中、 x は 1～20 の整数、 y は 4～50 の整数、及び z は 1～20 の整数をそれぞれ表す。 R^1 は炭化水素鎖を含む連結基を表す。 R^2 は炭化水素鎖を含む連結基を表す。 R^3 は炭化水素鎖を含む連結基を表し、 m は 0 又は 1 を表す。

20

【0019】

構成単位 1

ポリアミドエラストマーは、上記式 (1) で表されるジアミン化合物から誘導される構成単位 1 の少なくとも 1 種を含む。上記式 (1) で表されるジアミン化合物は、XYX 型トリブロックポリエーテルジアミン化合物であり、例えば、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール等の両末端にプロピレンオキシドを付加することによりポリプロピレングリコールとした後、このポリプロピレングリコールの末端にアンモニア等を反応させることによって製造されるポリエーテルジアミン等が挙げられる。

30

【0020】

XYX 型トリブロックポリエーテルジアミン化合物においては、ゴム弾性を始めとする安定した特性を確保し、後述するポリアミド成分との相容性を向上して強靱なポリエーテルアミドエラストマーを確保する観点から、 x 及び z は、通常 1～20 であり、1～18 であることが好ましく、1～16 であることがより好ましく、1～14 であることがさらに好ましく、1～12 であることが特に好ましい。 y は、通常 4～50 であり、5～45 であることが好ましく、6～40 であることがより好ましく、7～35 であることがさらに好ましく、8～30 であることが特に好ましい。

【0021】

XYX 型トリブロックポリエーテルジアミン化合物の具体例としては、米国 HUNTSMAN 社製の

40

XTJ-533 (式 (1) において、 x がおよそ 12、 y がおよそ 11、 z がおよそ 11)、

XTJ-536 (式 (1) において、 x がおよそ 8.5、 y がおよそ 17、 z がおよそ 7.5)、

XTJ-542 (式 (1) において、 x がおよそ 3、 y がおよそ 9、 z がおよそ 2)、

XTJ-559 (式 (1) において、 x がおよそ 3、 y がおよそ 14、 z がおよそ 2)

RT-1000 (式 (1) において、 x がおよそ 3、 y がおよそ 9、 z がおよそ 2) 等が挙げられる。

【0022】

50

また、X Y X型トリブロックポリエーテルジアミン化合物として、
X Y X-1（式（1）において、xがおよそ3、yがおよそ14、zがおよそ2）、
X Y X-2（式（1）において、xがおよそ5、yがおよそ14、zがおよそ2）、
X Y X-3（式（1）において、xがおよそ3、yがおよそ19、zがおよそ2）等も
用いることができる。

これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0023】

ポリアミドエラストマーは、式（1）で表されるジアミン化合物から誘導される構成単位1に加えて、その他のジアミン化合物から誘導される構成単位1aを含んでもよい。その他のジアミン化合物としては、炭素原子数6～22の分岐型飽和ジアミン、炭素原子数6～16の分岐脂環式ジアミン、ノルボルナンジアミン、炭素原子数2～20の直鎖脂肪族ジアミン、炭素原子数6～16の直鎖脂環式ジアミン、芳香族ジアミン等が挙げられる。

10

【0024】

炭素原子数6～22の分岐型飽和ジアミンとしては、例えば、2，2，4-トリメチル-1，6-ジアミノヘキサン、2，4，4-トリメチル-1，6-ジアミノヘキサン、2-メチル-1，5-ジアミノペンタン、2-メチル-1，8-ジアミノオクタン等が挙げられる。

【0025】

炭素原子数6～16の分岐脂環式ジアミンとしては、例えば、5-アミノ-2，2，4-トリメチル-1-シクロペンタンメチルアミン、5-アミノ-1，3，3-トリメチルシクロヘキサンメチルアミン（「イソホロンジアミン」ともいう。）等が挙げられる。また、これらのジアミンはシス体及びトランス体のいずれであってもよく、あるいはこれら異性体の混合物であってもよい。

20

【0026】

ノルボルナンジアミンとしては、例えば、2，5-ノルボナンジメチルアミン、2，6-ノルボナンジメチルアミン等が挙げられる。

【0027】

炭素原子数2～20の直鎖脂肪族ジアミンとしては、例えば、1，2-ジアミノエタン、1，3-ジアミノプロパン、1，4-ジアミノブタン、1，5-ジアミノペンタン、1，6-ジアミノヘキサン、1，7-ジアミノヘプタン、1，8-ジアミノオクタン、1，9-ジアミノノナン、1，10-ジアミノデカン、1，11-ジアミノウンデカン、1，12-ジアミノドデカン等が挙げられる。

30

【0028】

炭素原子数6～16の直鎖脂環式ジアミンとしては、例えば、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）プロパン、ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）プロパン、1，3-／1，4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス（アミノプロピル）ピペラジン、ビス（アミノエチル）ピペラジン、トリシクロデカンジメチルアミン等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

40

芳香族ジアミンとしては、例えばm-／p-キシリレンジアミン等が挙げられる。

これらのその他のジアミン化合物は、1種又は2種以上を用いることができる。

【0029】

構成単位2

ポリアミドエラストマーは、上記式（2）で表されるアミノカルボン酸化合物又は下記式（3）で表されるラクタム化合物から誘導される構成単位2の少なくとも1種を含む。

【0030】

式（2）で表されるアミノカルボン酸化合物において、ポリエーテルアミドエラストマーを含む樹脂組成物の安定した強度、弾性率等の機械的物性を確保する観点から、R¹は、炭素原子数2～20の脂肪族、又は炭素原子数6～20の脂環族若しくは芳香族の炭化

50

水素基が好ましく、炭素原子数 2～20 のアルキレン基であることがより好ましい。

また、炭素原子数 3～18 の脂肪族、又は炭素原子数 6～18 の脂環族若しくは芳香族の炭化水素基が好ましく、炭素原子数 3～18 のアルキレン基であることがより好ましい。

また、炭素原子数 4～15 の脂肪族、又は炭素原子数 6～15 の脂環族若しくは芳香族の炭化水素基が好ましく、炭素原子数 4～15 のアルキレン基であることがより好ましい。

また、炭素原子数 10～15 の脂肪族、又は炭素原子数 6～15 の脂環族若しくは芳香族の炭化水素基が好ましく、炭素原子数 10～15 のアルキレン基であることがより好ましい。

10

【0031】

式(2)で表されるアミノカルボン酸化合物としては、例えば、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、10-アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等の炭素原子数 3～18 の脂肪族アミノカルボン酸等が挙げられる。これらは 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

【0032】

式(3)で表されるラクタム化合物において、ポリエーテルアミドエラストマーを含む樹脂組成物の安定した強度、弾性率等の機械的物性を確保する観点から、 R^2 は、炭素原子数 3～20 の脂肪族、又は炭素原子数 6～20 の脂環族若しくは芳香族の炭化水素基が好ましく、炭素原子数 3～20 のアルキレン基であることがより好ましい。

20

また、炭素原子数 3～18 の脂肪族、又は炭素原子数 6～18 の脂環族若しくは芳香族の炭化水素基が好ましく、炭素原子数 3～18 のアルキレン基であることがより好ましい。

また、炭素原子数 4～15 の脂肪族、又は炭素原子数 6～15 の脂環族若しくは芳香族の炭化水素基が好ましく、炭素原子数 4～15 のアルキレン基であることがより好ましい。

また、炭素原子数 10～15 の脂肪族、又は炭素原子数 6～15 の脂環族若しくは芳香族の炭化水素基が好ましく、炭素原子数 10～15 のアルキレン基であることがより好ましい。

【0033】

式(3)で表されるラクタム化合物としては、例えば、カプロラクタム、エナントラクタム、ウンデカラクタム、ドデカラクタム、2-ピロリドン等の炭素原子数 3～18 の脂肪族ラクタム等が挙げられる。これらは 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

30

【0034】

構成単位 3

ポリアミドエラストマーは、上記式(4)で表されるジカルボン酸化合物から誘導される構成単位 3 の少なくとも 1 種を含む。

【0035】

式(4)で表されるジカルボン酸化合物において、ポリエーテルアミドエラストマーを含む樹脂組成物の安定したゴム弾性や柔軟性を確保する観点から、 R^3 は、炭素原子数 1～20 の脂肪族、又は炭素原子数 6～20 の脂環族若しくは芳香族の炭化水素基が好ましく、炭素原子数 1～20 のアルキレン基であることがより好ましい。

40

また、炭素原子数 1～15 の脂肪族、又は炭素原子数 6～15 の脂環族若しくは芳香族の炭化水素基が好ましく、炭素原子数 1～15 のアルキレン基であることがより好ましい。

また、炭素原子数 2～12 の脂肪族、又は炭素原子数 6～12 の脂環族若しくは芳香族の炭化水素基が好ましく、炭素原子数 2～12 のアルキレン基であることがより好ましい。

また、炭素原子数 4～10 の脂肪族、又は炭素原子数 6～10 の脂環族若しくは芳香族の炭化水素基が好ましく、炭素原子数 4～10 のアルキレン基であることがより好ましい。

50

。

【0036】

式(4)で表されるジカルボン酸化合物としては、例えば、シュウ酸、コハク酸、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、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等の炭素原子数2～20の直鎖脂肪族ジカルボン酸；トリグリセリドの分留により得られる不飽和脂肪酸を二量化した炭素原子数14～48の二量化脂肪族ジカルボン酸（ダイマー酸）及びこれらの水素添加物（水添ダイマー酸）等の脂肪族ジカルボン酸、1,3-／1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ジシクロヘキサンメタン-4,4'-ジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、1,4-／2,6-／2,7-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

10

【0037】

式(4)で表されるジカルボン酸化合物としては、上記脂肪族ジカルボン酸又は脂環式ジカルボン酸であることが好ましい。ダイマー酸及び水添ダイマー酸としては、ユニケマ社製商品名「プリポール1004」、「プリポール1006」、「プリポール1009」、「プリポール1013」等を用いることができる。

【0038】

ポリアミドエラストマーは、ポリアミド成分の結晶性を向上し、得られるポリアミドエラストマーの強度、弾性率等の機械的物性を確保し、ゴム弾性や柔軟性等のエラストマーとしての機能、性能を安定に発現させる観点から、構成単位1、構成単位2及び構成単位3の合計100質量%に対して、構成単位2が、5～85質量%であることが好ましく、10～85質量%であることがより好ましく、15～85質量%であることがさらに好ましく、15～80質量%であることがさらに好ましく、構成単位1及び構成単位3の合計が、15～95質量%であることが好ましく、15～90質量%であることがより好ましく、15～85質量%であることがさらに好ましく、20～85質量%であることがさらに好ましい。

20

【0039】

構成単位1及び構成単位3は、式(1)で表されるジアミン化合物由来のアミノ残基（その他のジアミン化合物を含有するときはそのアミノ基も含む）と、式(4)で表されるジカルボン酸化合物由来のカルボキシ残基とがほぼ等モルであることが好ましい。

30

また式(1)で表されるジアミン化合物由来のアミノ残基（その他のジアミン化合物を含有するときはそのアミノ基も含む）と、式(4)で表されるジカルボン酸化合物由来のカルボキシ残基とのモル比が、45／55～55／45であることが好ましく、47／53～53／47であることがより好ましく、49／51～51／49であることがさらに好ましく、50／50であることがさらに好ましい。

【0040】

ポリアミドエラストマーが、その他のジアミン化合物から誘導される構成単位1aを含む場合、構成単位1と構成単位1aの総質量中の構成単位1の含有率は、ポリアミドエラストマーを含む組成物の安定したゴム弾性や柔軟性等のエラストマーとしての機能、性能を確保する観点から、50～100質量%が好ましく、80～100質量%がより好ましく、90～100質量%がさらに好ましい。

40

また、構成単位1aの含有率は、ポリアミドエラストマーを含む組成物の安定した透明性を確保する観点から、ポリアミドエラストマーの総質量中に0.5～10質量%であることが好ましく、1～5質量%であることがより好ましい。

【0041】

ポリアミドエラストマー中の構成単位1、構成単位2及び構成単位3の定性と定量は、加水分解によってモノマーとした後、液クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、IR、¹H-NMRなど一般的に高分子の評価に用いられる方法によって測定することができる。

【0042】

50

加水分解による組成分析の方法の一例を説明する。

酸として、ポリアミドを選択的に加水分解できる臭化水素酸、塩酸などを用いる。

酸の使用量は、ポリアミドエラストマー混合物 0.1 g に対して、50～100 ml である。

より早く加水分解を促進するため、ポリアミドエラストマー混合物は、例えば凍結粉碎により粉碎してパウダー状で用いる。

加水分解時の温度は、100～130℃である。

加水分解した後、濾過または遠心分離により不溶物を酸溶液から分離する。

【0043】

分離した溶液を評価する方法として高速液体クロマトグラフ分析 (HPLC) やガスクロマトグラフ/質量分析 (GC/MS) などを用いることができる。

例えば GC/MS の場合であれば、分析機器を島津製作所製 GCMS-QP5050A 型にて、カラムを Ultra ALLOY+-1 (MS/HT) (0.25φ×15m、0.15μm) を用い、120～390℃ (12℃/min hold) のカラム温度で、注入口温度 340℃、インターフェース温度 340℃においてキャリアガス He 2.0 ml/min で導入し、イオン化法 (EI 法 70 eV)、測定範囲 20～900、注入法スプリット法 1:8、注入量 1 μl にて測定できる。

【0044】

ポリアミドエラストマーは、溶融紡糸時の溶融張力を維持する、または射出成形時の型離れをよくするという観点から、できるだけ高めの相対粘度を有することが好ましい。但し、あまり粘度を上げすぎると、エラストマー重合の生産性が低下するだけでなく、溶融時の流動性が大きく低下し、様々な熱成形が困難となる。ポリアミドエラストマーは、m-クレゾールを溶媒として 5 g/dm³ の濃度における相対粘度が、25℃において、1.9 以上であることが好ましく、1.9～3.5 であることがより好ましく、1.9～3.0 であることがさらに好ましい。

【0045】

ポリアミドエラストマーは、末端アミノ基濃度が 2.0×10^{-5} eq/g 以上であり、染色性の観点から、 $2.0 \times 10^{-5} \sim 10.0 \times 10^{-5}$ eq/g であることが好ましく、 $4.0 \times 10^{-5} \sim 10.0 \times 10^{-5}$ eq/g であることがより好ましい。末端アミノ基濃度が 2.0×10^{-5} eq/g 以上であると、得られるポリアミドエラストマー組成物の染色性、染色堅牢性がより向上する傾向がある。また末端アミノ基濃度が 10.0×10^{-5} eq/g 以下であると、ポリアミドエラストマーの製造時において十分な重合度を達成することができる傾向がある。末端アミノ基濃度が前記した範囲にあるポリアミドエラストマーは、例えば、重合反応において、使用するジカルボン酸に対するジアミンのモル比を 1 より大きくすることにより得られる。

【0046】

ポリアミドエラストマーの末端カルボキシ基濃度は、重合がバランスよく進行した場合、計算上末端アミノ基と同等量となる。しかし、染色性改善のために重合バランスを崩したり、末端反応させたりすることにより、末端アミノ基濃度を増やすことができる。重合安定性の観点から、末端カルボキシ基濃度は $2.0 \times 10^{-5} \sim 10.0 \times 10^{-5}$ eq/g であることが好ましく、 $3.0 \times 10^{-5} \sim 8.0 \times 10^{-5}$ eq/g であることがより好ましい。

【0047】

ポリアミドエラストマー組成物を成形する場合、射出成形、押出成形を安定化させるため、材料内の異物を除去する目的で、押出機にフィルターやろ過材を配することがある。特に溶融紡糸法においては、紡糸中の糸切れ防止対策として、紡糸ノズルの上流側に、ガラスビーズ、メタルパウダーなどのろ過材を充填し、更に金網型、もしくは焼結型のフィルターを配するのが一般的である。これにより、ノズル詰まりや糸切れを低減して長時間安定した紡糸操業性を得ることができる。しかし、ろ過材における捕捉物が多くなると、徐々にろ過材が閉塞してろ過圧上昇により押出機に負荷がかかり、紡糸を停止せざるを得

なくなる。

【0048】

ろ過の閉塞の原因として、重合時に混入した微細な異物、炭化物、ポリマー中の未溶融物、ポリマー内の無機物質の凝集などが挙げられる。特に、重合触媒、艶消し剤等としてポリマー内に含有させた金属含有粒子が溶融ポリマー内で凝集し、これらがろ過圧上昇を引き起こし、紡糸操業性を著しく低下させることがある。よって、ポリアミドエラストマー組成物に使用される重合触媒は金属成分を含まないものであることが必要であり、重合反応の安定性の観点から、亜リン酸を包含する亜リン酸化合物であることが必要である。

【0049】

ポリアミドエラストマー組成物は、亜リン酸化合物をポリアミドエラストマーに対して0.02～0.15質量%の含有率で含む。亜リン酸化合物の含有率は、安定した触媒反応と成形性の観点から、ポリアミドエラストマーに対して0.02～0.07質量%であることが好ましく、0.03～0.05質量%であることがより好ましい。0.15質量%以上になると、ポリアミドエラストマーの重合時、釜内の酸性度が高くなり、重合反応が進みにくくなるので好ましくない。

【0050】

亜リン酸化合物としては、亜リン酸、亜リン酸塩及び亜リン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の亜リン酸化合物が使用される。また、亜リン酸は、溶液中の水素イオン濃度等の影響により、ホスホン酸に互変異性化することがある。亜リン酸塩としては、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸カルシウムなどが挙げられる。亜リン酸エステルとしては、トリメチルホスホン酸、トリエチルホスホン酸、トリプロピルホスホン酸、トリフェニルホスホン酸、フェニルホスホン酸、フェニルエチルホスホン酸などが挙げられる。好ましい亜リン酸化合物は、亜リン酸である。

【0051】

本発明のポリアミドエラストマーを溶融紡糸する際には、ポリアミドエラストマーに対して、亜リン酸化合物を好ましくは0.02～0.07質量%、より好ましくは0.03～0.05質量%含有するようにする。亜リン酸化合物のポリアミドエラストマーへの添加時期は、縮重合反応の開始前、途中又は終了後でもよく、縮重合反応の開始前が好ましい。亜リン酸化合物は、水等の液体に分散させたスラリーや溶解した溶液等の形態で反応系へ添加してもよい。溶融紡糸又は射出成形を行う前に、ポリアミドエラストマーにおいて含まれる亜リン酸化合物の含有量が前記した範囲になるように、適量の亜リン酸化合物をポリアミドエラストマーに添加することもできる。

【0052】

ポリアミドエラストマー組成物は、その特性が阻害されない範囲で、耐熱剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、スリップ剤、結晶核剤、粘着性付与剤、シール性改良剤、防曇剤、離型剤、可塑剤、顔料、染料、香料、難燃剤、補強材等を含んでいてもよい。またポリアミドエラストマー組成物は、本実施形態に係るポリアミドエラストマーを除くポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン系樹脂、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体（ABS）等の他の熱可塑性樹脂を含んでいてもよい。ポリアミドエラストマーは、他の熱可塑性樹脂との相溶性が良好で、これらの他の熱可塑性樹脂とブレンドすることにより、成形性、耐衝撃性、弾性及び柔軟性等を改良することができる。

【0053】

ポリアミドエラストマー組成物は優れた染色性及び染色堅牢性を示す。ポリアミドエラストマー組成物の着色には、従来公知の染料、顔料を使用することができ、酸性染料、含金属酸性染料、分散染料、着色顔料などが挙げられる。ポリアミドエラストマー繊維に用いる着色材は、紡糸操業性、発色性、染色堅牢度などの観点から、酸性染料及び含金属酸性染料が特に好ましい。

酸性染料及び含金属酸性染料としては、アゾ系、アントラキノン系、ピラズロン系、フタロシアニン系、インジゴイド系、トリフェニルメタン系などの染料が挙げられる。染色

10

20

30

40

50

は、従来公知の染色機及び染色手法が用いられ、特に限定されない。また、染色助剤、均染剤、pH調整剤など、染色性を向上させるための添加剤も用いることができる。

【0054】

酸性染料及び含金属酸性染料を用いる染色においては、染料が水溶液中で解離したアニオンと、酸性水溶液中のポリアミドエラストマー組成物のアミノ基に由来するカチオンとが、イオン結合により染着されるのが主な反応と考えられる。また、水素結合、及び分子間力なども寄与していると考えられ、染色の機構は複雑である。

【0055】

[成形体]

ポリアミドエラストマー組成物は成形体に用いることができる。すなわち、本発明はポリアミドエラストマー組成物からなる成形体を包含する。成形体としては例えば、繊維、衣料用ボタン、衣料用の線ファスナーの構成部材等を挙げることができる。成形体の成形方法は、成形体の種類に応じて通常用いられる方法から適宜選択すればよい。したがって、本発明の好ましい実施態様の一つは、染色されたポリアミドエラストマー成形体である。

10

【0056】

ポリアミドエラストマー組成物を成形体に用いる場合、成形体に含まれるポリアミドエラストマーと亜リン酸の総含有率は、20～100質量%であることが好ましく、30～100質量%であることがより好ましく、40～100質量%であることがより好ましく、50～100質量%であることがさらに好ましい。特に、ポリアミドエラストマー組成物を繊維に成形し、スポーツ衣料等に使用される場合、ポリアミドエラストマーの伸縮性が活かされるためには、総含有率は100質量%に近いことが好ましい。

20

【0057】

[ポリアミドエラストマー繊維]

本実施形態のポリアミドエラストマー繊維は、ポリアミドエラストマー組成物からなる。ポリアミドエラストマー繊維は例えば、ポリアミドエラストマー組成物を溶融紡糸することで製造することができる。本発明のポリアミドエラストマー組成物は、工業的な溶融紡糸装置においてポリアミドエラストマー繊維として良好に連続的に製造することができる。

【0058】

ポリアミドエラストマー繊維の太さは目的等に応じて適宜選択することができる。

30

ポリアミドエラストマー繊維の断面形状は、丸断面、三角断面、四角断面、多角断面、扁平断面、中空断面など多様な形状を利用することができ、特に限定されない。二成分以上のポリマーを複合化して繊維化することも可能であり、芯鞘型、海島型、サイドバイサイド型、割織型など多様な形状を利用することができる。

【0059】

ポリアミドエラストマー繊維は、優れた染色性及び染色堅牢性を有することから、一般衣料用途、スポーツ衣料用途等に好適に用いられる。またポリアミドエラストマー繊維は、織物、編物、不織布などの形態で 사용할ことができる。したがって、本発明の好ましい実施態様の一つは、染色されたポリアミドエラストマー繊維である。

40

【0060】

[衣料用ボタン]

本実施形態の衣料用ボタンは、ポリアミドエラストマー組成物からなる。衣料用ボタンは例えばポリアミドエラストマー組成物を射出成形することで製造することができる。

衣料用ボタン等に代表されるポリアミドエラストマー組成物を使用した射出成形品は、優れた染色性及び染色堅牢性を有することから、ファッション性の良い一般衣料などに好適に用いられる。

【0061】

[衣料用線ファスナー]

本実施形態の衣料用の線ファスナーは、ポリアミドエラストマー組成物からなる部材を

50

含んでなる。ポリアミドエラストマー組成物を用いて成形される線ファスナーを構成する部材としては、線ファスナーの務歯（エレメント）、スライダー、上止、下止等を挙げることができる。線ファスナーの務歯は、それぞれが独立したブロック状であっても、コイル状であってもよい。線ファスナーの部材は例えば、ポリアミドエラストマー組成物を射出成形することで製造することができる。

【0062】

〔ポリアミドエラストマー繊維の製造方法〕

ポリアミドエラストマー繊維の製造方法は、上記式（１）で表されるジアミン化合物と、上記式（２）で表されるアミノカルボン酸化合物及び／又は上記式（３）で表されるラクタム化合物と、上記式（４）で表されるジカルボン酸化合物とを、亜リン酸の存在下で溶融重合するポリアミドエラストマー製造工程と、得られたポリアミドエラストマーを含む樹脂組成物を溶融紡糸する紡糸工程と、を含む。

10

【0063】

本実施形態に係るポリアミドエラストマーは、ポリアミドエラストマーを構成する特定構成のモノマーを亜リン酸の存在下で溶融重合して得られるため、紡糸工程における過圧上昇の原因となる無機粒子等の含有量が低く、優れた紡糸操業性を達成することができる。また、詳細なメカニズムは不明であるが、ポリアミドエラストマーを含む樹脂組成物が亜リン酸化合物を含むことで、溶融紡糸法における過圧の上昇を効果的に抑制することができると考えられる。

【0064】

ポリアミドエラストマー製造工程では、式（１）で表されるジアミン化合物と、式（２）で表されるアミノカルボン酸化合物及び／又は式（３）で表されるラクタム化合物と、式（４）で表されるジカルボン酸化合物とを、亜リン酸の存在下で溶融重合して、ポリアミドエラストマーを製造する。

20

【0065】

ポリアミドエラストマー製造工程では、式（１）で表されるジアミン化合物、式（２）で表されるアミノカルボン酸化合物、式（３）で表されるラクタム化合物、及び式（４）で表されるジカルボン酸化合物から選択されるモノマーを目的とするポリアミドエラストマーの構成となるような仕込み割合で混合してモノマー混合物を得る。また亜リン酸の仕込み量はモノマー混合物の合計１００質量部に対して、０．０２質量部以上０．１５質量部以下であり、０．０２質量部以上０．０７質量部以下であることが好ましく、０．０３質量部以上０．０５質量部以下であることがより好ましい。

30

【0066】

亜リン酸の反応系への添加時期は、縮重合反応の開始前から反応途中の任意でよく、亜リン酸の反応系外への飛散が比較的少ないこと、及び重合時間又は混練時間が比較的短くなることから、縮重合反応開始直前から重合反応が進行して反応物の相対粘度が１．２に達するまでの間に添加することが好ましい。亜リン酸は、水等の液体に分散させたスラリーや溶解した溶液等の形態で反応系へ添加してもよい。

【0067】

ポリアミドエラストマー製造工程の一例を挙げると、モノマー混合物を加圧及び／又は常圧下で溶融重合し、必要に応じてさらに減圧下で溶融重合する工程からなる方法を用いることができる。なお、アミノカルボン酸化合物及び／又はラクタム化合物とジカルボン酸化合物の２成分を先に重合させ、ついで、亜リン酸化合物とともに、ジアミン化合物と重合させる方法も利用できる。

40

【0068】

ポリアミドエラストマー製造工程において、重合温度は、重合反応を良好に進行し、熱分解が抑制して、安定して良好な物性のポリマーを得る観点から、１５０～３００℃であることが好ましく、１６０～２８０℃であることがより好ましく、１８０～２５０℃であることがさらに好ましい。

【0069】

50

アミノカルボン酸を使用する場合、常圧溶融重合又は常圧溶融重合とそれに続く減圧溶融重合での工程からなる方法で製造することができる。一方、ラクタム化合物を用いる場合には、適量の水を共存させ、通常0.1MPa～5MPaの加圧下での溶融重合とそれに続く常圧溶融重合及び／又は減圧溶融重合からなる方法で製造することができる。

【0070】

ポリアミドエラストマー製造工程では、分子量の上昇を安定に確保し、熱分解による着色等を抑制して安定して所望の物性を有するポリエーテルアミドエラストマーを得る観点から、重合時間を例えば、0.5時間～20時間とすることができる。

【0071】

ポリアミドエラストマー製造工程は、回分式でも、連続式でも実施することができ、また、バッチ式反応釜、一槽式ないし多槽式の連続反応装置、管状連続反応装置等を単独であるいは適宜組み合わせ用いることができる。

ポリアミドエラストマー製造工程は、例えば、特開2011-256464号公報の記載を参照して実施することもできる。

【0072】

紡糸工程では、得られたポリアミドエラストマーと亜リン酸化合物を含む樹脂組成物を紡糸してポリアミドエラストマー繊維を製造する。樹脂組成物の紡糸方法としては溶融紡糸法が好適であり、コンベンショナル法、直接紡糸延伸法、メルトブロー法、エレクトロスピンニング法など、従来公知の紡糸方法を用いて紡糸することができる。

【実施例】

【0073】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0074】

〔評価方法〕

物性測定、評価は次のようにして行った。

1) 相対粘度

ポリアミドエラストマーの相対粘度(η_r)は、ISO307に準拠して測定した。すなわち、m-クレゾールに1g/200mlの濃度でポリアミドエラストマーを溶解させ、測定温度25℃で溶液粘度法により相対粘度を求めた。

【0075】

2) 末端アミノ基濃度(NH_2)

ポリアミドエラストマー約1gを40mLのフェノール/メタノール混合溶媒(容量比:9/1)に溶解し、得られた試料溶液に指示薬としてチモールブルーを加えて、N/20塩酸で滴定して、末端アミノ基濃度 NH_2 ($\times 10^{-5} \text{ eq/g}$)を測定した。

【0076】

3) 末端カルボキシ基濃度(COOH)

ポリアミドエラストマー約1gに40mLのベンジルアルコールを加え、窒素ガス雰囲気加熱溶解し、得られた試料溶液に指示薬としてフェノールフタレインを加えて、N/20水酸化カリウム-エタノール溶液で滴定して、末端カルボキシ基濃度 COOH ($\times 10^{-5} \text{ eq/g}$)を測定した。

【0077】

4) 染色性

染色性は、筒編を染色した後の染色液の透過率によって評価した。得られたポリアミドエラストマー繊維を、釜径3.5インチ、ゲージ数20の筒編機にて編成した。この筒編を、センカノールLW-21(センカ株式会社製)2g/L、炭酸ナトリウム2g/Lを加えた80℃の温水にて、30分間精練処理を行った。処理後の筒編を軽く脱水した後、染色を行った。染色液は、Optilan Golden Yellow MF-RC(アークロマジヤパン製)0.5%owf、LYOGEN KSE LIQ.(オー・ジー長瀬カラーケミカル株式会社製)2.0%owf、80%酢酸1g/Lの水溶液を1L準

10

20

30

40

50

備した。この染色液に浴比 1 : 20 とした筒編を投入し、95℃、40 分間染色処理を行った。筒編を十分に絞って染液を回収し、純水で 1 L にメスアップした。メスアップ後の染液を分光光度計にて 535 nm の波長で透過率を測定した。染色前の染液透過率を 100% とし、染色後の染液の透過率を算出した。染色後の染液透過率が高いほど、染料が繊維により多く吸着しているということであり、染色性が良好であると判断した。

【0078】

5) 染色堅牢度

染色性評価で作製した筒編サンプルを、JIS L 0844 A-2 号に準拠し、洗濯による染色堅牢度を評価した。なお、汚染用の白布は、ナイロン製、及び毛製の 2 種類を使用した。

【0079】

6) 亜リン酸化合物の含有率

ポリアミドエラストマー組成物における、ポリアミドエラストマーに対する亜リン酸化合物の含有率を以下のようにして測定した。

(1) ペレット 1g (w) に酸化亜鉛を加え、燃焼灰化させて五酸化リンにする。

(2) 得られた五酸化リンを 10% 硫酸溶液 25ml に溶解させる。

(3) 溶解させた五酸化リン溶液に、

モリブデン酸アンモニウム溶液 (水 500ml に濃硫酸 150ml を混合し、その中でモリブデン酸アンモニウムを 50g 溶解させ、水を加え、1000ml にした溶液) を 10ml、

0.05% 亜硫酸ナトリウム水溶液を 5ml、

ハイドロキノン溶液 (ハイドロキノン 2.5g を水 100ml に溶解させ、濃硫酸 5ml を加えて、水を加え、500ml にした溶液) を 5ml、及び

水を加え、100ml にする。

(4) 45 分後に分光光度計にて 655nm の波長で吸光度を測定する。なお、使用した試薬であらかじめ空試験を行い、試料の吸光度から空試験結果を差し引く。

(5) あらかじめ作成しておいた検量線から、リンの量 p を読み取る。

(6) 読み取ったリンの量 p から、以下の式を用いて、亜リン酸の量 a を算出する。

$$a = p / 30.97 \times 82 \text{ 含有率} = a / w \times 100 (\%)$$

【0080】

(実施例 1)

ポリアミドエラストマー製造工程

攪拌機、温度計、トルクメーター、圧力計、窒素ガス導入口、圧力調整装置及びポリマー取り出し口を備えた容量 70 リットルの圧力容器に、12-アミノドデカン酸 (宇部興産株式会社製) 17.54 kg、アジピン酸 (旭化成株式会社製) 0.30 kg、XYX 型のトリブロックポリエーテルジアミン (HUNTSMAN 社製: ELASTAMINE RT-1000) 2.09 kg、イルガノックス 245 (BASF ジャパン社製) 0.06 kg、及び亜リン酸 (太平洋化学産業株式会社製) 0.004 kg を仕込んだ。容器内を十分窒素置換したあと、窒素ガスを 200 リットル/時間で供給しながら、容器内の圧力を 0.05 MPa に調整しながら、1 時間かけて室温から 230℃ まで昇温、さらに容器内の圧力を 0.05 に維持しながら 230℃ で重合を行った。

攪拌動力のアンペア値 (攪拌電流値) を経時記録し、攪拌動力のアンペア値が重合開始時からプラス 0.2 A となった時点を重合終点とした。重合終了後、攪拌停止し、ポリマー取り出し口から熔融状態の無色透明の重合体を紐状に拔出、水冷した後、ペレタイズしてペレットを得た。なお、重合終点は、槽内温度が 230℃ に到達してから 250 分後であった。

【0081】

紡糸工程

得られたペレットを従来公知の紡糸方法で熔融紡糸して、ポリアミドエラストマー繊維を得た。即ち、温度設定 170℃ の 40 mm 単軸押出機を使用し、熔融樹脂を、ギアポンプを用いて 50 g のガラスビーズ (円形度: 0.95、平均粒径 100 μm) 及びろ過径

10

20

30

40

50

50 μm の焼結フィルターを封入した紡糸パックに押出した。その溶融樹脂を、冷却工程、オイリング工程を経て、紡糸速度600m/分、延伸速度1300m/分で巻き取り、140デシテックス/24フィラメントの繊維を得た。

紡糸を12時間連続して実施したところ、ギアポンプと紡糸パックの間に配した樹脂圧力計の12時間後の上昇度(ΔP)が0.5MPaであり、安定した紡糸操業性を示すことが分かった。

【0082】

(比較例1)

実施例1のポリアミドエラストマー製造工程において、亜リン酸の代わりに次亜リン酸ナトリウム(太平化学産業株式会社製)を0.004kg仕込んだ以外は同様にして重合を行い、ペレットを得た。

得られたペレットを実施例1の紡糸工程と同様にして溶融紡糸したところ、紡糸開始3時間から樹脂圧力計が急上昇し、4時間目までに樹脂圧力計の上昇度(ΔP)が10MPaを超えてしまい、押出機破損の恐れがあるために溶融紡糸を中止した。

【0083】

(実施例2～4、比較例2、3)

実施例1のポリアミドエラストマー製造工程において、亜リン酸の仕込み量を下表に示すように変更し、槽内温度230℃到達時点から250分後を重合終点としたこと以外は同様にして重合を行い、ペレットを得た。

その際、重合終点時の攪拌電流値から、重合開始点の攪拌電流値を差し引いて、攪拌電流値の上昇度を確認した。一般的に、重合度が上がれば攪拌電流値も上昇する傾向にあるため、重合度制御の指標として用いられる。その結果を表1に示す。

次いで得られたペレットを用いて、実施例1記載の『紡糸工程』と同様の方法にて紡糸を実施した。

【0084】

【表1】

	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例3
亜リン酸(%)	—	0.01	0.02	0.05	0.07	0.15	0.16
次亜リン酸Na(%)	0.02	—	—	—	—	—	—
$\eta_r(-)$	1.86	1.92	1.98	2.09	2.05	2.00	1.91
$\text{NH}_2(\times 10^{-5}\text{eq/g})$	3.3	2.9	3.0	3.2	3.1	3.0	2.9
攪拌電流値の上昇量(A)	0.20	0.13	0.22	0.50	0.33	0.20	0.11
溶融紡糸時の樹脂圧力計上昇量 ΔP (MPa)	紡糸不可	0.4	0.5	0.6	0.5	0.5	0.4

【0085】

比較例1は、重合度も上昇しペレットも得られたが、前述の通り安定した溶融紡糸が出来なかった。亜リン酸の添加量が少ない比較例2では攪拌電流値が低く、分子量が上がらなかった。これは触媒効果が不十分なためと考えられる。また、亜リン酸の添加量が多い比較例3では、同じく攪拌電流値が低くなり、分子量が上がらなかった。これは過剰の亜リン酸が酸性度を増加させ、重合を阻害したためと考えられる。

一方、実施例1～4では、重合度も上がりやすく、生産性が良好であった。特に実施例2は攪拌電流値の上昇が大きく、重合時間の短縮も期待でき良好な結果が得られた。また、実施例1～4では、溶融紡糸時の樹脂圧力計の上昇値が小さいことに示されるように、溶融紡糸装置の駆動抵抗が上昇することなく、連続的な溶融紡糸を良好に行うことができた。

【0086】

(実施例 5～6、比較例 4)

アミノ末端基量の違いによる染色性を確認した。比較例 4 は、ポリアミドエラストマー製造工程にて、アジピン酸の添加量を 0.39 kg とした以外は実施例 1 に従ってポリアミドエラストマーを得た。実施例 5 では、実施例 1 と同様の方法でポリアミドエラストマーを得た。実施例 6 では、ELASTAMINE RT-1000 の添加量を 3.00 kg とした以外は実施例 1 に従ってポリアミドエラストマーを得た。更に、上記で得られたポリアミドエラストマーを実施例 1 の紡糸工程に従って熔融紡糸してポリアミドエラストマー繊維を得た。得られた繊維を用いて筒編を作製し、上記の評価方法に従って、染色性及び染色堅牢性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

【0087】

【表 2】

		比較例4	実施例5	実施例6
$\eta_r(-)$		1.78	1.96	1.90
$\text{NH}_2 (\times 10^{-5} \text{eq/g})$		0.8	2.8	8.2
$\text{COOH} (\times 10^{-5} \text{eq/g})$		7.7	4.5	1.2
染色性	透過率	104%	107%	113%
堅牢度	変退色	4級	5級	5級
	汚染(Ny)	4級	5級	5級
	汚染(綿)	4級	5級	5級

【0088】

『5. 染色堅牢度』の記載に従って染色堅牢度の評価を行ったところ、比較例 4 の筒編は染色堅牢度が 4 級であったが、実施例 5、6 の筒編の変退色評価は 5 級であり、良好であった。また、汚染評価についても、比較例 4 の筒編は 4 級にとどまったのに対し、実施例 5、6 の筒編は、ナイロン白布、毛白布、共に 5 級であり、良好な染着性を保持していた。

【0089】

(実施例 7)

実施例 1 に準じて作成してペレット化したエラストマーを、80℃、24時間の真空乾燥器内でペレット水分率 0.1% 以下となるように乾燥させた。その乾燥ペレット使用し、射出成型機を用いて、半径 10 mm、厚さ 2 mm の衣料用の円形ボタンを作成した。このボタンを、前記染色性評価に準じて染色を行い、透過率評価を行った。その結果、透過率は 108% となり、染色性は良好だった。さらに、前記染色堅牢度評価方法に準じて堅牢度評価を行った。洗濯前のボタンから、洗濯後のボタンの色落ち度を目視評価で確認したところ、判定は 4 級であった。染色性評価及び染色堅牢度評価は、前記試験において筒編をボタンに代えて行った。

【0090】

(実施例 8)

実施例 4 に準じて作成してペレット化したエラストマーを、80℃、24時間の真空乾燥器内でペレット水分率 0.1% 以下となるように乾燥させた。その乾燥ペレット使用し、射出成型機を用いて、半径 10 mm、厚さ 2 mm の衣料用の円形ボタンを作成した。このボタンを、前記染色性評価に準じて染色を行い、透過率評価を行った。その結果、透過率は 108% となり、染色性は良好だった。さらに、前記染色堅牢度評価方法に準じて堅牢度評価を行った。洗濯前のボタンから、洗濯後のボタンの色落ち度を目視評価で確認したところ、判定は 4 級であった。染色性評価及び染色堅牢度評価は、前記試験において筒編をボタンに代えて行った。

【0091】

(実施例 9)

実施例 6 に準じて作成してペレット化したエラストマーを、80℃、24時間の真空乾燥器内

でペレット水分率0.1%以下となるように乾燥させた。その乾燥ペレット使用し、射出成型機を用いて、半径10mm、厚さ2mmの衣料用の円形ボタンを作成した。このボタンを、前記染色性評価に準じて染色を行い、透過率評価を行った。その結果、透過率は112%となり、染色性は良好だった。さらに、前記染色堅牢度評価方法に準じて堅牢度評価を行った。洗濯前のボタンから、洗濯後のボタンの色落ち度を目視評価で確認したところ、判定は4級であった。染色性評価及び染色堅牢度評価は、前記試験において筒編をボタンに代えて行った。

【0092】

(実施例10)

実施例1に準じて作成してペレット化したエラストマーを、80℃、24時間の真空乾燥器内でペレット水分率0.1%以下となるように乾燥させた。その乾燥ペレットを使用し、射出成型機を用いて、全長100mmの男性用ズボン用のファスナーエレメントを作成した。このファスナーエレメントを、前記染色性評価に準じて染色を行い、透過率評価を行った。その結果、透過率は108%となり、染色性は良好だった。さらに、前記染色堅牢度評価方法に準じて堅牢度評価を行った。洗濯前のファスナーエレメントから、洗濯後のファスナーエレメントの色落ち度を目視評価で確認したところ、判定は4級であった。染色性評価及び染色堅牢度評価は、前記試験において筒編をファスナーエレメントに代えて行った。

10

【0093】

(実施例11)

実施例4に準じて作成してペレット化したエラストマーを、80℃、24時間の真空乾燥器内でペレット水分率0.1%以下となるように乾燥させた。その乾燥ペレットを使用し、射出成型機を用いて、全長100mmの男性用ズボン用のファスナーエレメントを作成した。このファスナーエレメントを、前記染色性評価に準じて染色を行い、透過率評価を行った。その結果、透過率は107%となり、染色性は良好だった。さらに、前記染色堅牢度評価方法に準じて堅牢度評価を行った。洗濯前のファスナーエレメントから、洗濯後のファスナーエレメントの色落ち度を目視評価で確認したところ、判定は4級であった。染色性評価及び染色堅牢度評価は、前記試験において筒編をファスナーエレメントに代えて行った。

20

【0094】

(実施例12)

実施例6に準じて作成してペレット化したエラストマーを、80℃、24時間の真空乾燥器内でペレット水分率0.1%以下となるように乾燥させた。その乾燥ペレットを使用し、射出成型機を用いて、全長100mmの男性用ズボン用のファスナーエレメントを作成した。このファスナーエレメントを、前記染色性評価に準じて染色を行い、透過率評価を行った。その結果、透過率は111%となり、染色性は良好だった。さらに、前記染色堅牢度評価方法に準じて堅牢度評価を行った。洗濯前のファスナーエレメントから、洗濯後のファスナーエレメントの色落ち度を目視評価で確認したところ、判定は4級であった。染色性評価及び染色堅牢度評価は、前記試験において筒編をファスナーエレメントに代えて行った。

30

【0095】

日本国特許出願2016-032233号（出願日：2016年2月23日）の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書に参照により取り込まれる。

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/006288

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L77/00(2006.01)i, A44B1/02(2006.01)i, A44B19/16(2006.01)i, C08G69/40
(2006.01)i, C08K3/32(2006.01)i, D01F6/60(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)

C08L77/00, A44B1/02, A44B19/16, C08G69/40, C08K3/32, D01F6/60

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 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-256364 A (Ube Industries, Ltd.), 22 December 2011 (22.12.2011), claims; paragraph [0007]; example 3 & TW 201239004 A claims; page 6, lines 11 to 17; example 3	1-12
Y	WO 2012/070377 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 31 May 2012 (31.05.2012), claims; paragraph [0031] & US 2013/0184431 A1 claims; paragraphs [0048] to [0049] & EP 2644637 A1 & CN 103180363 A & KR 10-2013-0049830 A	1-12

☒ 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
01 May 2017 (01.05.17)Date of mailing of the international search report
16 May 2017 (16.05.17)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/006288

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2014-037470 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 27 February 2014 (27.02.2014), claims; paragraph [0072] & US 2015/0218731 A1 claims; paragraphs [0141] to [0142] & EP 2886687 A1 & KR 10-2015-0042194 A & CN 104583473 A	5, 8-12 1-4, 6-7
A	JP 2003-286341 A (Ube Industries, Ltd.), 10 October 2003 (10.10.2003), (Family: none)	1-12
A	JP 2004-161964 A (Ube Industries, Ltd.), 10 June 2004 (10.06.2004), & US 2003/0144462 A1 & EP 1314750 A1	1-12
A	JP 2014-198779 A (Bridgestone Corp.), 23 October 2014 (23.10.2014), & US 2016/0039973 A1 & EP 2980120 A1 & CN 105189610 A	1-12

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 0 6 2 8 8										
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L77/00(2006.01)i, A44B1/02(2006.01)i, A44B19/16(2006.01)i, C08G69/40(2006.01)i, C08K3/32(2006.01)i, D01F6/60(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 (IPC)) Int.Cl. C08L77/00, A44B1/02, A44B19/16, C08G69/40, C08K3/32, D01F6/60												
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2017年	日本国実用新案登録公報	1996-2017年	日本国登録実用新案公報	1994-2017年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2017年											
日本国実用新案登録公報	1996-2017年											
日本国登録実用新案公報	1994-2017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) CAplus/REGISTRY (STN)												
C. 関連すると認められる文献												
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号										
Y	JP 2011-256364 A (宇部興産株式会社) 2011.12.22, [特許請求の範囲]、段落[0007]、実施例3 & TW 201239004 A 特許請求の範囲、第6頁第11-17行、実施例3	1-12										
Y	WO 2012/070377 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2012.05.31, 請求の範囲、段落[0031] & US 2013/0184431 A1 Claims, [0048]-[0049] & EP 2644637 A1 & CN 103180363 A & KR 10-2013-0049830 A	1-12										
☒ 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。												
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> 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 </td> </tr> </table>				* 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							
* 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 01.05.2017		国際調査報告の発送日 16.05.2017										
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		<table border="1"> <tr> <td>特許庁審査官 (権限のある職員)</td> <td>4 J</td> <td>7 8 8 4</td> </tr> <tr> <td>岸 智之</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</td> <td colspan="2"></td> </tr> </table>		特許庁審査官 (権限のある職員)	4 J	7 8 8 4	岸 智之			電話番号 03-3581-1101 内線 3457		
特許庁審査官 (権限のある職員)	4 J	7 8 8 4										
岸 智之												
電話番号 03-3581-1101 内線 3457												

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 0 6 2 8 8
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2014-037470 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2014. 02. 27, [特許請求 の範囲]、段落[0072] & US 2015/0218731 A1 Claims、[0141]-[0142] & EP 2886687 A1 & KR 10-2015-0042194 A & CN 104583473 A	5, 8-12 1-4, 6-7
A	JP 2003-286341 A (宇部興産株式会社) 2003. 10. 10, (ファミリーな し)	1-12
A	JP 2004-161964 A (宇部興産株式会社) 2004. 06. 10, & US 2003/0144462 A1 & EP 1314750 A1	1-12
A	JP 2014-198779 A (株式会社ブリヂストン) 2014. 10. 23, & US 2016/0039973 A1 & EP 2980120 A1 & CN 105189610 A	1-12

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
D 0 1 F	6/90	(2006.01)	D 0 1 F	6/90	3 0 1	
A 4 4 B	1/02	(2006.01)	A 4 4 B	1/02	C	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

Fターム(参考) 4J001 DA01 DB04 DC05 DD07 DD13 EA08 EB08 EC24 EC83 EE16D
 EE78D FA03 FB03 FC03 GA01 GA12 JA01 JA10 JA20 JB04
 JB23 JB35
 4J002 CL051 DH036 EW066 EW126 FD206 GC00 GK01 GT00
 4L035 AA05 AA06 BB31 BB32 BB54 BB71 CC13 EE20 JJ25 LC04

【要約の続き】

(xは1～20の整数、yは4～50の整数、及びzは1～20の整数をそれぞれ表し、R¹は炭化水素鎖を含む連結基を表し、R²は炭化水素鎖を含む連結基を表し、R³は炭化水素鎖を含む連結基を表し、mは0又は1を表す。)

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。