

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-176772

(P2006-176772A)

(43) 公開日 平成18年7月6日(2006.7.6)

(51) Int.C1.

C08G 18/10 (2006.01)
D01F 6/70 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)

F 1

C08G 18/10
D01F 6/70
C08G 18/32

テーマコード(参考)

4 J 0 3 4
4 L 0 3 5

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2005-364761 (P2005-364761)
(22) 出願日 平成17年12月19日 (2005.12.19)
(31) 優先権主張番号 11/017,090
(32) 優先日 平成16年12月20日 (2004.12.20)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 503349707
バイエル・マテリアルサイエンス・リミテッド・ライアビリティ・カンパニー
Bayer MaterialScience LLC
アメリカ合衆国 15205-9741 ペンシルベニア州ピッツバーグ、バイエル・ロード 100番
(71) 出願人 504031263
ラディシスパンデックス コーポレイション
アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 ガストニア ノースウエスト ブールバード 3145

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】低いヒートセット温度を有するスパンデックスおよびその製造のための物質

(57) 【要約】

【課題】十分な量のPPGから製造され、良好なヒートセット効率を有するスパンデックス繊維の製造に有用であるポリウレタン／ウレアを提供する。

【解決手段】(a) 約1500Daより大きい分子量および0.03meq/g未満の不飽和度を有する少なくとも1種のポリオキシプロピレングリコールおよび(b)少なくとも1種のPTMEGを含んでなるイソシアネート反応性成分とジイソシアネートから製造されるイソシアネート末端プレポリマー(A)を、(1)非対称脂肪族および/または脂環式ジアミン(連鎖延長剤成分の合計当量に基づいて)25～75当量%、および(2)直鎖ジアミン、例えばエチレンジアミンを含む連鎖延長剤成分(B)によって、鎖延長することによって得られるポリウレタン／ウレア。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- A) (1) 化学量論過剰の少なくとも 1 種のジイソシアネートと、
 (2) (i) (a) 少なくとも 1500 Da の分子量を有し、0.03 meq/g またはそれ以下の平均不飽和度を有する少なくとも 1 種のポリオキシプロピレンジオール約 25 当量 % ~ 約 75 当量 %、および
 (b) 約 600 Da ~ 約 6000 Da の分子量を有する少なくとも 1 種のポリテトラメチレンエーテルグリコール約 25 当量 % ~ 約 75 当量 %
 を含んでなるジオール成分、ならびに
 (i i) 任意の、イソシアネート基と反応性である少なくとも 1 つの官能基を有する 1 種またはそれ以上の他の物質を、(i) および (i i) の当量 % の合計が 100 当量 % になるように、含んでなるイソシアネート反応性成分との反応生成物である、
 約 2.25 % ~ 約 4 % の遊離イソシアネート基含量を有するイソシアネート末端プレポリマーを、
 B) (1) 少なくとも 1 種の非対称脂肪族および / または脂環式ジアミン (B) の合計当量に基づいて) 25 ~ 約 75 当量 %、および
 (2) 少なくとも 1 種の直鎖ジアミン
 を含んでなるジアミン連鎖延長剤と、
 C) 溶媒の存在下で、
 溶液反応させることによって製造されるセグメント化ポリウレタン / ウレア。

10

20

30

40

【請求項 2】

請求項 1 のポリウレタン / ウレアから紡糸されたスパンデックス繊維。

【請求項 3】

- A) (1) 化学量論過剰のジイソシアネートと、
 (2) (i) (a) 1500 Da を超える分子量を有し、0.03 meq/g 未満の平均不飽和度を有する少なくとも 1 種のポリオキシプロピレンジオール約 25 当量 % ~ 約 75 当量 %、および
 (b) 少なくとも 約 600 Da の分子量を有する少なくとも 1 種のポリテトラメチレンエーテルグリコール約 25 当量 % ~ 約 75 当量 %
 を含んでなるジオール成分、ならびに
 (i i) 任意の、イソシアネート基と反応性である少なくとも 1 つの官能基を有する 1 種またはそれ以上の物質を、(i) および (i i) の当量 % の合計が 100 当量 % になるように、含んでなるイソシアネート反応性成分との
 反応生成物であり、約 2.25 ~ 約 4 % の遊離イソシアネート基含量を有するイソシアネート末端プレポリマーと、
 B) (1) 非対称脂肪族および / または脂環式ジアミン (B) の合計当量に基づいて) 25 ~ 約 75 当量 %、および
 (2) 少なくとも 1 種の直鎖ジアミン
 を含んでなるジアミン連鎖延長剤との
 C) 溶媒

中の反応生成物であるポリウレタン / ウレアを紡糸することを含んでなるスパンデックス繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セグメント化ポリウレタン / ウレアおよび優れたヒートセット効率、弾性および機械特性を有するそれから製造されたスパンデックス、そのようなポリウレタン / ウレアおよび繊維の製造のための物質および方法に関する。特に、本発明は、ポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTMEG) および低不飽和度かつ高分子量のポリオキシアルキレンジオールの混合物から誘導されるイソシアネート末端プレポリマーを、特定量

50

の直鎖ジアミンおよび少なくとも1種の非対称脂肪族および/または脂環式ジアミンを含んでなる連鎖延長剤によって鎖延長することによって調製されるポリウレタン/ウレアおよびスパンデックス繊維に関する。

【背景技術】

【0002】

繊維およびフィルムの形態でのエラストマー特性を有するポリウレタン/ウレアは、繊維産業において、広く受け入れられている。用語「スパンデックス」は、しばしば、エラストマーポリウレタン/ウレアを記載するために使用され、セグメント化ポリウレタンの少なくとも85重量%まで構成する長鎖合成ポリマーをいう。用語「エラスタン」も、(例えは、ヨーロッパにおいて、)これらのポリマーを記載するために使用されている。

10

【0003】

スパンデックスを製造する際に使用されるポリマーは、ポリマージオールとジイソシアネートの間でプレポリマーを形成し、得られたプレポリマーをジアミンと溶媒中で反応させることによって、通常製造される。このプレポリマーは、しばしば、「キャップトグリコール」と呼ばれている。得られるポリマー鎖を、1種または2種以上の連鎖延長剤とさらに反応させることによって延長してよい。ポリマー鎖を、その後、連鎖停止剤の添加により停止させてよい。この連鎖停止剤は、連鎖延長剤と混合することができ、または連鎖延長剤の後に、別に添加することもできる。

【0004】

スパンデックスは、温不活性ガス、例えは空気、窒素または蒸気で充填されたカラムにまたは水性浴において、ポリウレタン溶液を、反応糸、溶融糸、乾式糸または湿式糸として、溶媒を除き、繊維を風乾させることによって、通常調製される。乾式糸は、ポリマー溶液を、糸口金を通してシャフトに押し入れ、フィラメントを形成する方法である。加熱不活性ガスを、反応槽に流し、フィラメントがシャフトを通過する際に、フィラメントから溶媒を蒸発させる。得られたスパンデックスを、円筒状芯に巻き付けて、スパンデックス供給パッケージを形成することができる。

20

【0005】

良好な弾性および引張強度の故に、スパンデックスは、衣類、使い捨て個人ケア製品、室内装飾品および他の商工業品を製造するために使用されてきた。スパンデックスは、他の天然および/または合成繊維および/または糸とブレンドされてよい。

30

【0006】

スパンデックスは、繊維産業の多くの異なる目的で、例えは下着、フォーマル衣類、水着および弾性衣類またはストッキングにおいて使用されている。エラストマー繊維は、フィラメントまたは短纖維糸によって糸されたコアスパンエラストマーヤーンとして、またはそれ自体高い弾性ではない繊維製品の着心地を向上させる目的で、非弾性繊維と混合した短纖維として供給されてよい。

【0007】

スパンデックスを製造するために使用される市販の好ましいポリマージオールは、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMEG)である。PTMEGは、室温で固体であり、極めて高い粘度を有するプレポリマー、特にジフェニレンジイソシアネート('MDI')プレポリマーを製造する。

40

【0008】

しかしながら、PTMEGに固有の処理困難性、その高いコストおよびPTMEGで製造される繊維の不十分なヒステリシスにもかかわらず、PTMEGは、今日まで、満足できる代替物が見つからないことから、スパンデックスの製造の主力材料であり続けていた。

【0009】

評価が高いPTMEGのための1つの可能な代替物は、ポリオキシプロピレングリコール(PPG)であり、一般にスパンデックス繊維を製造するために使用することができた。主にPPGからなるポリオール成分で製造されるプレポリマーからのスパンデックス繊

50

維の製造は、PPGのコストが、PTMEGのコストよりかなり低いことから、経済的な観点から魅力的である。さらに、PPGで製造されたプレポリマーから製造された纖維は、優れた伸びおよび収縮力または保持力を示す。PPGは、低い流動点を有する非結晶性の比較的低い粘度の液体であることから、本質的にPTMEGより取り扱いやすい。

【0010】

U.S.特許3,180,854は、例えば、分子量2000Daのポリオキシプロピレングリコールから調製されたプレポリマーに基づくポリウレタン／ウレア纖維を開示している。しかしながら、ポリオキシプロピレン誘導スパンデックス纖維の特性は、PTMEGに基づく纖維の特性より一般に劣っている。その結果として、ポリオキシプロピレングリコールは、スパンデックスの製造において商業的に使用されていない。

10

【0011】

従来の方法で製造される高分子量ポリオキシプロピレングリコールは、高い割合で末端不飽和または一官能ヒドロキシ含有種（モノオール）を含有する。モノオールは、鎖延長の間に要求される高分子量ポリマーの形成を制限し、PTMEG誘導エラストマーと比較して通常劣っている生成物を生成する連鎖停止剤として作用すると考えられている。

【0012】

不飽和度は、ASTM D-2849-69「ウレタン発泡ポリオール原料の試験」に従って測定され、ポリオール1gあたりの不飽和度のミリ当量（meq/g）として表わされる。

20

ポリオキシプロピレンポリオール中の不飽和度および付随した大きなモノオールフランクションの低下は、向上した特性を有するポリウレタンエラストマーの製造のための手段として考えられてきた。例えば、少量の一官能種を有するポリオールの使用は、ポリマー分子量を上昇させる方法として提唱されていて、言い換えると、上昇したポリマー分子量は、より高い性能のポリマーを製造する際に好ましいと記載されている。

20

【0013】

U.S.特許5,340,902は、0.03ミリ当量/g未満の不飽和度が、スパンデックス纖維の製造に有益であることを開示しているが、スパンデックス纖維の製造に0.03meq/g未満の不飽和度を有するポリオールの使用を示している実施例を全く記載していない。U.S.特許5,691,441は、0.010meq/g未満の不飽和度を有する低モノオールポリオールのブレンドを、開示された発明の利点を達成するために必要とすることを開示している。

30

【0014】

U.S.特許5,691,441は、「極端に低い不飽和ポリオールは、従来のポリオールと低不飽和ポリオールの両方と定量的に異なることを見いだした」と教示している。この教示の観点から、比較的高い不飽和度（0.010meq/gを超える）を有するポリオキシプロピレンジオールとPTMEGとのブレンドによって製造されたスパンデックスの特性は、極端に低い不飽和度（すなわち、0.010meq/g未満）を有するポリオキシプロピレンジオールとPTMEGとのブレンドに基づく纖維の特性に比べて著しく劣っていることが予想される。U.S.特許5,691,441は、「唯一の連鎖延長剤としてのエチレンジアミンが特に好ましい。」と教示している。

40

【0015】

スパンデックスおよびスパンデックス含有纖維および衣類は、良好な寸法安定性を有する纖維および纖維製品を提供し、仕上げ衣服に整形するために、通常、ヒートセットされる。しかしながら、ヒートセットには欠点がある。ヒートセットは、スパンデックスを含有するニットの弾性纖維製品を仕上げるために余分なコストがかかる。さらに、一般的なスパンデックスヒートセット温度は、敏感な対の糸、例えばウール、綿、ポリプロピレンおよび絹に悪影響を与えることがあり、それによって、より費用のかかる工程を要求する。また、熱に敏感な糸、例えばポリアクリルニトリル、ウールおよびアセテートからできた糸は、スパンデックスのヒートセット工程に使用できない。というは、高いヒートセット温度が、そのような熱に敏感な糸に悪影響を与えるからである。

50

【0016】

低いヒートセット効率を有するスパンデックスは、ヒートセットのために長い時間および高い温度を要する。綿、ウール、ポリプロピレンおよび絹を含有する繊維製品は、好ましくは、ナイロンまたはポリエステルのような合成物質に基づく繊維製品より低い温度でのヒートセットが好ましい。しばしば、綿およびスパンデックスの両方を含有する繊維製品をヒートセットすることが好ましいが、スパンデックスがナイロン含有繊維製品に使用される温度で十分なヒートセット効率を有する場合ですら、繊維製品は、適切におよび効率よくヒートセットできない。

【0017】

さまざまな方法が、スパンデックスのヒートセット効率を向上させ、それによってスパンデックスがヒートセットできる温度を低下させるために使用してきた。例えば、U.S.特許5,539,037は、ヒートセット効率を上昇させるために、スパンデックス中に低い濃度のアルカリ金属カルボキシレートおよびチオシアネットを使用することを開示している。しかしながら、そのような塩は、繊維の処理工程で容易に溶解され、それによってその効率が低下する。

【0018】

U.S.特許6,403,682 B1は、スパンデックスが、4級アミン添加剤を含有する改良されたヒートセット効率を有するスパンデックスを開示している。しかしながら、報告されたすべてのヒートセット試験が、190で行われ、190は、スパンデックスが、綿繊維にダメージを与えることなしに、綿と共にヒートセットできる温度よりかなり高い。

【0019】

U.S.特許5,981,686は、ヒートセット効率を上昇させるために1,3-ジアミノペンタン(1,3-DAP)連鎖延長剤を高い割合で使用することを開示している。

【0020】

U.S.特許5,000,899およびU.S.特許5,948,875は、スパンデックスのヒートセット効率を上昇させるために2-メチル-1,5-ペンタンジアミンを高い割合で使用することを開示している。

【0021】

これらの特許文献の中に、コエキステンダー(共連鎖延長剤)を、ポリテトラメチレンエーテルグリコールおよび極端に低い不飽和ポリオキシプロピレンジオールとのブレンドに使用することを開示しているものはない。さらに、過剰量のコエキステンダーは、場合によって、過度の粘着性にし、スプールからのスムーズな離脱を困難にさせる。過剰量のコエキステンダーは、繊維の製造およびセット操作の間に接触するアルコール、染料、漂白剤および他の化学物質に対する繊維の耐薬品性も低下させことがある。

【0022】

スパンデックスポリマーのさまざまな種類の調製における鎖延長工程のためのジアミンの混合物の使用は、既知である。

とりわけ、U.S.特許2,929,803(Frazerら)、U.S.特許3,507,834(Wittbecker)、U.S.特許3,549,596(McMillin)およびU.S.特許6,737,497(Lawreyら)は、それぞれ、連鎖延長剤の混合物を、スパンデックス繊維を製造する際に使用してよいことを開示している。U.S.特許4,973,647(Bretchら)は、PTMEGでスパンデックスを製造する際に、コエキステンダーとしての2-メチル-1,5-ペンタンジアミン15~32モル%の使用を開示している。

【0023】

U.S.特許6,472,494 B2は、高いヒートセット効率を有するスパデックスを製造するための2,4'-MDIおよび4,4'-MDIの混合物の使用を開示している。しかしながら、2,4'-MDIは純粋な形態で市販されていない。2,4'異性体の割合が高いMDIグレードは、純4,4'MDIより色値においてより高い傾向にある。

【0024】

U.S.特許6,639,041 B2(Nishikawaら)は、テトラメチレンエーテルおよびエチレンエーテルまたは1,2-プロピレンエーテル部分を所定の割合で含んでなるコポリ(アルキ

10

20

30

40

50

レンエーテル)に基づくスパンデックスを開示している。これらのコポリエーテルは、ポリオキシプロピレンジオールよりかなり高価である標準的なポリテトラメチレンエーテルグリコールよりも高価であると考えられている。

【0025】

さらに、既知な有利な特性に加えて、低温でのヒートセット効率よく、同時にバランスよく他の物理的性質を備えた新規な改良されたポリエーテル系スパンデックス糸に対する要求が、商業的に存在していた。

【特許文献1】U.S.特許3,180,854

【特許文献2】U.S.特許5,340,902

【特許文献3】U.S.特許5,691,441

10

【特許文献4】U.S.特許5,539,037

【特許文献5】U.S.特許6,403,682 B1

【特許文献6】U.S.特許5,981,686

【特許文献7】U.S.特許5,000,899

【特許文献8】U.S.特許5,948,875

【特許文献9】U.S.特許2,929,803

【特許文献10】U.S.特許3,507,834

【特許文献11】U.S.特許3,549,596

【特許文献12】U.S.特許6,737,497

【特許文献13】U.S.特許4,973,647

20

【特許文献14】U.S.特許6,472,494 B2

【特許文献15】U.S.特許6,639,041 B2

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0026】

本発明の目的は、十分な量のPPGから製造され、良好なヒートセット効率を有するスパンデックス繊維の製造に有用であるポリウレタン/ウレアを提供することである。

本発明のさらなる目的は、あまり高価でなく、取り扱いが容易であるポリオキシプロピレングリコールに部分的に基づくそのようなポリウレタン/ウレア、およびそのポリウレタン/ウレアから製造され、PTMEGによって単独で製造されるスパンデックス繊維と比較して、改良されたヒートセット特性を示すスパンデックスを提供することである。

30

本発明の目的は、また、優れた強力、伸び、収縮力およびセットによって特徴づけられるスパンデックス繊維およびそのスパンデックス繊維を製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0027】

これらおよび当業者にとって明らかである他の目的は、(1)非対称脂肪族および/または脂環式ジアミン(連鎖延長剤成分の合計当量に基づいて)25~75当量%、および(2)直鎖ジアミン、例えばエチレンジアミンを含む連鎖延長剤成分を用いて、特定の基準を満たすイソシアネート反応性成分から製造されるイソシアネート末端プレポリマーを鎖延長することによって達成される。イソシアネート反応性成分は、(1)少なくとも1種のPTMEGおよび(2)約1500Daより大きい分子量および0.03meq/g未満の不飽和度を有する少なくとも1種のポリオキシプロピレングリコールを含んでなる。次いで、そのようにして得られたエラストマーを繊維に紡糸する。

【0028】

本発明は、スパンデックス繊維の製造での使用に適したポリウレタン/ウレア、これらのポリウレタン/ウレアから製造されるスパンデックス繊維およびそのようなポリウレタン/ウレアおよびスパンデックス繊維の製造のための方法に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

40

40

50

本発明のポリウレタン／ウレアは、イソシアネート末端プレポリマーから製造される。適したプレポリマーは、通常、ジオールからなるイソシアネート反応性成分を、過剰のジイソシアネートと反応させることによって製造される。この種のエラストマーを製造するために通常使用されるイソシアネート末端プレポリマーは、比較的低いイソシアネート含量を有する。約2.25～約4.0%のイソシアネート含量が好ましい。特に好ましいプレポリマーは、2.5～3.75%のイソシアネート含量を有する。次いで、プレポリマーを溶液中で、鎖延長させる。

【0030】

本発明の重要な特徴は、イソシアネート末端プレポリマーを鎖延長させるために、少なくとも1種の非対称脂肪族および／または脂環式ジアミンと、少なくとも1種の直鎖ジアミンとを含んでなる連鎖延長剤成分の使用である。脂肪族および／または脂環式ジアミンは、連鎖延長剤成分の合計当量に基づいて25～約75当量%の量で、好ましくは約30～約70当量%、最も好ましくは約35～約65当量%の量で存在すべきである。直鎖ジアミンは、通常、(連鎖延長剤成分の合計当量に基づいて)約25～75当量%、好ましくは約30～約70当量%、最も好ましくは約35当量%～約65当量%の量で使用される。

【0031】

適した非対称脂肪族および／または脂環式連鎖延長剤の例としては、イソホロンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、メチル-1,3-アミノシクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、2-メチルペンタメチレンジアミン(Dytek AとしてDupontから市販)、1,4-ジアミノ-2-メチルピペラジン、1,4-ジアミノ-2,5-ジメチルピペラジンおよびメチルビス-プロピルアミンが挙げられる。

適した直鎖アミン連鎖延長剤の例としては、エチレンジアミン、ヒドラジン、1,3-プロピレンジアミンおよびテトラメチレンジアミンが挙げられる。エチレンジアミンが最も好ましい。

【0032】

既知のあらゆる脂肪族および／または芳香族ジイソシアネートは、本発明で使用されるイソシアネート末端プレポリマーを製造するために使用される。好ましいイソシアネートとしては、直鎖脂肪族イソシアネート、例えば1,2-エチレンジイソシアネート、1,3-プロピレンジイソシアネート、1,4-ブチレンジイソシアネート、1,6-ヘキシレンジイソシアネート、1,8-オクチレンジイソシアネート、1,5-ジイソシアナト-2,2,4-トリメチルペンタン、3-オキソ-1,5-ペンタンジイソシアネートなど；脂環式ジイソシアネート、例えばイソホロンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、好ましくは1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、完全水素化芳香族ジイソシアネート、例えば水素化テトラメチルキシレンジイソシアネート、水素化トルエンジイソシアネートおよび水素化メチレンジフェニレンジイソシアネート並びに芳香族ジイソシアネート、例えばトルエンジイソシアネート、特に2,4-異性体、メチレンジフェニレンジイソシアネート、特に4,4'-メチレンジフェニレンジイソシアネート(4,4'-MDI)、テトラメチルキシレンジイソシアネートなどである。4,4'-MDIが特に好ましい。

【0033】

イソシアネート末端プレポリマーを調製するために使用されるイソシアネート反応性成分としては、(1)少なくとも1種の高分子量低不飽和ポリオキシプロピレンポリオールおよび(2)少なくとも1種のPTMEGまたはテトラヒドロフラン(THF)および3-メチルテトラヒドロフラン(3-MeTHF)のコポリマーが挙げられる。イソシアネート反応性成分中で(2)として使用できるヒドロキシ末端コポリエーテルは、通常、4～20モル%の3-MeTHFを含有し、約650～約4500(好ましくは約2400～約3800)の分子量を有する。

【0034】

本発明で使用される高分子量ポリオキシプロピレンポリオール成分の不飽和度は、0.

10

20

30

40

50

0.3 meq/gまたはそれ以下でなければならない。イソシアネート末端プレポリマーを製造するために使用されるポリオキシプロピレンポリオール成分は、高分子量ポリオキシプロピレンポリオール成分の合計重量に基づいて少なくとも70重量%のそのような低不飽和ポリオキシプロピレンポリオールを含むべきである。最も好ましくは、ポリオール成分中に存在する高分子量ポリオキシアルキレンポリオール成分の全量が、0.03 meq/g未満、好ましくは0.02 meq/g未満、最も好ましくは0.015 meq/g未満の不飽和度を有する。しかしながら、ポリオール成分中に、いくぶん高い不飽和度を有する少量の高分子量ポリオキシプロピレンポリオール、例えば約0.06 meq/gの不飽和度を有するポリオキシプロピレンポリオールを約30重量%まで含むことは、本発明の範囲内である。そのような場合、高分子量ポリオキシ-プロピレンポリオール成分の実際の不飽和度は、約0.03 meq/gまたはそれ以下にすべきである。しかしながら、70重量%またはそれ以上の高分子量ポリオキシプロピレンポリオール成分が、低不飽和ポリオキシプロピレンジオールである限り、本発明の有利な結果が得られる。

10

【0035】

ここで使用される用語「低不飽和ポリオキシプロピレングリコール」は、ポリオール生成物の合計不飽和度が、0.03 meq/g未満になるように、触媒の存在下でプロピレンオキシドにより2官能開始剤をオキシプロピル化することによって調製されるポリマーグリコールを意味する。

20

【0036】

ポリオキシプロピレングリコールが、ランダムまたはブロック状に分布したオキシエチレン部分を含有してよい。オキシエチレン部分が、ブロックに含まれる場合、ブロックは、好ましくは末端ブロックである。しかしながら、オキシエチレン部分が存在する場合には、ランダムに分布したオキシエチレン部分が好ましい。一般に、ポリオキシプロピレングリコールは、オキシエチレン部分を約30重量%以下、好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下で含有すべきである。ポリオキシプロピレングリコールは、より高級のアルキレンオキシド部分、例えば1,2-および2,3-ブチレンオキシドおよび他の高級のアルキレンオキシドまたはオキセタンから誘導されるものを含有してよい。そのようなより高級のアルキレンオキシドの量は、ポリオキシプロピレンポリオールの10~30重量%であってよい。しかしながら、好ましくは、ポリオキシプロピレンポリオールは、プロピレンオキシドまたは少量のエチレンオキシドと混合したプロピレンオキシドから実質的に誘導される。オキシプロピレン部分を主要量で含有するすべてのそのようなグリコールは、ここで使用されるポリオキシプロピレングリコールと見なされる。

30

【0037】

PPGおよびPTMEGのブレンドであるイソシアネート反応性成分に基づくスパンデックス系は、本発明の連鎖延長剤を使用する場合、PPG成分が、0.030 meq/g程度の高い不飽和度を有する場合でさえ、許容できる機械特性を有する繊維を製造することが、驚くべきことに見いだされた。従来技術の開示とは対照的に、優れた機械特性を有するスパンデックス繊維は、非対称脂肪族および/または脂環式ジアミン並びに直鎖ジアミン(例えば、エチレンジアミン)25~約75当量%を含む連鎖延長剤成分を使用する場合に、0.010 meq/gを超える不飽和度を有するPPG成分を用いてさえ、得られる。

40

【0038】

本発明の実施に有用である低い不飽和度の高分子量ポリオキシプロピレングリコールは、通常、少なくとも約1500Da、好ましくは少なくとも約2000Daの分子量を有し、8000Daまたはそれ以上までの範囲であってよい。分子量が、好ましくは約1600Da~約4000Da、さらに好ましくは約1800Da~約3000Daの範囲にある。

【0039】

ここで使用される「分子量」および「当量」は、Da(ダルトン)で表記され、それぞれ、特記しない場合は、数平均分子量および数平均当量である。

それぞれのポリエーテルグリコールの数平均分子量は、S. L. Wellonら "Determinatio

50

n of Hydroxyl Content of Polyurethane Polyols and Other Alcohols", ANALYTICAL CHEMISTRY, Vol. 52, NO. 8, pp. 1374-1376 (1980年7月)に記載されているイミダゾール-ピリジン触媒法によって測定されるような、ポリエーテルグリコールのヒドロキシル価によって決定される。

【0040】

2種以上の高分子量ポリオキシプロピレンポリオールのブレンドを使用すること、または低分子量ジオールを少量、すなわち10重量%までの量で添加することも可能である。しかしながら、そのようなブレンドを使用する場合、高分子量成分のブレンドの平均分子量は少なくとも1500Daでなければならない。

【0041】

好ましくは、プレポリマーが、実質的にすべて二官能ポリオール、特にポリオキシプロピレングリコール誘導体から調製される。ここで使用される用語「ポリオキシプロピレングリコール」は、少量、すなわち約5重量%またはそれ以上までのトリオールを含む。

【0042】

本発明のポリウレタン／ウレアエラストマーを調製するために使用されるポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMEG)は、600Daを超える、好ましくは約600～約6000Daの、最も好ましくは約600～約3000Daの分子量を有する。

【0043】

PTMEGは、既知の方法で調製されうる。1つの適した方法は、ルイス酸触媒の存在下での、テトラヒドロフランの重合である。適した重合触媒は、無水塩化アルミニウムおよび三フッ化ホウ素エーテルである。そのような触媒は、周知であり、多くの特許および公報での主題である。PTMEGポリオールは、多くの供給会社からさまざまな分子量で市販されている。例えば、Invistaは、商標TerathaneTMとしてPTMEGポリオールを販売している。BASF Corporationは、品名PolyTHFで、PTMEGポリオールを販売している。Lyondell Chemical Companyは、商標POLYMEGTMでそのようなポリオールを販売している。

【0044】

本発明のスパンデックス繊維を製造するためのプレポリマーを調製するために使用されるイソシアネート反応性成分、好ましくは、ポリオール成分は、主としてジオール成分であり、すなわち、ジオール成分は、好ましくは、PTMEG約25～約75当量%および約0.03meq/g未満の平均不飽和度を有するポリオキシプロピレンジオール成分約25当量%～約75当量%、さらに好ましくはPTMEG約35当量%～約60当量%および約0.03meq/g未満、好ましくは約0.02meq/g未満、最も好ましくは0.015meq/g未満の平均不飽和度を有するポリオキシプロピレンジオール成分約40当量%～約65当量%である。

【0045】

しかしながら、本発明のプレポリマーを製造するために使用されるポリオール成分には、0.03meq/gを超える不飽和度を有するポリオキシプロピレンジオールが、ポリオール成分の合計ポリオキシアルキレン部分の全体平均不飽和度が約0.03meq/gまたはそれ以下であることを条件として、含まれていてもよい。

【0046】

本発明で使用されるジオール成分は、(1)1種またはそれ以上のPTMEGジオール、および(2)ジオール成分のポリオキシアルキレンジオール部分での平均不飽和度約0.03meq/g未満を有する1種またはそれ以上のポリオキシアルキレンジオールを含む。本発明の実施での使用に適したプレポリマーを調製するために使用されるポリオール成分は、このジオール成分を含み、イソシアネート成分と反応した際に、ジオール成分と共に、イソシアネート末端プレポリマーを形成しうる少量の他のヒドロキシルまたは他の反応性種を含んでよい。

【0047】

イソシアネート反応性成分を、過剰の所望のジイソシアネートと、好ましくは、不活性

10

20

30

40

50

雰囲気下または減圧下、わずかに高温、すなわち 50 ~ 100 、好ましくは 60 ~ 90 の温度で、反応させる。ジイソシアネートを両方の必要なジオールと同時に反応させることまたはジイソシアネートを最初に一方のジオールと反応させ、次いで他方のジオールと反応させることも本発明の範囲内である。プレポリマーが少なくとも 10 % のジメチルアセトアミドの溶液中で形成される本発明の態様において、低温を、所望の粘度を有するプレポリマーを得るために用いてよい。過剰のイソシアネートの量は、プレポリマー中の NCO 基 % 含量が約 2.25 重量 % ~ 約 4.00 重量 % 、好ましくは約 2.5 重量 % ~ 約 3.75 重量 % となるように選択される。

【 0048 】

イソシアネートとポリオールおよび他のイソシアネート反応性物質との反応は、イソシアネート、ヒドロキシルおよび / またはアミン基の反応を促進する既知の触媒（例えば、ジブチル錫ジラウレート）で触媒されてよいが、反応を、触媒を用いずにあってもよい。本発明の好ましい態様において、線状重合を促進するが、ポリマーを分解しない触媒、例えば C₆ - C₂₀ モノカルボン酸またはナフテン酸の金属塩を、プレポリマー形成混合物に含む。オクタン酸亜鉛およびオクタン酸カルシウムが特に好ましい触媒である。

【 0049 】

一般に、ポリオールおよびイソシアネート成分の反応は、イソシアネート含量が一定になるまで行う。

次いで、イソシアネート末端プレポリマーを、溶媒、通常、極性非プロトン性溶媒、例えば、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N - メチルピロリドンなどに溶解し、次いで、本発明の連鎖延長剤成分によって鎖延長させる。

【 0050 】

ここで使用される用語「極性非プロトン溶媒」は、所望の濃度で、鎖延長されたポリウレタンを溶解でき、イソシアネート基と実質的に非反応性である溶媒を意味する。

【 0051 】

得られるポリウレタン / ウレアは、硬質セグメントおよび軟質セグメントの両方を有する。用語「軟質セグメント」および「硬質セグメント」は、ポリマー鎖の特定の部分をいう。軟質セグメントは、PTMEG およびポリオキシプロピレングリコールから誘導された、セグメント化ポリウレタン / ウレアポリマーのポリエーテル系部分である。硬質セグメントは、ジイソシアネートおよび連鎖延長剤から誘導されるポリマー鎖の部分である。用語「NCO 含量」は、鎖延長前のプレポリマーのイソシアネート基の含量をいう。

【 0052 】

連鎖停止剤は、通常、ポリウレタン / ウレアポリマーの最終分子量、従ってその固有粘度を所望の値に調整するために反応混合物に含まれる。通常、連鎖停止剤は、一官能化合物、例えば 2 級アミン（例えば、ジエチルアミンまたはジブチルアミン）である。

【 0053 】

重合反応が完了した後、溶液中のポリウレタン（またはポリウレタンウレア）の濃度は、溶液の合計重量に基づいて約 30 重量 % ~ 約 50 重量 % 、約 31 重量 % ~ 約 40 重量 % 、または約 35 重量 % ~ 約 39 重量 % である。スパンデックスは、反応紡糸、乾式紡糸または湿式紡糸など、この分野で既知のあらゆる紡糸方法によって製造できる。

【 0054 】

スパンデックスは、通常、乾式紡糸によって製造される。乾式紡糸は、ポリウレタン / ウレアポリマー溶液を、温不活性ガス、例えば窒素または空気で満たされたカラム内の紡糸口金に通し、溶媒を蒸発させ、フィラメントを形成する方法である。フィラメントを、円筒芯に巻き付け、スパンデックス供給パッケージを形成する。

【 0055 】

スパンデックスを製造するためのあまり一般でない方法は、湿式紡糸および反応紡糸である。湿式紡糸において、ポリウレタン / ウレアポリマー溶液を、紡糸口金を通して、水性浴にポンプ輸送し、纖維を巻き上げる前に溶媒を除去する。反応紡糸において、イソシアネート末端プレポリマーを、紡糸口金を通して、ジアミンを含有する溶媒浴に押出しす

10

20

30

40

50

る。鎖延長および纖維形成は溶媒浴内で起こり、得られたフィラメントを、乾燥オーブンを通過させた後に、スプール上に巻き上げる。

【0056】

本発明の好ましい態様の1つでは、スパンデックスは、重合反応で使用したものと同じ溶媒からの乾式紡糸によって形成される。例えば、得られたポリウレタンは、少なくとも450m／分の速度で巻き上げることができるスパンデックスを製造するために使用できる。本発明の1つの好ましい態様において、スパンデックスは、少なくとも700m／分の速度、または少なくとも800m／分の速度で巻き上げることができる。得られたものは、高速紡糸スパンデックスである。

【0057】

スパンデックスは、単一フィラメントとして紡糸でき、または通常の技術によって、マルチフィラメント糸に結合できる。それぞれのフィラメントは、織物用デシテックス、例えば、約6～約25デシテックス／フィラメントの範囲である。

【0058】

さまざまな添加剤を、本発明のスパンデックスに使用できる。添加剤の例としては、耐塩素剤；抗菌剤；酸化防止剤；熱安定剤（例えば、1,2-ビス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナモイル）ヒドラジン；UV安定剤（例えば、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール；2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール；2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール；2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-ベンゾトリアゾール；耐ガス安定剤、顔料（例えば、ウルトラマリーンブルー、ウルトラマリングリーン）、つや消し剤（例えば、二酸化チタン）；粘着防止剤（例えば、エチレンビス-ステアルアミド、エチレンビス-オレイルアミド）；ヒートセット剤；染料；乳化剤；湿潤剤；帯電防止剤；pH調整剤；フィラメント結合剤；腐食防止剤；分散剤（例えば、溶解性イオン性分散剤、溶解性非イオン性分散剤、溶解性両性分散剤）；潤滑剤（例えば、シリコーン油）などが挙げられる。添加剤は、すべての反応物質の重量に基づいて約15重量%までの量、0～約10重量%の量、0～5重量%の量、または約0.1～約3重量%の量で使用されうる。

【0059】

本発明の1つの態様において、スパンデックス形成組成物は、少なくとも1種の熱安定剤を含む。熱安定剤は、1,2-ビス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナモイル）ヒドラジンであってよい。熱安定剤は、ポリウレタンに基づいて0～約2重量%の量、またはポリウレタンに基づいて約0.001～約1重量%の量で使用されうる。

【0060】

本発明の他の態様において、スパンデックス形成組成物は、少なくとも1種の分散剤を含んでよい。本発明の1つの態様において、分散剤は、溶解性イオン性分散剤である。分散剤は、ポリウレタンに基づいて0～約1重量%の量、またはポリウレタンの重量に基づいて約0.001～約0.1重量%の量で使用されうる。

【0061】

本発明の別の態様において、スパンデックス形成組成物は、さらに、少なくとも1種の顔料を含む。本発明の1つの態様において、顔料はウルトラマリーンブルーである。顔料は、ポリウレタンに基づいて0～約0.5重量%の量で、またはポリウレタンに基づいて約0.001～約0.1重量%の量で使用されうる。

【0062】

本発明のさらなる態様において、スパンデックス形成組成物は、少なくとも1種のつや消し剤を含む。本発明の1つの態様において、つや消し剤は、二酸化チタンである。つや消し剤は、ポリウレタンに基づいて0～約1重量%の量、またはポリウレタンに基づいて

10

20

30

40

50

約 0.01 ~ 約 0.5 重量 % の量で使用されうる。

【 0 0 6 3 】

本発明の他の好ましい態様において、スパンデックス形成組成物は、さらに、少なくとも 1 種の UV 安定剤を含んでなる。1 つの態様において、UV 安定剤は、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾールである。UV 安定剤は、0.01 ~ 約 1 重量 % の量で使用されうる。

【 0 0 6 4 】

この技術分野で既知である粘着防止剤またはブロッキング防止剤は、本発明の実施に使用できる。粘着防止剤およびブロッキング防止剤の例は、ステアリン酸金属塩および硫酸バリウムである。1 つの態様において、粘着防止剤 / ブロッキング防止剤は、ポリウレタンに基づいて約 0 ~ 2 重量 % の量で、好ましくはポリウレタンに基づいて約 0.01 ~ 1 重量 % の量で使用される。

【 0 0 6 5 】

この技術分野で既知の耐塩素性添加剤は、本発明の実施に使用できる。耐塩素性添加剤の例は、炭酸水素マグネシウムアルミニウム水和物、ヒドロタルサイトおよび炭酸マグネシウム水和物が挙げられる。1 つの態様において、ヒドロタルサイトは、結晶水を有し、そこに結合した C₁₀ - C₃₀ 脂肪酸（例えば、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸）を有するように変性される。耐塩素性添加剤は、ポリウレタンに基づいて約 0 ~ 10 重量 % の量で、またはポリウレタンに基づいて約 0 ~ 4 重量 % の量で使用されうる。スパンデックスは、ヒドロマグネサイト、ハンタイト、酸化亜鉛およびポリ (N, N-ジエチル-2-アミノエチルメタクリレート) を共に使用した場合、黄変に対する優れた耐性および塩素に対する高い機械的耐性を有する。耐塩素性剤は、0 ~ 約 5 重量 %、または約 0.1 ~ 約 3 重量 % の量で使用されうる。

【 0 0 6 6 】

この技術分野で既知であるヒートセット剤は、本発明で使用できる。ヒートセット剤の例は、4 級アミン添加剤、例えば U.S. 特許 6,403,682 に記載のものであり、この U.S. 特許に記載の内容はここにすべて組み込まれる。1 つの態様において、ヒートセット剤は、約 3 ~ 約 100 meq の官能基 / kg を有する 4 級アミンである。他のヒートセット剤は、モノカルボン酸またはチオシアノ酸のアルカリ金属塩である。塩のカチオンを形成するアルカリ金属は、リチウム、ナトリウムおよびカリウムである。塩の適したアニオンは、C₁ - C₁₀ カルボキシレートまたはチオシアネートである。カルボキシレートは、式： R¹ CO OH [式中、R¹ は水素原子または炭素原子鎖、例えば C₁ - 7 鎖である。] である脂肪族モノカルボン酸から誘導されうる。炭素原子の R¹ 鎖は、飽和または不飽和および直鎖または分枝状であってよい。R¹ は、少数の置換基、例えば低級アルキル、ハロゲンなどを有してよい。1 つの態様において、ヒートセット剤は酢酸である。カルボキシレートは、芳香族モノカルボン酸から誘導でき、式： R³ R² R⁴ COOH [式中、R² がベンゼン環であり、R³ が水素、塩素、臭素または C₁ - 4 低級アルキルであり、R⁴ は単結合であるか、またはメチレン基、エチレン基またはビニレン基である。] を有する。芳香族モノカルボン酸から誘導されるアニオンの例は、ベンゾエート、シンナメートおよびクロロベンゾエートである。塩添加剤は、塩がスパンデックスポリマーの 0.02 ~ 0.25 重量 % の量である場合にスパンデックスのヒートセット特性を向上させるのに役立つ。アニオンがチオシアネートであるか、脂肪族モノカルボン酸から誘導される場合、塩の効果的な量は 0.1 % 未満であってよい。カルボキシレートアニオンが芳香族モノカルボン酸から誘導される場合、塩の効果的な量は、0.2 % 以下であってよい。アルカリ金属ベンゾエート、例えば安息香酸カリウムが、スパンデックスポリマーの重量に基づいて 0.03 ~ 0.09 % の濃度で使用されてよい。

【 0 0 6 7 】

酸化防止剤は、高温安定性および長期間貯蔵安定性を提供する。この技術分野で既知である酸化防止剤、例えばアミン系およびフェノール系酸化防止剤は、本発明のスパンデックスに使用できる。アミン系酸化防止剤の例としては、N, N-ジ(ノニルフェニル)ア

10

20

30

40

50

ミン、ジアリールジアミン（例えば、N,N'-ジフェニルエチレンジアミン、N,N'-ジトリルエチレンジアミン）、ナフチルアミン（例えば、N-フェニル-1-ナフチルアミン、N-フェニル-2-ナフチルアミン）、芳香族アミン（例えば、N,N'-ジイソブチル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジナフチル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジトリル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、6-エトキシジヒドロキノリン、4-イソプロピルオキシジフェニルアミン）およびアルキル化ジフェニルアミンが挙げられる。フェノール系酸化防止剤の例としては、ビスフェノール、モノフェノール、ポリフェノールおよびアミノフェノールが挙げられる。フェノール系酸化防止剤の例としては、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチルジエンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4-tert-ブチルピロカテコール、ヒドロキノンのモノメチルエーテル、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、1,1,3,-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、2,4,6-テトラアミノフェノールなどが挙げられる。1つの態様において、酸化防止剤は、トリエチレングリコールビス-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピロネート、ビス-(2,4-ジクロロベンジル)ヒドロキシアミンまたはそれらの混合物である。1つの態様において、酸化防止剤は、トリエチレングリコールビス-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピロネートである。1つの態様において、酸化防止剤は、ポリウレタンに基づいて約0~2重量%の量、またはポリウレタンに基づいて約0~1重量%の量で使用される。

【0068】

この技術分野で既知である潤滑剤、例えば、ジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン、有機変性ジメチルシロキサン、有機変性ポリジメチルシロキサン、または2種またはそれ以上のそれらの混合物も、使用できる。他の潤滑剤としては、鉛油並びに脂肪酸成分に8~22個の炭素原子を有し、アルコール成分に1~22個の炭素原子を有する脂肪酸エステルが挙げられる。特定の例としては、パルミチン酸メチルエステル、ステアリン酸イソブチルおよび牛脂脂肪酸2-エチルヘキシルエステル、ポリオールカルボン酸エステル、ココ脂肪酸エステルまたはグリセロールおよびアルコキシル化グリセロール、シリコーン、ジメチルポリシロキサン、ポリアルキレングリコールおよびエチレン/ポリプロピレンオキシドコポリマー並びにステアリン酸マグネシウムおよびパルミチン酸/ステアリン酸のような高級脂肪酸を含む他の組み合わせが挙げられる。

【0069】

スパンデックスは、優れた潤滑性、静電耐性および長期間貯蔵安定性を示すべきである。例えば、スパンデックスを、ポリジメチルシロキサン、ポリオキシアルキレン官能ジオルガノポリシロキサンおよび酸化防止剤を含有する纖維処理組成物によって処理できる。酸化防止剤は、直鎖または分枝鎖を有してよく、線状または環状であってよい。直鎖構造の場合、分子鎖の末端基は、トリメチルシロキシまたはジメチルジヒドロキシシロキシであってよい。そのような纖維処理組成物は、例えば25で3~30mm²/秒の粘度を有するジメチルポリシロキサン100重量部およびポリオキシアルキレン官能ジオルガノポリシロキサン0.5~50重量部を含有できる。

【0070】

本発明は、芯（例えば、円筒状芯）および芯に巻きつけた本発明のスパンデックスを含むスパンデックス供給パッケージも提供する。

【0071】

本発明のスパンデックスを含む衣類品（例えば、個人衣服、水着、運動着、薄手靴下（ストッキング）、靴下、ドレス、スーツ、上着など）および/または使い捨て個人ケア製品（例えば、乳幼児用おむつ、女性用日用品（生理用品）、成人用失禁衣類、保護マスク、医療衣服、工業用衣服など）は、本発明のスパンデックスによって製造できる。

【0072】

本発明のスパンデックスは、1種または2種以上の天然および／または合成繊維および／または糸、例えばナイロン、ポリエステル、レーヨン、アクリル、アセテート、ラステックス、ウール、麻、ジュート、綿、リンネルなどと共に、衣料品、個人ケア製品または他の繊維製品に使用できる。本発明のスパンデックスは、繊維製品および／または糸と共に使用できる。

【0073】

繊維の設計および構造、製織、ヒートセットおよび染色ならびに縞糸ストレッチ、縦糸ストレッチおよび2方向ストレッチ織布の仕上げを含む、ストレッチ織り繊維製品の製造方法は既知である。コアスパンヤーンは、弾性ストランド（例えば、スパンデックス）が、張力を受け、数倍、緩和長さに伸びた状態で、弾性ストランドの芯のまわりに「硬質」繊維（すなわち、従来の延伸配向非弾性繊維、フィラメントまたはストランド）のシースを紡糸することにより製造される混合糸である。弾性芯の張力および収縮の解放により、伸縮性混合糸を得る。カバーリング、エアジェットエンタグリング、ブレイティングなどによって、弾性ストランドを硬質繊維と組み合わせる伸縮性混合糸を製造する他の方法も既知である。しかしながら、そのような混合糸で製造された伸縮性織物繊維は、一般に、繊維製品が織られた織機の長さおよび幅よりかなり小さい寸法を有する。

【0074】

スパンデックスを含む繊維製品または衣類は、それらの寸法を安定化するために張力下でヒートセットされる。ヒートセットは、伸ばした形態で、スパンデックスを「固定」する。ヒートセットは、リデニーリング（re-deniering）として知られており、より高いデニールのスパンデックスを、より低いデニールへ、引き延ばしまたは広げ、次いで、スパンデックスをより小さいデニールで安定化させるのに十分な時間、十分な温度に加熱する。ヒートセットは、分子レベルでスパンデックスを永続的に変化させ、伸びたスパンデックスの回復張力は、ほとんど緩和され、スパンデックスは新しいより小さいデニールで安定になる。本発明において、ヒートセットに十分な温度は、多くの商業的製造方法で一般に使用される185～195よりむしろ約130～175であってよい。最適温度およびヒートセット時間は、使用される特有のスパンデックス形成物質に依存し、当業者によって容易に決定できる。

【0075】

本発明に従って製造された繊維は、本発明のスパンデックスおよび少なくとも1種の対糸（companion fiber）を含む。対糸は、1種または2種以上の合成および／または天然の繊維および／または糸を含む。合成および天然の繊維および／または糸としては、ナイロン、ポリエステル、レーヨン、アクリル、アセテート、ラステックス、ウール、麻、ラミー、ジュート、綿、リンネルなどが挙げられる。合成および／または天然の繊維および／または糸を、ラッピング、カバーリング、コアスピニング、エアジェットインターミングリング、エアジェットエンタグリング、ブレイティングなどの操作によって組み込むことができる。

【0076】

本発明の1態様において、繊維製品または混合糸は、本発明のスパンデックスおよび綿を含んでなる。他の態様において、繊維製品または混合糸は本発明のスパンデックスおよびウールを含んでなる。他の態様において、繊維製品または混合糸は、本発明のスパンデックスおよび合成繊維を含んでなる。

【0077】

当業者に既知のスパンデックスポリマーの製造方法のいずれも、本発明のポリウレタン／ウレアエラストマーおよびスパンデックス繊維を製造するために使用してよい。このような方法は、例えばU.S.特許3,384,623、U.S.特許3,483,167およびU.S.特許5,340,902に開示され、これら特許の内容はここに組み込まれる。

【0078】

本発明および本発明の好みの態様は以下のとおりである：

10

20

30

40

50

1. A) (1) 化学量論過剰の少なくとも 1 種のジイソシアネートと、
 (2) (i) (a) 少なくとも 1 5 0 0 D a の分子量を有し、 0 . 0 3 meq/g またはそれ
 以下の平均不飽和度を有する少なくとも 1 種のポリオキシプロピレンジオール約 2 5 当量
 % ~ 約 7 5 当量 % 、および

(b) 約 6 0 0 D a ~ 約 6 0 0 0 D a の分子量を有する少なくとも 1 種のポリテトラメチ
 レンエーテルグリコール約 2 5 当量 % ~ 約 7 5 当量 %

を含んでなるジオール成分、ならびに

(i i) 任意の、イソシアネート基と反応性である少なくとも 1 つの官能基を有する 1 種
 またはそれ以上の他の物質を、 (i) および (i i) の当量 % の合計が 1 0 0 当量 % にな
 るように、含んでなるイソシアネート反応性成分との反応生成物である、

約 2 . 2 5 % ~ 約 4 % の遊離イソシアネート基含量を有するイソシアネート末端プレポリ
 マーを、

B) (1) 少なくとも 1 種の非対称脂肪族および / または脂環式ジアミン (B) の合計当
 量に基づいて) 2 5 ~ 約 7 5 当量 % 、および

(2) 少なくとも 1 種の直鎖ジアミン
 を含んでなるジアミン連鎖延長剤と、

C) 溶媒の存在下で、

溶液反応させることによって製造されるセグメント化ポリウレタン / ウレア。

2. ジアミン連鎖延長剤の約 3 0 当量 % ~ 約 7 0 当量 % が非対称脂肪族および / または
 脂環式ジアミンである前項 1 に記載のポリウレタン / ウレア。

3. ジアミン連鎖延長剤の 3 5 当量 % ~ 6 5 当量 % が非対称脂肪族および / または脂環
 式ジアミンである前項 1 に記載のポリウレタン / ウレア。

4. 直鎖ジアミンがエチレンジアミンである前項 1 に記載のポリウレタン / ウレア。

5. ポリオール成分の約 4 0 当量 % ~ 約 6 5 当量 % が、少なくとも 1 5 0 0 D a の分子
 量および約 0 . 0 3 meq/g 未満の平均不飽和度を有するポリオキシプロピレンジオールで
 ある前項 1 に記載のポリウレタン / ウレア。

6. 約 0 . 0 3 meq/g 未満の平均不飽和度を有するポリオキシプロピレンジオールが、
 約 2 0 0 0 ~ 約 8 0 0 0 D a の数平均分子量を有する前項 1 に記載のポリウレタン / ウレ
 ア。

7. 少なくとも 1 5 0 0 D a の分子量を有するポリオキシプロピレンジオールが、 0 .
 0 2 meq/g 未満の平均不飽和度を有する前項 1 に記載のポリウレタン / ウレア。

8. ジイソシアネートが、ジフェニルメタンジイソシアネートである前項 1 に記載のポ
 リウレタン / ウレア。

9. 前項 1 のポリウレタン / ウレアから紡糸されたスパンデックス繊維。

10. A) (1) 化学量論過剰のジイソシアネートと、

(2) (i) (a) 1 5 0 0 D a を超える分子量を有し、 0 . 0 3 meq/g 未満の平均不飽
 和度を有する少なくとも 1 種のポリオキシプロピレンジオール約 2 5 当量 % ~ 約 7 5 当量
 % 、および

(b) 少なくとも 約 6 0 0 D a の分子量を有する少なくとも 1 種のポリテトラメチレン
 エーテルグリコール約 2 5 当量 % ~ 約 7 5 当量 %

を含んでなるジオール成分、ならびに

(i i) 任意の、イソシアネート基と反応性である少なくとも 1 つの官能基を有する 1 種
 またはそれ以上の他の物質を、 (i) および (i i) の当量 % の合計が 1 0 0 当量 % にな
 るように、含んでなるイソシアネート反応性成分との

反応生成物であり、約 2 . 2 5 ~ 約 4 % の遊離イソシアネート基含量を有するイソシアネ
 ート末端プレポリマーと、

B) (1) 非対称脂肪族および / または脂環式ジアミン (B) の合計当量に基づいて) 2
 5 ~ 約 7 5 当量 % 、および

(2) 少なくとも 1 種の直鎖ジアミン
 を含んでなるジアミン連鎖延長剤との

10

20

30

40

50

C) 溶媒

中での反応生成物であるポリウレタン / ウレアを紡糸することを含んでなるスパンデックス繊維の製造方法。

11. ジイソシアネートがジフェニルメタンジイソシアネートである前項 10 に記載の方法。

12. 直鎖ジアミンがエチレンジアミンである前項 10 に記載の方法。

13. ジアミン連鎖延長剤の 30 ~ 70 当量 % が非対称脂肪族および / または脂環式ジアミンである前項 10 に記載の方法。

14. ジアミン連鎖延長剤の 35 ~ 65 当量 % が非対称脂肪族および / または脂環式ジアミンである前項 10 に記載の方法。 10

15. 溶媒がジメチルアセトアミドである前項 10 に記載の方法。

【0079】

本発明を一般的に開示してきたが、本発明の単なる例示であって、特記しないかぎり、本発明を限定するものではない実施例を参照することによってさらに理解できるであろう。

【実施例】

【0080】

試験手順

伸びおよび弾性試験：試験すべき試料物質を、はさみまたは 12 インチゲージの裁ちばさみによって約 12 インチに裁断した直後に、10 ニュートン (N) フルスケール範囲の荷重セルを備えた Instron Model 4502 定速延展装置を用いて試験した。試験より前に、試験物質が伸びないように注意した。特定のサイクルで、0 ~ 300 % の伸び限度内で、35 インチ / 分の一定の伸び速度で試料を循環させた。荷重 (L P : Load Power) は、特定 % 伸びでの繊維への応力である。1 サイクル後、繊維を、伸びを測定するために伸ばした。 20

【0081】

引っ張り試験：試験すべき物質の引っ張り強度を、直径 1 / 2 インチの回転シャフトおよび垂直取り付けスプリングゲージまたはデジタルフォースゲージ (オンスまたはポンドで力を記録する) を有する Globe Force Gauge Stand によって測定した。スケールは、Force Gauge Stand のシャフトから約 4 インチに置かれた滑車を有していた。

【0082】

試験すべき試料物質を、スケールの滑車または滑車と同等物にかけて輪にした。次いで、Force Gauge のシャフトを回転させた。シャフトが回転すると、試料の自由末端が絡まるまで、試料はシャフトのまわりに巻き付き、試料それ自体が回転し始めた。次いで、荷重のピークをポンド単位で記録した。強力は、ポンド力値をグラムに変換して、繊維の初期デニールの 2 倍で割ることによって計算した。 30

【0083】

イソシアネート基含量 (% NCO) : 実施例において、キャップトグリコールのイソシアネート基含量は、次の式から計算した :

【数1】

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

式中、「FW」は式量であり、「MW」は分子量であり、「C.R.」は、キャッピング比 (ジイソシアネート対ポリマーグリコールとのモル比) であり、「グリコール」は、ポリマーグリコールであり、「NCO」は、イソシアネート基であり、その式量は 42.02 である。紡糸の連続性を向上させるために、本発明のスパンデックスを製造するために使用されるキャップトグリコール中の NCO 基含量は、約 2.25 ~ 4.00 % であることが好みしい。

【0084】

ヒートセット効率 : ヒートセット効率を測定するために、スパンデックス試料を、4 インチのフレームに取り付け、1.5 倍に伸ばした (50 %)。(試料と共に) フレームを、 50

試験温度に予備加熱したオープンに、2分間水平に置いた。(纖維と共に)フレームを、オープンから取り出し、次いで室温に冷却した。フレームに取り付けたままの試料を、30分間、沸騰水に浸した。次いで、フレームおよび纖維を、浴から取り出し、乾燥させた。纖維試料の長さを測定し、ヒートセット効率(HSE)を、以下の式から計算した：

【数2】

$$\text{ヒートセット効率}(\%) = 100 \times (\text{ヒートセット長さ} - \text{初期長さ}) / (\text{伸ばした長さ} - \text{初期長さ})$$

【0085】

実施例において使用した物質は次のとおりである：

ポリオールA：分子量2000Daおよび不飽和度約0.005meq/gを有するポリオキシプロピレンジオール 10

ポリオールB：数平均分子量2000を有するポリテトラメチレンエーテルグリコールMDI：4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

ZNO：オクタン酸亜鉛(BorcherからOcta-Soligen Zn 22として市販)

DMAc：ジメチルアセトアミド

EDA：エチレンジアミン

IPDA：イソホロンジアミン

DEA：ジエチルアミン

【0086】

実施例1

1Lの反応フラスコに、脱水ポリオールA 254gおよび脱水ポリオールB 254gを、表1に示す量で添加した。55で、MDI 132.7gを添加し、反応を76で2時間15分間行い、イソシアネート末端プレポリマーおよび未反応ジイソシアネートの混合物を形成した。この混合物に、DMAc 264gを添加し、反応混合物が均一になるまで攪拌した。

1時間後、DMAcに溶解され、表1に示される量で存在するエチレンジアミン、イソホロンジアミンおよびジエチルアミンからなる連鎖延長剤成分を、反応混合物に添加した。ガス抑制(吸収)剤、酸化防止剤、熱安定剤、アニオン分散剤、ウルトラマリンブルー、二酸化チタンおよびブロック防止剤を含有する添加剤スラリーを、全体的にプレポリマーおよび連鎖延長剤溶液によく混合した。減圧下で1時間の混合後、得られたスパンデックス溶液を、1クオート瓶に移した。スパンデックス纖維溶液を標準乾式紡糸工程で纖維に紡糸した。これらの纖維の特性を、表1に示す。

【0087】

比較例2～4

比較例2～4で使用した手順は、実施例1で用いた手順と同じであった。表1は、使用した物質の相対量および製造した纖維の特性を示す。

【0088】

比較例5

プレポリマーの73kg単一バッチを、表1で示す量で、MDI、ポリオールAおよびポリオールBから、オートクレーブ反応器内で調製した。プレポリマーをDMAcで希釈し、連続機械的重合器中で、表1に示す組成および特性を有する溶液を得るために、DMAc/アミン流と反応させた。当量に基づいて、NCO基に対して2%過剰のアミン基が存在した。次いで、溶液を、乾式紡糸して、40デニール纖維を形成した。これらの纖維の特性を表1に示す。

【0089】

比較例6

ポリオールA 1495gおよびポリオールB 996.5gのブレンドを減圧下120で1時間脱水した。室温に冷却した後、ZNO 50ppmを混合した。MDI 531.9gを55で添加した。反応混合物を、プレポリマーのNCO含量が2.39%になるまで80で90分間加熱した。

10

20

30

40

50

60 で、DMAc 1296.4 g を、プレポリマーに添加し、混合物を 25 に冷却した。プレポリマーおよび DMAc の均一混合物は、NCO 含量 1.62% を有していた。EDA 18.48 g、IPDA 9.52 g、DEA 1.36 g および DMAc 2474 g を、希釈プレポリマー 1804 g に、急速に混合しながら、添加した。1 時間の混合後、得られた溶液は、55.0 Pa·s の粘度を有していた。希釈したプレポリマーをさらに 69.0 g 添加し、30 分間混合した。この時点で、溶液は 89 Pa·s の粘度を有していた。さらに、希釈プレポリマー 39.2 g を添加し、30 分間混合した。これによって、102 Pa·s の粘度および約 30% の固形分を有する最終溶液を得た。

【0090】

ステアリン酸マグネシウム 0.3 重量%、CyanoxTM 1790 酸化防止剤 (Cyanamid から市販) 2.0 重量%、TinuvinTM 622 安定剤 (Ciba-Geigy から市販) 0.5 重量% およびポリエーテルシロキサン SilwetTM L7607 (Union Carbide Corp., (USA) の製品) を粘性ポリマー溶液に添加した (ポリウレタン固形分に基づく量)。次いで、溶液を乾式紡糸して 40 デニール纖維を形成した。これらの纖維の特性を表 1 に示す。

【0091】

表 1 から分かるように、本発明の範囲内にある組成物のみが、要求されたヒートセット効率並びに良好な強力、伸び、モジュラス、弾性および耐薬品性を有していた。

比較例 2 において、ポリオール成分中の低不飽和ポリオキシプロピレンジオールの割合の増加およびキャッピング比の減少により、非対称ジアミンの量は実施例 1 と非常に近いにもかかわらず、HSE が大きく上昇した。しかしながら、比較例 2 の組成物から製造された纖維が非常に低いモジュラスおよび劣った紡糸特性を有することから、比較例 2 の組成物は実用的でない。

【0092】

比較例 3 において、ポリオール組成物は、実施例 1 と同じである。キャッピング比およびプレポリマー NCO 含量は、実施例 1 とほとんど同じである。しかしながら、非対称ジアミン (IPDA) の量は、実施例 1 で使用した量よりかなり多い。この組成物から製造した纖維は、良好な伸びを示すが、許容できない低いモジュラスおよび劣った紡糸連続性を有していた。

比較例 4 において、ポリオール組成物は、やはり実施例 1 と同じであるが、NCO 含量は、実施例 1 より高く、本発明の範囲外である。高い NCO 含量を有するプレポリマーに基づくポリウレタン / ウレアは、十分なヒートセット効率を有するためには、より多量の非対称ジアミンを要する。比較例 4 において、直鎖ジアミンが使用されず、ジアミン成分は、非対称 IPDA のみに基づく。得られた纖維は、150 で高いヒートセット効率を有する。それは、かなり良好に紡糸されるが、低い強力および伸びを有していた。さらに、この組成物に基づいて調製された纖維は、かなり粘着性であり、纖維の洗浄、漂白および染色作業で接触する化学物質に対して十分な耐性を有していなかった。

【0093】

比較例 5 において、ポリオール成分中の低不飽和ポリオキシプロピレンジオールの割合は、40 当量% であった。プレポリマーキャッピング比は 1.65 であり、NCO 含量は 2.26% であった。低いキャッピング比によって、得られたスパンデックスは優れた伸びおよび強力を有していた。しかしながら、比較例 5 で使用される非対称ジアミン連鎖延長剤の低い割合の故に、纖維は、十分なヒートセット効率を有していなかった。

【0094】

対照的に、比較例 6 の纖維は、比較例 5 と比較して、向上した HSE を示した。より高い HSE は、比較例 6 のわずかに高いキャッピング比およびプレポリマーの NCO 含量を考えると、特に驚くべきことである。比較例 6 において、非対称ジアミンは、比較例 5 と同じ量を使用したが、かなり高い割合の低不飽和ポリオキシプロピレンジオールが、ポリオール成分において使用された。

【0095】

【表1-1】

例	1	2*	3*	4*	5*	6*
ポリオール A (eq. %)	50	65	50	50	40	60
ポリオール B (eq. %)	50	35	50	50	60	40
NCO:OH	2.09	1.575	2.05	2.4	1.65	1.70
プレポリマー (% NCO)	3.63	2.01	3.51	4.52	2.26	2.43
ZNO, ppm	25	45	25	25	50	50
EDA (eq. %)	39.0	37.5	0	0	80.5	82.5
IPDA (eq. %)	58.5	60	97.5	97.5	15	15
DEA (eq. %)	2.5	2.5	2.5	2.5	4.5	2.5
紡糸速度 (フィート/分)	2850	2850	2850	2850	2624	2624
繊維特性						
デニール	30	40	30	30	40	40
強力 (g/デニール)	1.10	--	0.91	0.76	1.25	1.38
伸び (%)	468	--	450	347	515	527
1サイクル LP200 ¹ (g/デニール)	0.081	--	0.061	0.174	0.15	0.14
1サイクル LP250 ² (g/デニール)	0.122	--	0.087	0.28	--	--
1サイクル LP300 ³ (g/デニール)	0.194	--	0.129	0.45	0.26	0.23
2サイクル LP200 ⁴ (g/デニール)	0.046	--	0.034	0.58	--	--

【0096】

【表1-2】

例	1	2*	3*	4*	5*	6*
2サイクル LP250 ⁵ (gm/デニール)	0.072	--	0.052	0.106	--	--
HSE、150°Cで%	--	72	--	85	--	--
HSE 170°Cで%, %	70	90	--	--	51	58
紡糸特性	良好	乏しい	乏しい	良好	--	--
注	良好なHSE; 非粘着性; 良好な耐薬品性; 良好なモジュラス; 良好な伸び	非常に低いモジュラス	低いモジュラス; 粘性; 劣った耐薬品性	粘着性; 劣った耐薬品性	低いHSE	低いHSE

【0097】

* 比較例

10

20

30

40

50

eq. % = 当量パーセント

- ¹ 1 サイクル後の 200 % 伸びでの荷重
- ² 1 サイクル後の 250 % 伸びでの荷重
- ³ 1 サイクル後の 300 % 伸びでの荷重
- ⁴ 2 サイクル後の 200 % 伸びでの荷重
- ⁵ 2 サイクル後の 250 % 伸びでの荷重

【 0 0 9 8 】

これらの実施例で使用された紡糸速度は、多くの他の特許で示されるものよりかなり高い。結果として、ここでのヒートセットの結果を、他の特許で挙げられたものと直接比較することはできない。高い紡糸速度を考慮すると、ヒートセットの結果は、かなり良好であると考えられる。 10

【 0 0 9 9 】

本発明で使用されるNCO含量範囲は、約2.25～4 %である。NCO含量は、連鎖延長剤の混合物中の非対称ジアミンの割合が上昇するにつれて上昇する。NCO含量があまりに低い場合、荷重は極めて低くなり、ポリウレタン／ウレア溶液を、スパンデックスに紡糸することが困難になる。NCO含量があまりにも高い場合、スパンデックスの伸びおよびヒートセット効率が低く、荷重が許容できないほど高くなる。高いNCO含量において、連鎖延長剤混合物中の多量の非対称ジアミンが、適したヒートセット効率を有する繊維を得るために必要とされる。しかしながら、過剰量の非対称ジアミンが、繊維の製造およびセット工程の間に接触するアルコール、染料、漂白剤および他の化学物質に対する繊維の耐薬品性を低下させる。上記の実施例からわかるように、本発明の範囲の組成物のみが、良好な強力、伸び、モジュラス、弾性および耐薬品性と共に、所望の低温でのヒートセット効率を提供できる。 20

【 0 1 0 0 】

本発明を例示するために前記に詳しく説明したが、特許請求の範囲によって限定される以外は、本発明の意図および範囲を逸脱せずに当業者によってそれらに変更を加えうる理解されるものとする。

フロントページの続き

(74)代理人 100062144
弁理士 青山 葵

(74)代理人 100083356
弁理士 柴田 康夫

(74)代理人 100104592
弁理士 森住 憲一

(72)発明者 ブルース・ディ・ローリー
アメリカ合衆国 15108 - 4619 ペンシルベニア州ムーン・タウンシップ、ランディング・レイン 8306 番

(72)発明者 ロバート・エフ・レベッロ
アメリカ合衆国 28056 ノースカロライナ州ガストニア、プランテーション・トレイル 1567 番

(72)発明者 ロジャー・デール・レイン
アメリカ合衆国 35404 アラバマ州タスカルーサ、リッジウッド・ロード 4421 番

(72)発明者 ダブリュー・ブレント・スミス
アメリカ合衆国 35406 アラバマ州タスカルーサ、リン・オーカス・ストリート 952 番

F ターム(参考) 4J034 BA08 CA13 CA15 DB04 DG04 DG06 DG14 HA01 HA07 HC12
HC64 HC67 HC71 JA42 RA09
4L035 BB02 EE01 MH02 MH09