

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4262988号
(P4262988)

(45) 発行日 平成21年5月13日(2009.5.13)

(24) 登録日 平成21年2月20日(2009.2.20)

(51) Int.Cl. F I
DO1F 6/46 (2006.01)
 DO1F 6/46 A
 DO1F 6/46 C

請求項の数 16 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2002-589749 (P2002-589749)	(73) 特許権者	302039841
(86) (22) 出願日	平成14年5月7日(2002.5.7)		コグニス・ドイッチュランド・ゲゼルシャ
(65) 公表番号	特表2004-533552 (P2004-533552A)		フト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツン
(43) 公表日	平成16年11月4日(2004.11.4)		グ・ウント・コンパニー・コマンデイトゲ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/005010		ゼルシャフト
(87) 国際公開番号	W02002/092891		ドイツ連邦共和国デー—40789モンハ
(87) 国際公開日	平成14年11月21日(2002.11.21)		イム, ラインプロメナーデ1番
審査請求日	平成17年2月22日(2005.2.22)	(74) 代理人	100062144
(31) 優先権主張番号	101 23 863.0		弁理士 青山 稔
(32) 優先日	平成13年5月16日(2001.5.16)	(74) 代理人	100083356
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 柴田 康夫
		(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(74) 代理人	100122345
			弁理士 高山 繁久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水性化添加剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1):

【化1】

A - B - C - B - A (I)

[式中、AはR - C O O基(ここで、Rは飽和で、分枝状または非分枝状のC₇₋₂₁アルキル基である)を表わし、Bは(C_nH_{2n}O)_k基(ここで、nは2~4の整数でありkは1~15の値を有する)を表わし、CはCH₂-CH(CH₃)、CH₂-CH₂-CH₂および(CH₂)₄からなる群から選択される直鎖または分枝状アルキレン基である。]

に相当するポリオレフィン含有合成繊維用の内部親水性化添加剤。

【請求項2】

式(1)において、Rが炭素数9~13の飽和の直鎖アルキル基であることを特徴とする請求項1に記載の親水性化添加剤。

【請求項3】

式(1)において、kが2~15の値を有することを特徴とする請求項1または2に記載の親水性化添加剤。

【請求項4】

式(1)において、nが2の値を有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の親水性化添加剤。

【請求項5】

式(1)において、Rが炭素数9の直鎖アルキル基であり、kが5の値を有し、nが2の値を有し、Cが $\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)$ 基であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の親水性化添加剤。

【請求項6】

式(1)において、Rが炭素数11の直鎖アルキル基であり、kが5の値を有し、nが2の値を有し、Cが $\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)$ 基であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の親水性化添加剤。

10

【請求項7】

式(1)の化合物が12未満の低温曇り点を有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の親水性化添加剤。

【請求項8】

式(1)の化合物が5未満の低温曇り点を有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の親水性化添加剤。

【請求項9】

式(1)において、Bがエチレンオキシド基とプロピレンオキシド基の混合物を表わすことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の親水性化添加剤。

【請求項10】

20

式(1)において、Bがプロピレンオキシド基を表わすことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の親水性化添加剤。

【請求項11】

エタン-1、2-ジオール、プロパン-1,2-ジオール、プロパン-1,3-ジオールおよびブタン-1,4-ジオールよりなる群から選ばれるジオール、またはジエチレングリコール或いはジプロピレングリコールをエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよび/またはブチレンオキシドよりなる群から選ばれるアルコキシドと反応させ、得られた反応生成物を炭素数が8～22の直鎖または分枝状の飽和脂肪酸でエステル化することを特徴とする、請求項1に記載の式(1)に相当するポリオレフィン含有合成繊維用親水性化添加剤の製造方法。

【請求項12】

30

完全にまたは部分的にポリオレフィンを含有する繊維またはシート成形材料を親水性化するための、請求項1に記載の式(1)に相当する化合物の使用。

【請求項13】

式(1):

【化2】



[式中、AはR-COO基(ここで、Rは飽和で、分枝状または非分枝状の C_{7-21} アルキル基である)を表わし、Bは $(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_k$ 基(ここで、nは2～4の整数でありkは1～15の値を有する)を表わし、Cは $\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ および $(\text{CH}_2)_4$ からなる群から選択される直鎖または分枝状アルキレン基である。]

40

に相当する化合物を完全にまたは部分的にポリオレフィンを含有するポリマー顆粒へ該顆粒に基づき0.1～30重量%の量で添加し、その後に既知の方法で繊維またはフィルムに加工することを特徴とする、完全にまたは部分的にポリオレフィンを含有する物品の製造方法。

【請求項14】

式(1)の化合物をポリマー顆粒へ1～15重量%の量で添加することを特徴とする請求項13に記載の方法。

50

【請求項 15】

押出により得られた生成物を水に接触させ、次いで乾燥することを特徴とする請求項 13 または 14 に記載の方法。

【請求項 16】

押出により得られた生成物を水に 80 ~ 90 で接触させ、または蒸気に接触させることを特徴とする請求項 15 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリオレフィン含有材料、好ましくはポリプロピレン繊維の永久内部親水性 10
化用添加剤に関する。

【背景技術】

【0002】

プラスチック製品の表面には、多くの場合、成形時に与えるのが、技術的理由から仮に
可能だとしても不完全でしかなく、或いは経済的理由から不利である特別な効果を供する
必要がある。そのような効果の例は、例えば水のような極性液体による改良された湿潤性
である。この点における工業的用途には、例えば衛生用品の製造が含まれる。

【0003】

例えば、おむつや生理用品のような衛生用品、並びにワイピング・クロスまたは「ジオ
フリース」の製造において、水性流体を吸い取るために吸収材料が用いられる。着用中に 20
、吸収材料との直接接触を防止し、着心地をよくするために、この材料は、薄い、水浸透
性の不織布で覆われている。ポリオレフィンまたはポリエステル繊維のような合成繊維は
、安価に製造でき、良好な機械特性を備え、耐熱性を有していることから、そのような不
織布は、通常これらの合成繊維から製造されている。しかしながら、未処理のポリオレフ
インまたはポリエステル繊維は、その疎水性の表面が原因で、含水流体への浸透性が不
十分であるため、この用途に適さない。

【0004】

相当する仕上げ（外部添加剤）で引き続き被覆を行なうことにより必要な親水性を繊維
へ付与したり、若しくは繊維製造中に適当な添加剤（内部添加剤）を混合することにより
繊維を十分な親水性とすることは、原理的に可能である。これら 2 つの選択肢の后者は、 30
適当な永続性のある添加剤としてポリエチレングリコールと脂肪酸またはその誘導体のジ
エステルを開示している WO 95 / 10648 に記載されている。その実施例には、オレ
イン酸と分子量が 400 のポリエチレングリコールの反応生成物が特に有利であることが
記載されている。本出願人のこれまで未公開の DE 100 155 54 には、ポリオレ
フィン繊維を親水性化するための内部添加剤として適当である、2 部分のラウリン酸とポ
リエチレングリコールの反応生成物が記載されている。

【0005】

これらのような添加剤は、一般的には、ポリオレフィン顆粒と加工してマスターバッチ
を形成し、次いで、これをそれ自体、繊維または他の最終製品への加工前にポリマー顆粒
へ添加し、その後に押出が行なわれる。しかしながら、コスト上の理由から、そのような 40
添加剤を実際の押出工程の間に押出機中で混合できることが望ましい。残念ながら、既知
の添加剤を直接添加により混合する試みは添加剤の低温安定性に起因する問題により挫折
するものであった。その化合物は 20 より高い低温曇り点を有している。従って、その
化合物は、これを直接添加により混合する際に晶出し、ダイを詰まらせる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

よって、本発明により解決すべき課題は、前記不都合を何ら有すことのない、ポリオレ
フィン繊維を永久親水化するための添加剤を提供することであった。これらの添加剤は、
過酷条件下、例えば洗浄工程中に受ける水による度重なる湿潤後であっても持続する十分 50

な親水性を繊維または製品に与えることができるものである。

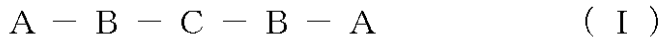
ある特定のエステルオリゴマーが要求特性を示すことが判明した。

【課題を解決するための手段】

【0007】

第1の態様では、本発明は、一般式(1)：

【化1】



[式中、AはR-COO基(ここで、Rは飽和で、分枝状または非分枝状の C_{7-21} アルキル基である)を表わし、Bは $(C_nH_{2n}O)_k$ 基を表わし(ここで、nは2~4の整数でありkは1~15の値を有し、Cは少なくとも2個、多くて6個の炭素原子(酸素原子により遮断されていてもよい)を含む直鎖または分枝状アルキレン基である。]

に相当するポリオレフィン含有合成繊維用の内部親水性化添加剤に関する。指数kは個々の基Bに関するものであって分子中におけるBの総数を示すものではない。指数kは、変化する技術的に関係する個々の分子のアルコキシル化度のために変化し、その結果奇数であってもよい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

一般式(1)に相当する化合物は、例えば、ジオール、例えばポリアルキレングリコールと、アルコキシドおよび飽和脂肪酸との反応により得られる。一方で、本発明の添加剤の構造単位Cを形成する炭素数2~6のジオールと、本発明の化合物における基Bを形成するエチレン、プロピレンおよび/またはブチレンオキシドが存在する必要がある。アルコキシドの遊離ヒドロキシル基を C_{8-22} の飽和脂肪酸で末端化する。

【0009】

ジオールは、エタン-1,2-ジオール、プロパン-1,2-ジオール、プロパン-1,3-ジオールおよびブタン-1,4-ジオールよりなる群から選ばれることが好ましい。原則として、ジオール混合物を用いてもよいが、唯1つのジオールを反応に用いるのが有利であることが判明している。合成工程の開始に用いたジオールに応じて、得られる化合物(1)は種々の基Cを含む。この二官能性基は、 CH_2-CH_2 、 $CH_2-CH(CH_3)$ 、 $CH_2-CH_2-CH_2$ または $(CH_2)_4$ 基であることが好ましい。

しかしながら、基Cが1個または2個以上の酸素原子を含むことも有利で有り得る。このことは、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールまたは同様のエーテル化合物に基づいて開始された添加剤にも好ましく適用される。この場合、式(1)におけるCは、二官能性基 $CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O$ または $(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-O$ である。

【0010】

アルコキシドは、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシド並びにそれらの混合物よりなる群から選ばれる。異なる種類のアルコキシドを反応させる場合、アルコキシル化反応はブロック様式とランダムいずれで行なってもよい。式(1)の化合物におけるアルコキシド単位の数は、kが1~15の値をとるように2から30まで変化する。好ましい式(1)の化合物は、kが2~15、好ましくは4~10、とりわけ10或いは5の値を有する化合物である。他の好ましい式(1)の化合物は、基Bとしてエチレンオキシド単位も含むが、好ましくはエチレンオキシド単位だけを含む。しかしながら、プロピレンオキシド基だけを含む化合物もまた用い得る。更に、混合アルコキシレート、好ましくはエチレンオキシドおよびプロピレンオキシド基が好ましい。これらの場合、エチレンオキシド基の数はプロピレンオキシド基(PO)の数に少なくとも等しいことが必要であり、好ましくは過剰のエチレンオキシド基(EO)が存在すべきである。5:1~2:1のEO:PO比率が好ましい。

【0011】

10

20

30

40

50

本発明の化合物の基 A を形成し得る適当な飽和脂肪酸は、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸およびオクタデカン酸；ノナデカン酸、エイコサン酸およびヘンエイコサン酸；およびドコサン酸よりなる群から選ばれることが好ましい。R が C_{9-13} または C_{9-11} の飽和アルキル基である式(1)に相当する化合物が好ましい。デカン酸 (C_{10}) およびウンデカン酸 (C_{11}) をベースとする式(1)に相当する化合物がとりわけ好ましい。

不飽和酸も用いてよいが、置換基が不飽和官能性を有する式(1)の化合物は不十分な酸化安定性を示す。

【0012】

10

前記の課題を解決するためには、式(1)に相当する化合物は 20 未満の低温曇り点を好ましく有すべきである。本発明において、低温曇り点は DIN EN 23015 に準拠して測定される：即ち、低温温度計と被検物を含む試験管を冷却溶液（エチレングリコール/水が約 1：1、冷蔵室から約 -20）中に配置し、明らかに目に見える曇りが生じるまで冷却する。次いで、被検物が再び完全に透明になる温度を室温（21）にて温度計で搅拌することにより測定する。

好ましい式(1)の化合物は、12 未満、好ましくは 10、とりわけ 6 未満の低温曇り点を有する。低温曇り点が 5 未満、とりわけ 3 未満である式(1)の化合物を用いると特に有利である。

【0013】

20

本発明に従う添加剤として適当な好ましい式(1)の化合物は、R が炭素数 9 の直鎖アルキル基で、k が 5 の値を有し、n が 2 の値を有し、C が基 $CH_2 - CH(CH_3)$ である化合物、または R が炭素数 11 の直鎖アルキル基で、k が 5 の値を有し、n が 2 の値を有し、C が基 $CH_2 - CH(CH_3)$ である化合物である。他の好ましい親水性化添加剤は、A が基 $R - COO$ （式中、R は飽和で、分枝状または非分枝状の C_{7-21} アルキル基、B は基 C_3H_6O であり、C は基 $CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - O$ である）である化合物(1)である。式(1)の別の好ましい添加剤は、部分 C としてジエチレングリコール残基を、基 B として EO 5 ~ 7 部および PO 2 ~ 4 を、そして置換基 R としてラウリン酸残基を含む。

【0014】

30

本発明の添加剤は、それ自体でまたは互いに混合して用いてよい。更に、ポリマーの押出または製造用として先行技術より既知の他の添加剤を添加してよい。

本発明によれば、該添加剤はポリオレフィン含有材料、好ましくは繊維、シート成形材料、例えば不織布、フィルムおよびフォームにおける永久の親水化のために用いられる。

本発明の添加剤は、不織布およびフォームにおいて好ましく用いられる。当業者に一般に知られるように、フォームは内部に存在する気泡に基づき、添加剤と共に投入し得るプラスチックである。投入は、少なくとも 1 つの添加剤を多孔性のキャリア材料に相当する本発明のプラスチックフォームへ単に添加し、プラスチックフォーム製造用ベースポリマーの融点より低いとその添加剤の融点より高い温度で、これをフォームと混合することによって行なうべきである。添加剤はプラスチックフォーム内部の気泡中へ流入する、即ち、プラスチックフォームはその特別な構造により液体添加剤をスポンジのように吸収する。

40

【0015】

適当なポリオレフィン含有材料は、エチレンまたはプロピレンをベースとする任意の既知のポリマーおよびコポリマーである。純粋なポリオレフィンとコポリマーの混合物も原則として適している。永久親水特性を有するポリオレフィン繊維を提供するために、親水性化添加剤をポリオレフィンと他の合成或いは天然の高分子、例えばセルロース或いは麻との混合物中で用いてもよい。

【0016】

本発明の教示の目的で特に適したポリマーを以下に列挙する：例えば HDPE（高密度

50

ポリエチレン)、LDPE(低密度ポリエチレン)、VLDPE(超低密度ポリエチレン)、LLDPE(線状低密度ポリエチレン)、MDPE(中密度ポリエチレン)、UHMPE(超高分子量ポリエチレン)、VPE(架橋ポリエチレン)、HPE(高圧法ポリエチレン)等のポリエチレン、および、アイソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、メタロセンが触媒するポリプロピレン、耐衝撃性改良ポリプロピレン等のポリプロピレン、エチレンおよびプロピレンに基づくランダムコポリマー、エチレンおよびプロピレンに基づくブロックコポリマー、EPM(ポリ[エチレン-co-プロピレン])、EPDM(ポリ[エチレン-co-プロピレン-co-共役ジエン])。

【0017】

他の適したポリマーは、ポリ(スチレン)、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(オキシメチレン)、メタロセンが触媒する - オレフィンまたは環状オレフィンコポリマー、例えば、ノルボルネン-エチレンコポリマー、エチレンおよび/またはスチレンを60%以上並びに酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリル酸、アクリロニトリル、塩化ビニル等のモノマーを40%以下含むコポリマーである。そのようなポリマーの例は、ポリ(エチレン-co-アクリル酸エチル)、ポリ(エチレン-co-酢酸ビニル)、ポリ(エチレン-co-塩化ビニル)、ポリ(スチレン-co-アクリロニトリル)である。グラフトコポリマーおよびポリマーブレンド、すなわち、とりわけ前述のポリマーが存在するポリマー混合物、例えばポリエチレンおよびポリプロピレンに基づくポリマー混合物も適している。

【0018】

エチレンおよびプロピレンに基づくホモポリマーおよびコポリマーは、本発明の目的のために特に好ましい。本発明の一つの具体例は、ポリオレフィンとしてポリエチレンのみを使用することからなるが、他の具体例は、ポリオレフィンとしてもっぱらポリプロピレンを用い、更に他の具体例は、ポリオレフィンとしてもっぱらエチレン/プロピレンコポリマーを用いる。

【0019】

本発明の特に好ましい具体例において、添加剤はポリプロピレン繊維中に使用される。そのような繊維は、好ましくは10以上で1,500dg/分(230/2.06kg荷重で測定)のメルトフローレートを有する。好ましい繊維は、例えば、150~1,200または20~25または400~1,000dg/分のメルトフローレートを有し得る。

【0020】

第二の態様において、本発明は、エタン-1,2-ジオール、プロパン-1,2-ジオール、プロパン-1,3-ジオールおよびブタン-1,4-ジオールまたはジエチレングリコール或いはジプロピレングリコールよりなる群から選ばれるジオールをエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよび/またはブチレンオキシドよりなる群から選ばれるアルコキシドと反応させ、得られる反応生成物を炭素数が8~22で直鎖または分枝状の飽和脂肪酸によりエステル化することを特徴とするポリオレフィン含有合成繊維用の式(1)に相当する親水性化添加剤の製造方法に関する。エチレンオキシドおよびプロピレンオキシド基を好ましく有する混合アルコキシル化生成物を使用することが、本発明の教示の目的から好ましい。Cが酸素原子により遮断されたアルキレン基で、GがC₃H₆基である式(1)の添加剤が特に好ましい。これらのような化合物において、好ましくは、Cはジエチレングリコール残基であり、Aは前記に定義されるものである。

【0021】

ポリオレフィン含有繊維中で内部添加剤として本発明の式(1)の化合物を使用すると、改良された繊維の親水性化が達成され、良好な吸水が同時に得られる。よって、こうして内部に混合された添加剤を有する繊維は、とりわけ衛生用不織布およびワイピング・クロス分野における、多くの工業的用途に適している。

本発明はまた、式(1)に相当する化合物を、完全にまたは部分的にポリオレフィンを含有するポリマー顆粒へ、該顆粒に基づき0.1~5重量%の量で添加し、次いで繊維また

10

20

30

40

50

はフィルムに既知の方法で、好ましくは押出によって、加工することを特徴とする、完全にまたは部分的にポリオレフィンを含有する生成物の製造方法にも関する。

【0022】

押出された添加剤含有の繊維またはフィルムを水で後処理すると有利であることが判明した。この後処理は、好ましくは、最適な親水性化を達成するため、押出工程の直後に直接的に行なうべきである。水による処理は、押出された生成物を80~90の水に接触させることによって行なうことが好ましい。噴霧法、浸漬またはキスローラーによって、これを行なうことができる。その生成物をスチーム、好ましくは過熱蒸気で処理してもよい。次に、処理された生成物を乾燥する。

【0023】

製品、好ましくは繊維またはフィルム或いはこれらの繊維のシート成形材料（例えば不織布）は、製品の全重量に基づき好ましくは0.1~5重量%、とりわけ0.5~5重量%、特に1.0~2.5重量%の量で添加剤を含有する。

【0024】

本発明はまた、式(1)に相当する化合物の、ポリオレフィンを含有する繊維またはシート成形材料中、とりわけ不織布中での、内部親水性化添加剤としての使用に関する。式(1)の化合物を外部添加剤、即ち例えば外的に適用する仕上げ成分として用いてもよいが、これは本適用の主題ではない。

【0025】

不織布は、例えばUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A17, VCH, Weinheim 1994, 572-581頁に説明されているように、従来技術にて既知の任意の不織布の製法により製造することができる。乾燥積層法またはスパンボンド法により製造される不織布が好ましい。乾燥積層法は、カーディングにより個々の繊維に通常まず分離され、次いで未安定化の不織布を形成するために、空力的または水力的な工程を用いて互いに積層したステーブル繊維から出発する。その後、未安定化不織布を熱処理（「熱的結合」）して、最終的な不織布を得る。このために、合成繊維をその表面が熔融してその接触点で個々の繊維が互いに結合する程度まで過熱するか、若しくは熱処理中に熔融しその結果個々の繊維を互いに結合させる添加剤によって繊維をコートする。個々の結合は冷却により固定される。この方法のほか、不織布を結合させるために従来技術で使用される任意の他の方法も当然用いてよい。対照的に、スパンボンド法は、高圧下で紡糸ノズルから強制的に押出されたポリマーから熔融紡糸によって形成される個々のフィラメントから出発する。熱的結合により通常固着する不織布を形成するために、紡糸口金から吐出されたフィラメントを束ね、延伸し、積層する。

【実施例】

【0026】

添加剤の合成

本発明の添加剤1-4のための一般的合成手法：0.5% H_3PO_2 (50%)の存在下に、Xモルの脂肪酸をyモルのジオールと窒素下にて240で反応させる。水の留出が終わると、温度を100へ下げ、減圧(15mbar)を適用する。酸価が1時間一定であると、反応を終了してよい。このために、80(約30分)で、 H_3PO_2 を2倍過剰の無水炭酸ソーダにより中和する。次いで、その塩を濾過助剤(Hyflo Celite)を用いて濾別する。

【0027】

添加剤1

2.05モルのドデカン酸を1.00モルのプロパン-1,2-ジオール x 10 EOと前記手順により9時間反応させる。酸価：1.7、OH価：7.9。

添加剤2

2.05モルのドデカン酸を1.00モルのプロパン-1,2-ジオール x 12 EOと前記手順により9時間反応させる。酸価：1.5、OH価6.6。

10

20

30

40

50

添加剤 3

1.95モルのドデカン酸を1.00モルのプロパン-1,3-ジオール x 10 EOと前記手順により8時間反応させる。酸価：1.5、OH価：11.4。

添加剤 4

2.00モルのドデカン酸を1.00モルのプロパン-1,3-ジオール x 10 EOと前記手順により7時間反応させる。酸価：1.6、OH価：15.2。

【0028】

湿潤試験

本発明の添加剤1~4のポリプロピレン顆粒での有効性を下記の湿潤試験により測定した。

1.高分子量ポリプロピレン顆粒(市販製品「Eltex PHY 671」Solvay製)600gを親水性仕上げのために試験すべき物質9.0g(=1.5重量%)と混合する。この混合物を、押出機(DSK 42/7 二軸押出機、Brabender OHG製/Duisburg)中へホッパーから投入する。専門家に既知のとおり、押出機は、粉状のものでも顆粒状のものでも熱可塑性プラスチックを連続的に混合し、可塑化するのに適したプラスチック加工用機である。供給ホッパーの真下には、ペレットや粉体の早期溶融を防止するための水冷システム、並びに軸方向に3つの加熱ゾーンに分割された逆回転の2本のスクリーがある。加熱ゾーンの温度と2本のスクリーの回転速度は、PCインターフェースによって押出機に接続されたデータ処理 Plast-Corder PL 2000 により制御することができる。加熱ゾーンI、IIおよびIIIは、それぞれ200の温度に加熱されるが、温度を一定に保つために3つの加熱ゾーンを空冷する。ポリプロピレン顆粒と試験物質の混合物を、自動的に逆回転2軸スクリーにより押出機中へ引き込み、スクリーに沿って運ぶ。完全な混合と均一化を確実なものとするため、回転速度は25r.p.m.である。得られる均一混合物は、最終的に第4の加熱ゾーンに相当するノズルへ入る。ノズル温度は200に設定される、即ち、混合物はその温度で押出機を離れる。押出ダイは、ダイを出た後のストランドの平均直径が2~3mmのオーダーとなるように選択する。ストランドを顆粒化する、即ち約2~4mm長さの小片に切断する。得られる顆粒を20へ冷却する。顆粒を重量測定的に(即ち重力の作用により)、溶融紡糸機中、280の加工温度(即ち、溶融開始温度と紡糸ノズル温度をいずれも280に設定する)で繊維へ加工する。得られる繊維は約10~30dtex(1dtexは10,000m繊維長当たりの繊維1gに相当する)のデニールを有する。次いで、この繊維500mを直径6.4cmのロールへ巻き取る。ロールへ巻き取られた繊維をロールから取り外し、中心で節を作って8の字型を形成することにより取り外した環状体を安定化する。以後、これを「かせ状物」という。

【0029】

2.1リットルのメスシリンダー(内径6.0cmのガラスシリンダー)に、20で1000mlの標線まで蒸留水を満たす。次いで試験するかせ状物を、その縦方向がメスシリンダーの縦軸に一致するように、すなわち、かせ状物が縦8の字として現れるように支持する。この「8の字」の最底部に、かせ状物1gあたり0.2064gの銅線量となるように銅線の重りを取り付ける。この銅線をかせ状物にコイル状に取りつける、銅線コイルの直径は約1~2cmである。次に、これらの銅線コイルを、親指と人差し指の間で軽く力を加えることにより一体に圧縮する。銅の重りのついたかせ状物を、メスシリンダーの水面上で、銅の重りの下部が水中に浸り、かせ状物の最底部が水面上約2mmの状態であるように保つ。次いで、かせ状物を放し、かせ状物がその上端を含めて水中に完全に浸漬するのにかかる時間(完全浸漬時間)を、秒単位のストップウォッチで測定する。測定時間の最初と最後は、かせ状物の最底端およびかせ状物の上端の1000ml標線通過により定義する。この最初の測定値をC1値(「第1湿潤サイクル値」と呼ぶ。

【0030】

3.C1値測定後、かせ状物をすぐにメスシリンダーから取り出し、セルロースで軽く

10

20

30

40

50

打ち、40℃で1時間、循環式空気乾燥キャビネット（Heraeus製UT5042EK型）中で乾燥する。その後、第2段階を繰り返す。得られた完全浸漬時間の値（単位：秒）をC2値（「第2湿潤サイクル値」）と呼ぶ。次いで、乾燥および完全浸漬時間測定を再び繰り返し、C3値（「第3湿潤サイクル値」）を得る。完全湿潤時間（C1～C3値）が180秒を超える場合、それぞれのサイクルを終了する。

【0031】

結果

それぞれの湿潤試験は、C1～C3が5秒を下回る場合とき合格とする。試験結果は、本発明の添加剤について表1に、既知の添加剤について表2に示す。低温曇り点を表3に示す。

【0032】

【 表 1 】

本発明の添加剤を含有するPPかせ状態での浸漬試験

No.	添加剤	かせ重量 (g)	Cu浸漬重量 (g)	浸漬重量/ かせ因子	浸漬時間C1 (秒)	浸漬時間C2 (秒)	浸漬時間C3 (秒)
1	POE(10)プロパン-1,2-ジオールジドデ カノエート	1.5780	0.3263	0.2068	1.00	1.00	1.50
2	POE(12)プロパン-1,2-ジオールジドデ カノエート	1.3399	0.2768	0.2066	1.32	1.28	2.25
3	POE(10)プロパン-1,3-ジオールジドデ カノエート	1.5539	0.3209	0.2065	3.18	4.35	2.09
4	POE(7)プロパン-1,3-ジオールジドデカ ノエート	1.2807	0.2632	0.2055	1.18	1.09	1.59

【 0 0 3 3 】

10

20

30

40

50

比較のため、DE 100 155 54により既知の添加剤での浸漬試験の結果を表2に示す。

【0034】

【 冊 2 】

添加剤	かせ重量 (g)	Cu浸漬重量 (g)	浸漬重量/ かせ因子	浸漬時間1 (秒)	浸漬時間2 (秒)	浸漬時間3 (秒)	浸漬時間4 (秒)	浸漬時間5 (秒)
1.5% PEG-400-ジラウ レート	1.7648	0.3630	0.2057	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3
1.5% PEG-400-ジラウ レート	1.7758	0.3673	0.2068	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3

10

20

30

40

【 0 0 3 5 】

50

【表 3】

本発明による添加剤の低温曇り点

生成物	低温曇り点
1	2℃
2	5℃
3	3℃
4	3℃
PEG400ジラウレート(比較)	25℃で曇り

【0036】

10

上昇高さ試験(「ウィッキング」)も行い、本発明の添加剤の有効性を実証するために添加剤含有不織布の吸水を測定した。このために、溶融ブローによる不織布を2重量%の内部親水性化添加剤を含有するポリプロピレン(PP)繊維から製造した。

添加剤Aは、出願人によるW001/75199の教示に従い、2モルのラウリン酸でエステル化したPEG400に基づくジエステルである。

添加剤B(本発明)は、ジエチレングリコールから出発し、次いでエチレンおよびプロピレンオキシドと反応させ、最後に、ラウリン酸で末端基封鎖した生成物である。式(1)において、これは、Cが基 $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}$ に、BがEOおよびPO基に相当し、分子は添加剤1モル当たりトータル7モルのEOおよび2モルのPOを含む。Aはラウリン酸残基である。

20

添加剤なしの繊維を含む不織布を、比較のため試験した。

【0037】

A. 上昇高さ試験(ウィッキング試験)

調製:

不織布試料の適切な大きさへの裁断

寸法: 225 × 85 mm

数: 4

方向: 縦方向および交差方向

手順:

1. 不織布試料をフレーム内に配置する。
2. 不織布およびフレームを、蒸留水中で10mmの深さに浸す。
3. 120秒後に上昇高さを読み取る。

30

【0038】

【表 4】

結果:

	上昇(mm)
添加剤A	0
添加剤B	30
添加剤なし	0

40

【0039】

本発明の添加剤を含む不織布は、既知の添加剤を含む製品よりも極めて良好な親水性化を示す。

【0040】

B. 吸水

修正したEDANA試験(10.1-72章)にて使用した試験:

調製:

50

不織布試料の適切な大きさへの裁断

寸法：120 mm x 120 mm

数：3

重量：少なくとも1.0 g (数枚の不織布)

手順：

1. 不織布試料を計量する。
2. 蒸留水中に60秒間置く(不織布試料に負荷をかける)。
3. 流れ方向にて垂直につるし120秒間で排出させる。
4. 不織布試料を再計量する。
5. 24時間乾燥させる。
6. ステップ1~5を2回繰り返す。

10

【0041】

吸収(水分取り込み能力)/%の計算：

【数1】

$$X\% = \frac{\text{湿潤重量} - \text{乾燥重量}}{\text{乾燥重量}} \times 100$$

20

吸水結果を次表に示す。

【0042】

【表5】

	吸水 (%)
添加剤 A	1003
添加剤 B	935
添加剤なし	129

30

【0043】

その結果、本発明の添加剤は、既知の製品と同等に良好な給水を示しており、よってこれらの製品の代替物に相当するものである。

本発明の主たる態様および好ましい態様は、以下を包含する。

〔1〕 一般式(I)：

【化1】



40

[式中、AはR-COO基(ここで、Rは飽和で、分枝状または非分枝状のC₇₋₂₁アルキル基である)を表わし、Bは(C_nH_{2n}O)_k基(ここで、nは2~4の整数でありkは1~15の値を有する)を表わし、Cは少なくとも2個、多くて6個の炭素原子(1個またはそれ以上の酸素原子により遮断されていてもよい)を含む直鎖または分枝状アルキレン基である。]

に相当するポリオレフィン含有合成繊維用の内部親水性化添加剤。

〔2〕 式(I)において、Rが炭素数9~13(好ましくは炭素数9~11)の飽和の直鎖アルキル基であることを特徴とする前記〔1〕に記載の親水性化添加剤。

〔3〕 式(I)において、kが2~15(好ましくは4~10、とりわけ5)の値を有することを特徴とする前記〔1〕または〔2〕に記載の親水性化添加剤。

50

〔 4 〕 式(1)において、Cが $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ または $(\text{CH}_2)_4$ 基を表わすことを特徴とする前記〔 1 〕～〔 3 〕のいずれかに記載の親水性化添加剤。

〔 5 〕 式(1)において、Cが $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}$ 基を表わすことを特徴とする前記〔 1 〕～〔 4 〕のいずれかに記載の親水性化添加剤。

〔 6 〕 式(1)において、nが2の値を有することを特徴とする前記〔 1 〕～〔 5 〕のいずれかに記載の親水性化添加剤。

〔 7 〕 式(1)において、Rが炭素数9の直鎖アルキル基であり、kが5の値を有し、nが2の値を有し、Cが $\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)$ 基であることを特徴とする前記〔 1 〕～〔 4 〕のいずれかに記載の親水性化添加剤。

10

〔 8 〕 式(1)において、Rが炭素数11の直鎖アルキル基であり、kが5の値を有し、nが2の値を有し、Cが $\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)$ 基であることを特徴とする前記〔 1 〕～〔 4 〕のいずれかに記載の親水性化添加剤。

〔 9 〕 式(1)において、Aが炭素数7～21の飽和で、分枝状または非分枝状のアルキル基、Bが $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 基、Cが $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}$ 基であることを特徴とする前記〔 1 〕～〔 4 〕のいずれかに記載の親水性化添加剤。

〔 10 〕 式(1)の化合物が12 未満(好ましくは10 未満、とりわけ6 未満)の低温曇り点を有することを特徴とする前記〔 1 〕～〔 9 〕のいずれかに記載の親水性化添加剤。

〔 11 〕 式(1)の化合物が5 未満(好ましくは3 未満)の低温曇り点を有することを特徴とする前記〔 1 〕～〔 10 〕のいずれかに記載の親水性化添加剤。

20

〔 12 〕 式(1)において、Bがエチレンオキシド基とプロピレンオキシド基の混合物を表わすことを特徴とする前記〔 1 〕～〔 11 〕のいずれかに記載の親水性化添加剤。

〔 13 〕 式(1)において、Bがプロピレンオキシド基を表わすことを特徴とする前記〔 1 〕～〔 11 〕のいずれかに記載の親水性化添加剤。

〔 14 〕 エタン-1,2-ジオール、プロパン-1,2-ジオール、プロパン-1,3-ジオールおよびブタン-1,4-ジオールよりなる群から選ばれるジオール、またはジエチレングリコール或いはジプロピレングリコールをエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよび/またはブチレンオキシドよりなる群から選ばれるアルコキシドと反応させ、得られた反応生成物を炭素数が8～22の直鎖または分枝状の飽和脂肪酸でエステル化することを特徴とする、前記〔 1 〕に記載の式(1)に相当するポリオレフィン含有合成繊維用親水性化添加剤の製造方法。

30

〔 15 〕 完全にまたは部分的にポリオレフィンを含有する繊維またはシート成形材料を親水性化するための、前記〔 1 〕に記載の式(1)に相当する化合物の使用。

〔 16 〕 式(1)に相当する化合物を完全にまたは部分的にポリオレフィンを含有するポリマー顆粒へ該顆粒に基づき0.1～30重量%の量で添加し、その後既知の方法(好ましくは押出)で繊維またはフィルムに加工することを特徴とする、完全にまたは部分的にポリオレフィンを含有する物品の製造方法。

〔 17 〕 式(1)の化合物をポリマー顆粒へ1～15重量%の量で(とりわけ1～2.5重量%の量で)添加することを特徴とする前記〔 16 〕に記載の方法。

40

〔 18 〕 押出により得られた生成物を水に接触させ、次いで乾燥することを特徴とする前記〔 16 〕または〔 17 〕に記載の方法。

〔 19 〕 押出により得られた生成物を水に80～90 で接触させ、または蒸気に接触させることを特徴とする前記〔 18 〕に記載の方法。

フロントページの続き

- (72)発明者 クリスティネ・ヴィルト
ドイツ連邦共和国デー - 4 0 7 2 4 ヒルデン、ロルツィングシュトラッセ 2 5 番
- (72)発明者 レイモン・マティ
ドイツ連邦共和国デー - 4 0 6 2 7 デュッセルドルフ、ザントシュトラッセ 1 6 番
- (72)発明者 パウル・ビルンブリッヒ
ドイツ連邦共和国デー - 4 2 7 1 9 ゴーリンゲン、ウンテニッター 3 番
- (72)発明者 ペトラ・パドゥルシエル
ドイツ連邦共和国デー - 4 0 8 2 2 メットマン、シュトゥッベンハウザーシュトラッセ 2 番

審査官 馳平 裕美

- (56)参考文献 特開昭 6 0 - 1 9 4 1 1 3 (J P , A)
特表 2 0 0 1 - 5 0 5 9 6 8 (J P , A)
特開平 0 3 - 1 1 9 1 0 8 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 7 9 8 7 1 (J P , A)
特開平 0 9 - 3 1 0 2 5 9 (J P , A)
特表 2 0 0 3 - 5 2 9 6 7 2 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- D01F 1/00 ~ 6/96
C08K 3/00 ~ 13/08
C08L 1/00 ~ 101/14