(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2005-113365
(P2005-113365A)
(43)公開日　平成17年4月28日(2005.4.28)

(51)Int.Cl.[7]		F I			テーマコード（参考）
D21F	7/08	D21F	7/08	Z	4L036
D02G	3/04	D02G	3/04		4L048
D02G	3/32	D02G	3/32		4L055
D03D	1/00	D03D	1/00	Z	
D03D	15/08	D03D	15/08		

審査請求 未請求　請求項の数 13　ＯＬ　（全 12 頁）

(21)出願番号　特願2004-294255 (P2004-294255)
(22)出願日　平成16年10月6日 (2004.10.6)
(31)優先権主張番号　10346246.5
(32)優先日　平成15年10月6日 (2003.10.6)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(71)出願人　501334855
ドーラスタン　ファイバーズ　アンド　モノファル　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクテル　ハフツング
ドイツ連邦共和国　ドルマーゲン（番地なし）
(74)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人　100094798
弁理士　山崎　利臣
(74)代理人　100099483
弁理士　久野　琢也
(74)代理人　100114890
弁理士　アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

最終頁に続く

(54)【発明の名称】抄紙機用フェルトのための混撚糸及びその製造方法

(57)【要約】
【課題】改善された弾性、より高い圧縮性及び改善された吸水能を有する抄紙用具又はテキスタイルとしての使用のためのベースファブリックを提供することである。
【解決手段】特に抄紙機用抄紙用具としての又は他の工業プロセス用テキスタイルとしての使用のためのベースファブリックにおいて、ポリアミド及び熱可塑性ポリウレタンから製造されるフィラメントの少なくとも１種の組合せ糸を含む。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
特に抄紙機用抄紙用具としての又は他の工業プロセス用テキスタイルとしての使用のためのベースファブリックにおいて、ポリアミド及び熱可塑性ポリウレタンから製造されるフィラメントの少なくとも１種の組合せ糸を含むことを特徴とするベースファブリック。
【請求項２】
ポリアミドが、ポリアミド４，６、ポリアミド６、ポリアミド６，６、ポリアミド６，１２、ポリアミド６，１０、ポリアミド１１、ポリアミド１２、上記ポリアミドのコポリアミド又はこれらのポリアミドの選択される混合物の範囲から選択されることを特徴とする請求項１に記載のベースファブリック。
【請求項３】
組合せ糸が、平滑な（無撚の）ポリアミド及び熱可塑性ポリウレタンのフィラメントから作製されていることを特徴とする請求項１又は２に記載のベースファブリック。
【請求項４】
組合せ糸が、ポリアミド又は熱可塑性ポリウレタンのフィラメントの少なくとも１種の加撚のフィラメント成分から製造されていることを特徴とする請求項１又は２に記載のベースファブリック。
【請求項５】
組合せ糸が、１～１００００のポリアミドモノフィラメント及び２０～１の熱可塑性ポリウレタンモノフィラメントの組合せを含むことを特徴とする請求項１から４までの何れか一項に記載のベースファブリック。
【請求項６】
組合せ糸が、１～２０のポリアミドモノフィラメント及び２０～１の熱可塑性ポリウレタンモノフィラメントの組合せを含むことを特徴とする請求項５に記載のベースファブリック。
【請求項７】
組合せ糸中のモノフィラメントが、０．０５～２ｍｍの桁の直径を有することを特徴とする請求項１から６までの何れか一項に記載のベースファブリック。
【請求項８】
ポリアミド及び熱可塑性ポリウレタンから製造されるフィラメントから組合せ糸を製造する方法において、ポリアミド及び熱可塑性ポリウレタンのモノフィラメントを撚糸機に５～５０ｍ／分の速度で供給し、かつ次いでそれらを共にＴＰＵモノフィラメントの少なくとも０．１ｃＮ／テックス、好ましくは０．２～４ｃＮ／テックス、特に好ましくは０．３～０．８ｃＮ／テックスの張力で加撚することを特徴とする方法。
【請求項９】
ポリアミドモノフィラメントを、ポリアミド４，６、ポリアミド６、ポリアミド６，６、ポリアミド６，１２、ポリアミド６，１０、ポリアミド１１及びポリアミド１２若しくはこれらのポリアミドの選択される混合物又はコポリアミドを基礎として製造することを特徴とする請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
ＴＰＵモノフィラメントを撚糸機に運搬装置の所定の運搬張力で運搬し、かつ次いでポリアミドフィラメントと共に加撚することを特徴とする請求項８又は９に記載の方法。
【請求項１１】
ＴＰＵモノフィラメントの所定の供給張力を、付加的なＴＰＵ運搬装置の支援によって生成し、その際ＴＰＵ運搬装置がＰＡモノフィラメント運搬装置よりも低い運搬速度を有することを特徴とする請求項８から１０までの何れか一項に記載の方法。
【請求項１２】
ＴＰＵモノフィラメントの所定の運搬張力を、張力制御して、ＴＰＵボビンからのフィラメントのローラ引取によって生成することを特徴とする請求項８から１１までの何れか一項に記載の方法。

【請求項１３】
ＴＰＵモノフィラメントの所定の運搬張力を、ＴＰＵモノフィラメントと一緒のポリアミドフィラメントの、撚糸機用運搬ボビンとして機能するボビン上への共通の並行の巻取によって生成することを特徴とする請求項８から１１までの何れか一項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、抄紙機用フェルト、特に改善された特性、特にフェルトの耐用期間の最初から最後まで紙製造の間にフェルトの厚さ方向における改善された弾性、より高い圧縮性及び改善された吸水能を有するプレスフェルト用の新規の（ベース）ファブリックに関する。
【背景技術】
【０００２】
紙、板紙、パルプ、又は類似製品の製造のために使用される機械類において、繊維スラリーは部分的に、２つのプレスロール間、又は“シュー”プレスにおいて、押付ロールとプレスシューとの間の何れかにおいて圧搾されることにより脱水される。経済的理由のために、一般的に大量の水を繊維スラリーからこのプレス部内で取り除くことが望ましい。ここ数十年に、集中的な研究が、抄紙機のプレス部内における脱水に好適な全く新型のフェルト又はファブリックの開発という結果をもたらした。これらの新たな抄紙機用ファブリックの支援によって、脱水効率のための厳しさを増す要求を満たすことが可能となった。
【０００３】
また同時に、新たな抄紙機用ファブリックの導入以降に速度の大幅な増加をもたらす材料の研究は熾烈であるので、機械の運転速度の大幅な増大も達成できることがわかる。他の特性、例えば運転動作、耐振動性及び耐摩耗性もまた高めるべきであった。
【０００４】
熱可塑性ポリマーのモノフィラメントの製造方法は、一般的に先行技術（プラスチック技術の取扱説明書２　ハウザー出版　ミュンヘン　１９８６年（Ｈａｎｄｂｕｃｈ　ｄｅｒ　Ｋｕｎｓｔｓｔｏｆｆｔｅｃｈｎｉｋ　ＩＩ，Ｃ．Ｈａｕｓｅｒ－Ｖｅｒｌａｇ，Ｍｕｎｉｃｈ　１９８６）２９５～３１９頁参照）から周知である。
【０００５】
紙及び板紙製造の教科書　ＶＥＢ専門書出版　１９８７年（Ｌｅｈｒｂｕｃｈ　ｄｅｒ　Ｐａｐｉｅｒ－ｕｎｄ　ｋａｒｔｏｎｅｒｚｅｕｇｕｎｇ，ＶＥＢ－Ｆａｃｈｂｕｃｈｖｅｒｌａｇ　１９８７）１９０頁以降参照）は、現代の抄紙機内における紙製造についての、例えばシート形成（形成部）、機械的脱水（プレス部）及び熱的脱水（乾燥部）について、さらに平滑化（圧延）及び巻取についての情報を含む。シート形成部用のファブリックは、主としてポリエステルモノフィラメントからなる。耐摩耗性を増大させるために、ポリアミドモノフィラメントを基礎とするモノフィラメントをポリエステルフィラメントと共に抄紙機の幅方向における交互の糸（ａｌｔｅｒｎａｔｉｎｇ　ｔｈｒｅａｄ）として使用する。
【０００６】
プレス部のプレスフェルトは、不織布と一緒にニードルパンチされた１つ以上のベースファブリックからなる。これらのプレスフェルトは、実質的に専らポリアミド繊維及びポリアミドモノフィラメントから、主に純ポリアミド６又はさらにポリアミド６，６フィラメントから製造される。
【０００７】
ポリアミド６モノフィラメントを基礎とする市販のプレスフェルトは、場合によりまた他の材料、例えばポリプロピレン／ポリエステル又は羊毛から製造されるフェルトと比べてそれらの良好な耐摩耗性、高い圧縮性及びプレスニップ通過後の良好な回復特性のために大きな利点を提供する。

【０００８】
抄紙機の最終部において使用される乾燥部用のファブリックは従来、例えばＳｔａｂａｘｏｌ（Ｒ）（Ｒｈｅｉｎｃｈｅｍｉｅ　Ｍａｎｎｈｅｉｍ社製の市販製品）のような安定剤によって加水分解に対して安定化されたポリエステルモノフィラメントからなる。
【０００９】
特に、以下のプレスフェルトの型は一般的に先行技術から周知である。
【００１０】
特許明細書ＵＳ－Ａ－４３２３６２２号は、例えば製紙機又はセルロース製造機内における使用のための、フェルトの弾性特性が分子熱可塑性エラストマーを導入することによって達成される高弾性の脱水フェルトを開示している。選択的に、ここでは高分子の分岐鎖状のウレタンを基礎とするエラストマー材料を所望の弾性を達成するために導入してもよい。しかしながら、この構造においては、弾性を縦方向に適応させ、かつ該エラストマー材料を少なくともその元の長さの２倍まで伸張させることができ、かつ一度負荷をファブリックから除けば最後に急速に実質的にその元の長さまで回復させることができることを意図している。
【００１１】
ＵＳ－Ａ－４３２３６２２号による先行技術の欠点は、しかしながら深刻である。抄紙機内における材料の大きな伸張は、縦方向におけるファブリックの及びさらには紙の不所望な伸張をそれらの幅方向における短縮を伴って引き起こすこともある。そのようなファブリックの大きな寸法の変化は通常、フェルト及び紙シートの折り皺をもたらし、その際紙シートの損傷をも惹起する。縦方向（ＭＤ）という用語は、ここでは製紙機内におけるフェルトの運行に対して平行な方向を意味することに取られる。
【００１２】
特許明細書ＵＳ－Ａ－４５３３５９４号は、メッシュ層が縦方向の糸と幅方向の糸とを組合せて交互に形成されるファブリックである抄紙機用フェルトを開示している。交差し配向された糸は、ここではポリウレタン被覆を有するナイロン、ポリエステル又はポリアクリロニトリルを基礎とするマルチフィラメント糸である。前記特許明細書の課題は、メッシュファブリックが改善された弾力性を示すバット・オン・メッシュ型の抄紙機用フェルトを提供することである。類似のファブリックは特許明細書ＵＳ－Ａ－４７３１２８１号に開示され、そこではファブリックは完全に被包されたモノフィラメント糸から得られる。その糸は、非粘着特性をファブリックに与えるために製織に先立って被覆される。被覆を調節して縦方向の糸の細さが幅方向の糸の細さと異なるようにしてもよい。
【００１３】
ＵＳ－Ａ－４５３３５９４号による上記先行技術の欠点もまた深刻である。モノフィラメント上の被覆は別の型のポリマーからなり、かつ物理的に芯のフィラメントの周りに結合しているにすぎない。被覆は極めて弱く化学的に結合されているにすぎない。これは、該被覆が芯のフィラメント上で変形又は移動し、結果的に元の所望の特性が低下することを意味している。抄紙機用フェルトの製造の間のニードリング・プロセスは概してこの型の被覆については極めて激しいものであり、その際同様に元の所望の特性は保持されないという結果をもたらす。これらの欠点に加え、芯の糸上の被覆は糸の断面の一部分にすぎない。実際の弾性変形は従って鞘の小部分でのみ起き、その際より低い弾性効果をもたらす。この型の糸を基礎とするファブリックの伸張／回復の特性は、このようにほとんど専ら芯の材料の特性に依存している。
【００１４】
特許明細書ＵＳ－Ａ－５３６０５１８号は、抄紙機のプレス部に使用されることがある被覆糸を有する別のプレスファブリックを開示している。それは、薄い紙接触表面及び十分な下層を有する多層構造をなす。織糸の２つ以上の層のうち１つは、複数の耐力のストランドを有する多成分の糸を含む。該多成分の糸は、細いポリアミドフィラメントから構成されるマルチフィラメント糸又はマルチストランド糸であってもよい。それらはまた、ポリウレタン被覆のモノフィラメント糸であってよく、かつ圧縮可能で、弾力のある構造

を有するプレスファブリックを提供する。押出型のマルチフィラメント糸又はマルチストランド糸も同様にポリウレタン被覆されていてもよい。この先行技術の欠点は、ＵＳ－Ａ－４５３３５９４号から周知のファブリックの欠点に匹敵する。マルチフィラメント糸との強い被覆結合を達成することはより容易に実行可能である。しかしながら、そのような糸は上記モノフィラメント被覆のモノフィラメントの芯の糸と同じような限定を被る。プレスニップにおいてたびたび繰り返される（数百万回のプレス操作という桁の）加圧段階の間、被覆は芯の糸上で切り離されるか又は曲げられ、元の所望の効果は低下する。

【００１５】

特許明細書ＵＳ－Ａ－５１９４１２１号中において、高い弾性、回復性及び耐久性を有するフェルトをフェルトの繊維層に弾性成分を用いて製造することが試みられた。しかしながら、ポリウレタンは繊維とベースファブリックとを結びつけることが意図されるニードリング・プロセスのための使用できないものとして開示されている。代替の解決法として、代わりにハードセグメント及びソフトセグメントを有するポリアミドブロックコポリマーを使用することが提案されている。

【００１６】

多様な試みが、ポリアミド及び熱可塑性ポリウレタンの特性を押出プロセスの間にこれらのポリマーを混合することによって改善するためになされている。公開特許出願ＤＥ－１９８２９９２８Ａ２号は、ポリアミド及び熱可塑性ポリウレタンの混合物を含むフィラメント材料の製造方法を開示している。しかしながら、２種のポリマーの沸点の大きな相違が、特に加工の問題をもたらす。得られるモノフィラメントは強度において従来のポリアミドよりも小さい。さらに、わずかな断面の弾性の増加が見られるにすぎない。押出機内における滞留時間が極端に長ければ、熱可塑性ポリウレタンの熱分解性は押出の間極めて不利になることもある。

【００１７】

特許明細書ＵＳ－Ａ－６５１４３８６号は、長期に亘る持続時間において非常に優れた弾性を示すことが示唆され、かつベースファブリック及びニードル不織層と一緒に、幅方向において配向された伸長隆起部を有する別個のフィルム層とからなる抄紙機用フェルトを開示している。そのようなフィルムをベースファブリック又はフェルトの種々の層の間に提供してもよい。該抄紙機用フェルトは、従って抄紙機の巻取部を円滑に走行することを可能にし、かつ比較的プレスニップ内において繰り返される加圧のために起こることがある疲労に対して耐性がある。

【００１８】

フェルト製造の見地から、弾性層を強いベースファブリック上に成層させることは、皺及び斑が容易に生成されるので極めて危険な操作であることもある。フィルムの端部は、これらの領域が常に不完全な領域であるので連結されねばならない。

【特許文献１】ＵＳ－Ａ－４３２３６２２号
【特許文献２】ＵＳ－Ａ－４５３３５９４号
【特許文献３】ＵＳ－Ａ－４７３１２８１号
【特許文献４】ＵＳ－Ａ－５３６０５１８号
【特許文献５】ＵＳ－Ａ－５１９４１２１号
【特許文献６】ＤＥ－１９８２９９２８Ａ２号
【特許文献７】ＵＳ－Ａ－６５１４３８６号
【非特許文献１】プラスチック技術の取扱説明書２
【非特許文献２】紙及び板紙製造の教科書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１９】

一般的に、ＴＰＵモノフィラメント及び／又はＴＰＵモノフィラメントを基礎とする撚糸をプレスフェルトのベースファブリック中において使用することが考えられるが、当業者はおそらく最初に、熱可塑性ポリウレタンを基礎とするモノフィラメントが高弾性及び

高伸張可能であり、かつさらに高い摩擦係数を示すので重度の加工の問題を予想するであろう。ＴＰＵモノフィラメントは従って比較的大きな直径で、かつ張力を受けて加工されるにすぎない。この方法において製造される糸及びファブリックは、抄紙機工業にとって許容できない欠陥を示すものであろう。抄紙機の縦方向及び幅方向の寸法の安定性及び伸張性は許容されないものであろう。弾性糸は高伸張可能であるので、そのようなファブリックは縦方向における低いモジュラス及び幅方向における大きな収縮を示すものであった。これらの欠点を、部分的にそのようなファブリックを別のポリアミドのファブリック上に成層させることによって克服することができた。しかしながら、問題は依然としてそのような一対のベースファブリックの極めて異なる伸張／回復特性のために残るものであった。ファブリックの端部のうねりは、例えばこれらの対向するベースファブリック間の不適な組合せの一結果である。

【課題を解決するための手段】

【００２０】

本発明の課題は、抄紙機用フェルト用の支持ファブリックの製造の間、ポリアミド及び熱可塑性ポリウレタンフィラメントの組合せ糸、特にポリアミド６及び／又はポリアミド４，６、ポリアミド６，１０、ポリアミド６，１２、ポリアミド１１又はポリアミド１２の１～２０のモノフィラメント並びに熱可塑性ポリウレタンから製造された２０～１のモノフィラメントを有する混撚糸の撚糸を、経方向及び／又は緯方向において、ポリアミドモノフィラメントのみから構成される加撚の又は単独のモノフィラメント糸の代わりに使用することで解決される。

【００２１】

ここで驚くべきことに、ＴＰＵモノフィラメントを、１つ以上のポリアミドモノフィラメント及び／又はポリアミドマルチフィラメントを用いて同時に加工して、特にそれらを先ず加撚してかつ次いで製織して工業的ベースファブリックを生産すれば、先行技術の上記欠点を大きく回避できることが判明した。さらに驚くべきことに、熱可塑性ポリウレタン及びポリアミドモノフィラメントを基礎とするこれらの組合せ糸（混撚糸）を従来の純ポリアミド糸と同じような方法において実質的にベースファブリック又はフェルトに変換できることが判明した。

【００２２】

本発明は特に抄紙機用抄紙用具としての又は他の工業プロセス用テキスタイルとしての使用のためのベースファブリックにおいて、ポリアミド及びＴＰＵモノフィラメントの少なくとも１種の組合せ糸を含むことを特徴とするベースファブリックを提供する。

【００２３】

熱可塑性ポリウレタン（ＴＰＵ／ポリアミド（ＰＡ））組合せ糸は、最初の撚糸のみ（一方向の撚りを有する）又は最初の及び最後の撚糸（異なる方向の撚りを有する撚糸）の何れかからなっていてもよい。ＴＰＵ／ＰＡ組合せ糸を好ましくは抄紙機のプレスフェルトの縦方向及び／又は幅方向において配列させてもよい。

【００２４】

好ましいベースファブリックは、ポリアミドがポリアミド４，６、ポリアミド６、ポリアミド６，６、ポリアミド６，１２、ポリアミド６，１０、ポリアミド１１及びポリアミド１２と一緒に、前記ポリマーのコポリアミド又はこれらのポリアミドの選択混合物の範囲から選択されることを特徴とする。

【００２５】

好ましい態様においては、組合せ糸を直線の、例えばポリアミド及び熱可塑性ポリウレタンの無撚のフィラメントから作製する。

【００２６】

好ましいベースファブリックの変形例においては、組合せ糸を加撚のポリアミドフィラメント及び熱可塑性ポリウレタンフィラメントの少なくとも一部から製造する。

【００２７】

さらに好ましいベースファブリックの態様においては、上記組合せ糸は１～１００００

のポリアミドモノフィラメント及び２０～１の熱可塑性ポリウレタンモノフィラメントの組合せを含む。

【００２８】

極めて特に好ましくは、ベースファブリック用の組合せ糸は、１～２０のポリアミドモノフィラメント及び２０～１の熱可塑性ポリウレタンモノフィラメントの組合せである。

【００２９】

また特に好ましいベースファブリックは、組合せ糸中のモノフィラメント（ポリアミド及び／又はＴＰＵモノフィラメント）が０．０５～２ｍｍの範囲の直径を示すことを特徴とするものである。

【００３０】

１つの特別な上記ベースファブリックの利点は、従来の撚糸機及び織機を含む既存の抄紙機製作技術を使用して簡単に製造することができるということである。

【００３１】

別の利点は、ポリアミドの弾性モジュラスを縦方向において保持し、かつ該弾性モジュラスをファブリックの厚さ方向における熱可塑性ポリウレタンの弾性モジュラスと組合せることができることである。

【００３２】

さらに、本発明にかかるベースファブリックを基礎として製造されるプレスフェルトは、より高い紙の脱水能を有するだけでなく、ＴＰＵ／ポリアミドを基礎とする前記組合せ糸を用いずに製造されるプレスフェルトよりも高レベルの脱水をより迅速に達成し、かつ長時間に亘ってそれらの脱水能を保持することが判明した。さらにまた、上記ベースファブリックを用いて製造されるプレスフェルトを使用すれば、抄紙機の振動をさらに低減できることが判明した。

【００３３】

結果として、より小さいエネルギーが製紙プロセスの最後の乾燥段階のために要求されるにすぎない。選択的に、抄紙機をより高速に、他の点では同様のエネルギー消費で操作できる。

【００３４】

またＴＰＵ／ＰＡポリフィラメント組合せ糸を無撚の状態で製造できる。これは、ＴＰＵ及びポリアミドモノフィラメントを製造後に同時にこのボビン上に巻取ることによって達成される。ＴＰＵフィラメントの製造に好適な熱可塑性ポリウレタンは、両者ポリエステル系又はポリエーテル系を基礎とする、好ましくは７５～９９ショアＡのショア硬さを有する熱可塑性ポリウレタンエラストマーの任意の押出物である。

【００３５】

熱可塑性ポリウレタンエラストマー（ＴＰＵ）は、非常に優れた機械的特性を示し、かつそれを低コストの溶融加工法によって加工できるので工業的に重要である。該機械的特性を、広範に亘って様々な化学合成成分を用いることによって改変させてもよい。ＴＰＵの概要、それらの特性及び応用は、Ｋｕｎｓｔｓｔｏｆｆｅ６８（１９７８）、８１９～８２５頁及びＫａｕｔｓｃｈｕｋ，Ｇｕｍｍｉ，Ｋｕｎｓｔｓｔｏｆｆｅ３５（１９８２）、５６８～５８４頁中に見つけられる。

【００３６】

ＴＰＵは直鎖状のポリオール、通常はポリエステル又はポリエーテルポリオール、有機ジイソシアネート及び短鎖のジオール（連鎖延長剤）から合成される。触媒を付加的に形成反応を早めるために添加してもよい。合成成分のモル比を広範に亘って変えてもよく、その手段により生成物特性を調節することが可能である。ポリオールと連鎖延長剤との１：１～１：１２のモル比が効果的であることがわかり、その際７０ショアＡ～７５ショアＤの範囲内の生成物を生産する。溶融加工可能なポリウレタンエラストマーの合成を、段階式（プレポリマー法）又は単一段階における全成分の同時反応（ワンショット法）の何れかによって行ってもよい。プレポリマー法においては、イソシアネートを含むプレポリマーをポリオール及びジイソシアネートから形成させ、プレポリマーを第２段階で連鎖延

長剤と反応させる。ＴＰＵを連続的に又は不連続的に製造してもよい。最良の周知の工業的製造方法は、ベルト法及び押出機法である。

【００３７】

本発明にかかる有用な溶融加工可能なポリウレタンを、ポリウレタン形成成分である

Ａ）　有機ジイソシアネート、

Ｂ）　５００～５０００の分子量を有する直鎖状の末端ヒドロキシル基を有するポリオール、

Ｃ）　６０～５００の分子量を有するジオール又はジアミン連鎖延長剤、

を反応させることによって得てもよく、その際Ａ）のＮＣＯ基とＢ）及びＣ）のイソシアネート反応基とのモル比は０．９～１．２である。

【００３８】

考えられる有機ジイソシアネートＡ）は、Ｊｕｓｔｕｓ　Ｌｉｅｂｉｇｓ　Ａｎｎａｌｅｎ　ｄｅｒ　Ｃｈｅｍｉｅ，５６２，７５～１３６頁中に開示されているように、例えば脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、複素環式及び芳香族のジイソシアネートである。

【００３９】

例として以下のものを特に記載できる：脂肪族ジイソシアネート、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、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、１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、１－メチル－２，４－シクロヘキサンジイソシアネート及び１－メチル－２，６－シクロヘキサンジイソシアネート並びに相応の異性体混合物、４，４′－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、２，４′－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及び２，２′－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート並びに相応の異性体混合物、芳香族ジイソシアネート、例えば２，４－トリレンジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネート及び２，６－トリレンジイソシアネートの混合物、４，４′－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４′－ジフェニルメタンジイソシアネート及び２，２′－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４′－ジフェニルメタンジイソシアネート及び４，４′－ジフェニルメタンジイソシアネートの混合物、ウレタン修飾された液体４，４′－ジフェニルメタンジイソシアネート及び２，４′－ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４′－ジイソシアナト－１，２－ジフェニルエタン及び１，５－ナフチレンジイソシアネートである。好ましく使用される化合物は、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、４，４′－ジフェニルメタンジイソシアネートの＞９６質量％の含有率を有するジフェニルメタンジイソシアネート異性体混合物並びに特に４，４′－ジフェニルメタンジイソシアネート及び１，５－ナフチレンジイソシアネートである。前記ジイソシアネートを、単独で又は互いの混合物の形態で使用してもよい。またそれらを、ポリイソシアネート、例えばトリフェニルメタン４，４′，４′′－トリイソシアネート又はポリフェニルポリメチレンポリイソシアネートを１５質量％（ジイソシアネート全量に対して計算した）までと一緒に使用してもよい。

【００４０】

５００～５０００の分子量を有する直鎖状の末端ヒドロキシル基を有するポリオールを、成分Ｂ）として使用する。これらの製造方法の結果として、これらはたびたび少量の非直鎖状の化合物を含み、これらを従ってしばしば“実質的に直鎖状のポリオール”として記載する。ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネートジオール又はこれらの混合物が好ましい。

【００４１】

好適なポリエーテルジオールを、アルキレン残基中に２～４の炭素原子を有する１つ以上のアルキレンオキシドと、結合の形態において２つの活性水素原子を含む出発分子とを反応させることによって製造してもよい。例として挙げられるアルキレンオキシドは：エチレンオキシド、１，２－プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン並びに１，２－ブチレンオキシド及び２，３－ブチレンオキシドである。エチレンオキシド、プロピレンオキシド及び１，２－プロピレンオキシドとエチレンオキシドとの混合物が好ましく使用され

る。アルキレンオキシドを単独で、選択的に連続的に又は混合物として使用してもよい。考えられる出発分子は、例えば：水、アミノアルコール、例えばＮ－アルキルジエタノールアミン、例えばＮ－メチルジエタノールアミン、及びジオール、例えばエチレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール及び１，６－ヘキサンジオールである。また出発分子の混合物を場合により使用してもよい。好適なポリエーテルジオールは、さらにヒドロキシル基含有のテトラヒドロフラン重合生成物である。また三官能性ポリエーテルを二官能性ポリエーテルに対して０～３０質量％の割合で、しかし多くても溶融加工可能な生成物が得られるような量において使用してもよい。実質的に直鎖状のポリエーテルジオールは５００～５０００の分子量を有する。これらを単独及び互いの混合物の形態の両方で使用してもよい。

【００４２】

好適なポリエステルジオールを、例えば２～１２の炭素原子、好ましくは４～６の炭素原子を有するジカルボン酸及び多価アルコールから製造してもよい。考えられるジカルボン酸は、例えば：脂肪族ジカルボン酸、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸及びセバシン酸並びに芳香族ジカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸である。ジカルボン酸を、単独で又は混合物として、例えばコハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の混合物の形態で使用してもよい。ポリエステルジオールの製造のため、場合により、ジカルボン酸を使用する代わりに相応のジカルボン酸誘導体、例えばアルコール残基中に１～４の炭素原子を有するカルボン酸ジエステル、無水カルボン酸又はカルボン酸塩化物を使用することが有利なことがある。多価アルコールの例は、２～１０の炭素原子、好ましくは２～６の炭素原子を有するグリコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，１０－デカンジオール、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール及びジプロピレングリコールである。所望の特性に依存して、多価アルコールを単独で又は場合により混合物として使用してもよい。カルボン酸と、前記ジオール、特に４～６の炭素原子を有するジオール、例えば１，４－ブタンジオール又は１，６－ヘキサンジオールとのエステル、ヒドロキシカルボン酸の縮合生成物、例えばヒドロキシカプロン酸及びラクトンの重合生成物、例えば場合により置換されたカプロラクトンがさらに好適である。好ましく使用されるポリエステルジオールは、エタンジオールポリアジペート、１，４－ブタンジオールポリアジペート、エタンジオール／１，４－ブタンジオールポリアジペート、１，６－ヘキサンジオール／ネオペンチルグリコールポリアジペート、１，６－ヘキサンジオール／１，４－ブタンジオールポリアジペート及びポリカプロラクトンである。ポリエステルジオールは５００～５０００の分子量を有しており、該ポリエステルジオールを単独で又は互いの混合物の形態で使用してもよい。

【００４３】

６０～５００の分子量を有するジオール又はジアミン、好ましくは２～１４の炭素原子を有する脂肪族ジオール、例えばエタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール及び特に１，４－ブタンジオールを連鎖延長剤Ｃ）として使用する。２～４の炭素原子を有するグリコールとのテレフタル酸ジエステルも、しかしながらまた好適であり、例えばテレフタル酸ビス－エチレングリコール又はテレフタル酸ビス－１，４－ブタンジオール、ヒドロキノンのヒドロキシアルキレンエーテル、例えば１，４－ジ（ヒドロキシエチル）ヒドロキノン、エトキシ化ビスフェノール、（環式）脂肪族ジアミン、例えばイソホロンジアミン、エチレンジアミン、１，２－プロピレンジアミン、１，３－プロピレンジアミン、Ｎ－メチルプロピレン－１，３－ジアミン、Ｎ，Ｎ′－ジメチル－エチレンジアミン及び芳香族ジアミン、例えば２，４－トリレンジアミン及び２，６－トリレンジアミン、３，５－ジエチル－２，４－トリレンジアミン及び３，５－ジエチル－２，６－トリレンジアミン並びに１級アルキルで一置換、二置換、三置換又は四置換された４，４′－ジアミノジフェニルメタンである。また上記連鎖延長剤の混合物を使用してもよい。より少量のトリオールを付加的に使用してもよい。

【００４４】
さらに従来の単官能性化合物を少量で、例えば連鎖停止剤又は離型剤として使用してもよい。例としてアルコール、例えばオクタノール及びステアリルアルコール又はアミン、例えばブチルアミン及びステアリルアミンを挙げることができる。
【００４５】
ＴＰＵを製造するために、場合により触媒、助剤及び添加剤の存在下、合成成分をＮＣＯ基と全量のＮＣＯ反応性基、特に低分子量のジオール／トリオール及びポリオールのＯＨ基との当量比が０．９：１．０～１．２：１．０、好ましくは０．９５：１．０～１．１０：１．０であるような量において反応させる。
【００４６】
本発明にかかる好適な触媒は、周知の先行技術及び従来の第３級アミン、例えばトリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、Ｎ－メチルモルホリン、Ｎ，Ｎ′－ジメチルピペラジン、２－（ジメチルアミノエトキシ）エタノール、ジアザビシクロ（２．２．２）オクタン及び類縁物質並びに特に有機金属化合物、例えばチタン酸エステル、鉄化合物、スズ化合物、例えばスズジアセテート、スズジオクトエート、スズジラウレート又は脂肪族カルボン酸のジアルキルスズ塩、例えばジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート等である。好ましい触媒は有機金属化合物、特にチタン酸エステル、鉄化合物又はスズ化合物である。
【００４７】
またＴＰＵ成分及び触媒とは別に、他の助剤及び添加剤を添加してもよい。例として以下のものが挙げられる：滑沢剤、例えば脂肪酸エステル、それらの金属セッケン、脂肪酸アミド及びシリコーン化合物、粘着防止剤、阻害剤、加水分解、光又は熱反応及び変色に対する安定剤、難燃剤、染料、顔料、無機充填剤若しくは有機充填剤である。前記助剤及び添加剤についてのさらなる詳細は、専門家の文献、例えばＪ．Ｈ．Ｓａｕｎｄｅｒｓ，Ｋ．Ｃ．Ｆｒｉｓｃｈ：“高分子化合物”，１６巻，ポリウレタン，１部及び２部，Ｉｎｔｅｒｓｃｉｅｎｃｅ出版１９６２及び１９６４，Ｒ．Ｇａｅｃｈｔｅｒ，Ｈ．Ｍｕｅｌｌｅｒ（ｅｄｓ．）：プラスチック添加物ハンドブック（Ｔａｓｃｈｅｎｂｕｃｈ ｄｅｒ Ｋｕｎｓｔｓｔｏｆｆ－Ａｄｄｉｔｉｖｅ），第３版，Ｈａｎｓｅｒ出版，Ｍｕｎｉｃｈ１９８９，又はＤＥ－Ａ－２９０１７７４号中に見つけられる。
【００４８】
さらにＴＰＵに導入できる添加物は、熱可塑性樹脂、例えばポリカーボネート及びアクリロニトリル／ブタジエン／スチレンターポリマー、特にＡＢＳである。他のエラストマー、例えばゴム、エチレン／ビニルアセテートコポリマー、スチレン／ブタジエンコポリマー及び他のＴＰＵを同様に使用してもよい。従来の市販の可塑剤、例えばリン酸エステル系、フタル酸エステル系、アジピン酸エステル系、セバシン酸エステル系及びアルキルスルホン酸エステルは、さらに導入に好適である。
【００４９】
本発明にかかる有用なＴＰＵを、連続的に“押出機”法によって、例えば多軸スクリュー押出機内において製造してもよい。ＴＰＵ成分Ａ）、Ｂ）及びＣ）を同時に例えばワンショット法によって、又は連続的に、例えばプレポリマー法に従って配分してもよい。ここでプレポリマーを最初にバッチ式に導入してもよく、かつ連続的に押出機の一部において又は別個の上流のプレポリマー装置内において製造してもよい。
【００５０】
ＴＰＵ及びポリアミドモノフィラメントはそれ自体、一般的に先行技術から周知である製造方法を使用して製造する。
【００５１】
本発明はまた、ポリアミドから製造されるフィラメント及び熱可塑性ポリウレタンから製造されるそのようなフィラメントの組合せ糸を製造するにあたり、ポリアミド及び熱可塑性ポリウレタンのモノフィラメントを、撚糸機に５～５０ｍ／分の速度で運搬し、かつ次いで少なくとも０．１ｃＮ／テックス、好ましくは０．２～４ｃＮ／テックス、特に好

ましくは０．３～０．８ｃＮ／テックスの張力で加撚し、その際張力はＴＰＵモノフィラメントに関する方法を提供する。

【００５２】

好ましい方法においては、ポリアミドモノフィラメントはポリアミド４，６、ポリアミド６、ポリアミド６，６、ポリアミド６，１２、ポリアミド６，１０、ポリアミド１１及びポリアミド１２若しくはこれらのポリアミドの選択されるコポリマー又は混合物からなる。

【００５３】

さらに特に好ましい方法においては、ＴＰＵモノフィラメントを所定の供給張力で撚糸機の運搬装置に供給し、かつ次いでポリアミドフィラメントと共に加撚する。

【００５４】

さらに好ましい方法は、ＴＰＵモノフィラメントの所定の供給張力を付加的なＴＰＵ運搬装置によって生成し、その際ＴＰＵ運搬装置はＰＡモノフィラメント運搬装置よりも低運搬速度を有することを特徴とする。

【００５５】

以下の実施例は、組合せ糸に関する本発明の利点を説明するものであり、本発明それ自体を限定するものではない。

【実施例】

【００５６】

加撚操作の説明

撚糸の特性：

モノフィラメントの最初の撚糸は、少なくとも１つのＴＰＵモノフィラメント及び少なくとも１つのポリアミドモノフィラメント及び／又はポリアミドマルチフィラメントからなる。これらの最初の撚糸の少なくとも２つを共に加撚し、撚糸（最後の加撚）を形成させて、それを製織により加工する。

【００５７】

ＰＡ／ＴＰＵ混撚糸の製造：

ＴＰＵモノフィラメントを所定の運搬張力で撚糸機の運搬装置に供給せねばらず、かつ次いでそれらを撚糸機にポリアミドモノフィラメントと共に運搬し、加撚する。ＴＰＵモノフィラメントを製造し、かつＰＡモノフィラメントを糸巻から取得する。

【００５８】

両方のモノフィラメントを共通のボビンに供給し、その際巻取速度はＰＡモノフィラメントの運搬速度によって決定される。ＴＰＵモノフィラメントは低速度で運搬されるので、該ＴＰＵモノフィラメントはＰＡモノフィラメントに対する所定の供給張力を受ける。

【００５９】

Ａｌｍａ　Ｓａｕｒｅｒ社のＡＺＢ－Ｔ型撚糸機を最初の撚糸を製造するために及びその後の加撚段階のために使用した。

フロントページの続き

(74)代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル
(72)発明者 ユルゲン ビューデンベンダー
ドイツ連邦共和国 ドルマーゲン アム ヴァイセン クロイツ １１
(72)発明者 ティエリー オンデル ド ランデン
ドイツ連邦共和国 ドルマーゲン バーンホーフシュトラーセ ３２ベー
(72)発明者 ミヒャエル ベデカー
ドイツ連邦共和国 ドルマーゲン イン ユッカーラート １７

Ｆターム(参考) 4L036 MA04 MA06 MA34 MA39 PA21 PA46 UA06
4L048 AA24 AA26 AA46 AB16 CA07 DA39
4L055 CE39