(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/158967 A1

(51) 国際特許分類:
D01F 6/70 (2006.01) *C08G 18/65* (2006.01)
C08G 18/61 (2006.01) *D01F 6/78* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/060160

(22) 国際出願日: 2016 年 3 月 29 日(29.03.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-072283 2015 年 3 月 31 日(31.03.2015) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目６番１号 Tokyo (JP). 大日精化工業株式会社 (DAINICHISEIKA COLOR&CHEMICALS MFG.CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町１丁目７番６号 Tokyo (JP). 国立大学法人信州大学 (SHINSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒3908621 長野県松本市旭三丁目１番１号 Nagano (JP).

(72) 発明者: 服部 初彦 (HATTORI Hatsuhiko); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見１番地１０ 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 米田 善紀 (YONEDA Yoshinori); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目６番１号 信越化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 田中 正喜 (TANAKA Masaki); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目６番１号 信越化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 小城 義尚 (KOSHIRO Yoshitaka); 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目７番６号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 浩正 (SATO Hiromasa); 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目７番６号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 飯野 匠太 (IINO Shota); 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目７番６号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 梅津 基昭 (UMEZU Motoaki); 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目７番６号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 田中 稔久 (TANAKA Toshihisa); 〒3868567 長野県上田市常田三丁目１５番１号 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP). 井出 皓子 (IDE Hiroko); 〒3868567 長野県上田市常田三丁目１５番１号 国立大学法人信州大学 繊維学部内 Nagano (JP). 岡本 理乃 (OKAMOTO Rino); 〒3868567 長野県上田市常田三丁目１５番１号 国立大学法人信州大学 繊維学部内 Nagano (JP).

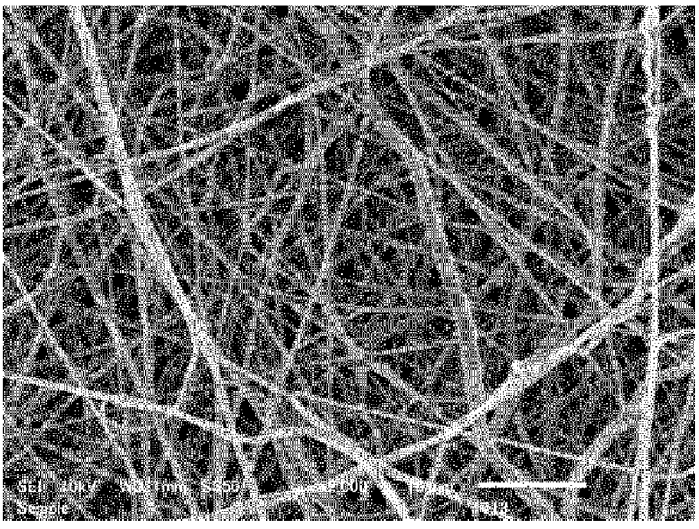
(74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所 (PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座

[続葉有]

(54) **Title**: SILICONE-MODIFIED POLYURETHANE-BASED FIBER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称 : シリコーン変性ポリウレタン系繊維及びその製造方法

[図2]



(57) **Abstract**: Provided is a fiber formed from a resin containing a silicone-modified polyurethane resin. With the present invention, a characteristic fiber having excellent flexibility, slipping ability, blocking resistance, heat retaining property, water vapor permeability, water repellency, and spinnability can be provided.

(57) 要約: シリコーン変性ポリウレタン樹脂を含む樹脂から形成された繊維。 本発明により、柔軟性、滑り性、耐ブロッキング性、保温性、水蒸気透過性、撥水性、紡糸性に優れた特性のある繊維を提供することができる。

WO 2016/158967 A1

二丁目１６番１２号　銀座大塚ビル２階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

シリコーン変性ポリウレタン系繊維及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリコーン変性ポリウレタン樹脂を含む樹脂で形成された繊維、及び該繊維の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 通常、樹脂繊維は、主に乾式紡糸法、種類によっては溶融紡糸法、湿式紡糸法などの方法により得られる。繊維径の小さな繊維構造体を製造する方法として、エレクトロスピニング法（静電紡糸法、電界紡糸法、溶融電界紡糸法）が知られている（例えば、特許文献１～３参照）。エレクトロスピニング法とは、ポリマーを含有する溶液、及びポリマーを溶融させた溶融物の入ったシリンジのノズル先端とコレクター基板間に高電圧を加え、静電的反発力によりポリマーが極細化されると同時に、ポリマーを捕集することにより、一段階で極細繊維構造体及び不織布を得る紡糸方法である。通常、繊維構造体は、紡糸工程の際、ポリマー溶液からの溶媒の蒸発により硬化し、形成される。硬化は、冷却（例えば、試料が高温で液体である場合）、化学的硬化（例えば、硬化用蒸気による処理）、溶媒の蒸発（例えば、試料が室温で液体である場合）などでも行われる。また、製造した不織布は、適宜に配置した構造体上に捕集され、必要であれば剥離することも可能である。

[0003] これまでに、ポリウレタン樹脂のナノファイバーが報告されている（特許文献４及び５）が、これらは滑り性や柔軟性が低く、耐ブロッキング性に劣り、また、用途によっては撥水性が十分でないことが課題となっていた。また、シリコーンレジン（特許文献６）やシルセスキオキサン（特許文献７）からなるナノファイバーも報告されているが、このような三次元的に高密度に架橋したシリコーン樹脂からなる繊維は柔軟性に欠け、加工性に劣るといった問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００８－２２３１８６号公報

特許文献2：特開２０１０－１８９７７１号公報

特許文献3：特開２０１４－１１１８５０号公報

特許文献4：米国特許第４，０４３，３３１号公報

特許文献5：特開２００６－５０１３７３号公報

特許文献6：特開２０１１－５０３３８７号公報

特許文献7：特開２０１４－０２５１５７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の課題は、柔軟性、滑り性、耐ブロッキング性、保温性、水蒸気透過性、撥水性、紡糸性に優れた特性のある繊維及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、下記に示すシリコーン変性ポリウレタン系繊維及びその製造方法が上記課題を解決できることを見出した。

[0007] 即ち、本発明は、下記の繊維及びその製造方法を提供する。

〔１〕

シリコーン変性ポリウレタン樹脂を含む樹脂から形成された繊維。

〔２〕

前記シリコーン変性ポリウレタン樹脂が、ポリオール（Ａ）、鎖伸長剤（Ｂ）、活性水素基含有オルガノポリシロキサン（Ｃ）、及びポリイソシアネート（Ｄ）の反応生成物であり、（Ａ）～（Ｄ）成分の総量１００質量部中、活性水素基含有オルガノポリシロキサン（Ｃ）を０．１～５０質量部含むことを特徴とする〔１〕記載の繊維。

〔３〕

前記活性水素基含有オルガノポリシロキサン（Ｃ）が下記一般式（１）で表されるオルガノポリシロキサンであることを特徴とする〔１〕又は〔２〕記載の繊維。

$R^1SiR^2R^3O(SiR^2R^3O)_nSiR^2R^3R^1$　　（１）

（式中、R^1はそれぞれ独立して、水酸基もしくはメルカプト基を有し、鎖中に酸素原子を介していてもよい炭素数１～１０の１価炭化水素基、又は、第１級アミノ基もしくは第２級アミノ基を有する炭素数１～１０の１価炭化水素基であり、R^2、R^3はそれぞれ独立して、水素原子の一部がフッ素原子置換されていてもよい直鎖状、分岐状、もしくは環状の炭素数１～１０のアルキル基又はアラルキル基、置換基を有していてもよい炭素数５～１２のアリール基、又はビニル基から選択される基であり、ｎは１～２００の整数である。）

〔４〕

前記シリコーン変性ポリウレタン樹脂の数平均分子量が１０，０００～２００，０００である〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の繊維。

〔５〕

繊維径が１００ｎｍ以上１，０００ｎｍ未満である〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の繊維。

〔６〕

〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の繊維からなる繊維積層構造体。

〔７〕

シリコーン変性ポリウレタン樹脂の溶液又は分散液をエレクトロスピニング法によって紡糸することを特徴とする〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の繊維の製造方法。

〔８〕

前記シリコーン変性ポリウレタン樹脂が、有機溶媒、水、もしくはそれらの混合物の溶液又は分散液の状態で供給されることを特徴とする〔７〕記載

の繊維の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明により、柔軟性、滑り性、耐ブロッキング性、保温性、水蒸気透過性、撥水性、紡糸性に優れた特性のある繊維を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]エレクトロスピニング法（静電紡糸法）を用いて、ポリマー溶液を静電場中に吐出することにより不織布を製造する装置の一例を示す概略図である。

[図2]実施例１で得られた不織布の表面のＳＥＭ写真である（倍率２，０００倍）。

[図3]実施例３で得られた不織布の表面のＳＥＭ写真である（倍率２，０００倍）。

[図4]実施例６で得られた不織布の表面のＳＥＭ写真である（倍率２，０００倍）。

[図5]実施例７で得られた不織布の表面のＳＥＭ写真である（倍率２，０００倍）。

[図6]比較例１で得られた不織布の表面のＳＥＭ写真である（倍率２，０００倍）。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について具体的に説明する。

本発明の繊維は、シリコーン変性ポリウレタン樹脂を含む樹脂から形成された繊維であることを特徴とする。

[0011] 前記シリコーン変性ポリウレタン樹脂は、ポリオール（Ａ）、鎖伸長剤（Ｂ）、活性水素基含有オルガノポリシロキサン（Ｃ）、及びポリイソシアネート（Ｄ）を反応させて得られ、（Ａ）～（Ｄ）成分の総量１００質量部中、活性水素基含有オルガノポリシロキサン（Ｃ）を０．１～５０質量部、より好ましくは０．１～４０質量部、更には１～３０質量部含むものであることが好ましい。

[0012] ここで、本発明において反応生成物とは、前記（Ａ）～（Ｄ）成分のみの反応生成物に限るものではなく、（Ａ）～（Ｄ）成分に加えてポリアミン（Ｅ）等の他成分を含んだものの反応生成物であってもよい。

[0013] 本発明において、前記シリコーン変性ポリウレタン樹脂は、公知のポリウレタンの合成方法を利用することによって製造することができる。例えば、ポリオール（Ａ）、鎖伸長剤（Ｂ）、活性水素基含有オルガノポリシロキサン（Ｃ）、及びポリイソシアネート（Ｄ）の反応によりシリコーン変性ポリウレタン樹脂を得ることができる。

[0014] 前記ポリオール（Ａ）は、数平均分子量５００以上、好ましくは５００～１０，０００、より好ましくは７００～３，０００の高分子ポリオールであり、活性水素基含有オルガノポリシロキサン（Ｃ）以外のものを用いることができる。高分子ポリオールの具体例としては、以下に示す（ｉ）～（ｖｉ）の群に属するものを挙げることができる。なお、本発明において、数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリメタクリル酸メチル換算の値である。

（ｉ）ポリエーテルポリオール；例えば、アルキレンオキシド（エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等）、及び／又は、複素環式エーテル（テトラヒドロフラン等）を重合又は共重合して得られるもの、具体的にはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール－ポリテトラメチレングリコール（ブロック又はランダム）、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレングリオール等。

（ｉｉ）ポリエステルポリオール；例えば、脂肪族系ジカルボン酸類（例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸等）及び／又は芳香族系ジカルボン酸（例えば、イソフタル酸、テレフタル酸等）と低分子量グリコール類（例えば、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，４－ブチレングリコール、１，６－ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、１，

４－ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン等）とを縮重合したもの、具体的にはポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリネオペンチルアジペートジオール、ポリエチレン／ブチレンアジペートジオール、ポリネオペンチル／ヘキシルアジペートジオール、ポリ－３－メチルペンタンアジペートジオール、ポリブチレンイソフタレートジオール等。

（ｉｉｉ）ポリラクトンポリオール；例えば、ポリカプロラクトンジオール又はトリオール、ポリ－３－メチルバレロラクトンジオール等。

（ｉｖ）ポリカーボネートポリオール；例えば、ポリカーボネートポリオールの具体例としては、ポリトリメチレンカーボネートジオール、ポリテトラメチレンカーボネートジオール、ポリペンタメチレンカーボネートジオール、ポリネオペンチルカーボネートジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリ（１，４－シクロヘキサンジメチレンカーボネート）ジオール、ポリデカメチレンカーボネートジオール、及びこれらのランダム／ブロック共重合体等。

（ｖ）ポリオレフィンポリオール；例えば、ポリブタジエングリコール、ポリイソプレングリコール又は、その水素化物等。

（ｖｉ）ポリメタクリレートポリオール；例えば、α，ω－ポリメチルメタクリレートジオール、α，ω－ポリブチルメタクリレートジオール等。

これらの中でも、ポリエーテルポリオールが好ましく、より好ましくはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、又はポリテトラメチレンエーテルグリコールである。

[0015] 鎖伸長剤（Ｂ）は、数平均分子量５００未満、好ましくは６０以上５００未満、より好ましくは７５～３００の短鎖ポリオールであり、例えば、エチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，６－ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族グリコール類及びそのアルキレンオキシド低モル付加物（数平均分子量５００未満）；１，４－ビ

スヒドロキシメチルシクロヘキサン、２－メチル－１，１－シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式系グリコール類及びそのアルキレンオキシド低モル付加物（数平均分子量５００未満）；キシリレングリコールなどの芳香族グリコール類及びそのアルキレンオキシド低モル付加物（数平均分子量５００未満）；ビスフェノールＡ、チオビスフェノール、スルホンビスフェノールなどのビスフェノール類及びそのアルキレンオキシド低モル付加物（数平均分子量５００未満）；炭素数１～１８のアルキルジエタノールアミンなどのアルキルジアルカノールアミン類；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、トリス－（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、１，１，１－トリメチロールエタン、１，１，１－トリメチロールプロパンなどの多価アルコール系化合物が挙げられる。これらの中で脂肪族グリコール類がより好ましく、更に好ましくはエチレングリコール、１，３－プロパンジオール又は１，４－ブタンジオールである。

[0016] 鎖伸長剤（Ｂ）の使用量は、前記ポリオール（Ａ）１００質量部に対して１～２００質量部、特に１０～３０質量部であることが好ましい。

[0017] 前記活性水素基含有オルガノポリシロキサン（Ｃ）は、式（１）で表されるオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

$$R^1SiR^2R^3O(SiR^2R^3O)_nSiR^2R^3R^1 \quad (1)$$

式中、R^1はそれぞれ独立して、水酸基もしくはメルカプト基を有し、鎖中に酸素原子を介していてもよい炭素数１～１０の１価炭化水素基、又は、第１級アミノ基もしくは第２級アミノ基を有する炭素数１～１０の１価炭化水素基である。

[0018] 前記の水酸基もしくはメルカプト基を有し、鎖中に酸素原子を介していてもよい炭素数１～１０の１価炭化水素基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、２－ヒドロキシエター１－イル基、２－ヒドロキシプロパー１－イル基、３－ヒドロキシプロパー１－イル基、２－ヒドロキシブター１－イル基、３－ヒドロキシブター１－イル基、４－ヒドロキシブター１－イル基、２

－ヒドロキシフェニル基、３－ヒドロキシフェニル基、４－ヒドロキシフェニル基、２－（ヒドロキシメトキシ）エター１－イル基、２－（２－ヒドロキシエトキシ）エター１－イル基、２－（２－ヒドロキシプロポキシ）エター１－イル基、２－（３－ヒドロキシプロポキシ）エター１－イル基、２－（２－ヒドロキシブトキシ）エター１－イル基、２－（３－ヒドロキシブトキシ）エター１－イル基、２－（４－ヒドロキシブトキシ）エター１－イル基、３－（ヒドロキシメトキシ）プロパー１－イル基、３－（２－ヒドロキシエトキシ）プロパー１－イル基、３－（２－ヒドロキシプロポキシ）プロパー１－イル基、３－（３－ヒドロキシプロポキシ）プロパー１－イル基、３－（２－ヒドロキシブトキシ）プロパー１－イル基、３－（３－ヒドロキシブトキシ）プロパー１－イル基、３－（４－ヒドロキシブトキシ）プロパー１－イル基、メルカプトメチル基、２－メルカプトエター１－イル基、２－メルカプトプロパー１－イル基、３－メルカプトプロパー１－イル基、２－メルカプトブター１－イル基、３－メルカプトブター１－イル基、４－メルカプトブター１－イル基、２－（メルカプトメトキシ）エター１－イル基、２－（２－メルカプトエトキシ）エター１－イル基、２－（２－メルカプトプロポキシ）エター１－イル基、２－（３－メルカプトプロポキシ）エター１－イル基、２－（２－メルカプトブトキシ）エター１－イル基、２－（３－メルカプトブトキシ）エター１－イル基、２－（４－メルカプトブトキシ）エター１－イル基、３－（メルカプトメトキシ）プロパー１－イル基、３－（２－メルカプトエトキシ）プロパー１－イル基、３－（２－メルカプトプロポキシ）プロパー１－イル基、３－（３－メルカプトプロポキシ）プロパー１－イル基、３－（２－メルカプトブトキシ）プロパー１－イル基、３－（３－メルカプトブトキシ）プロパー１－イル基、３－（４－メルカプトブトキシ）プロパー１－イル基等が挙げられる。

[0019] 前記の第１級アミノ基もしくは第２級アミノ基を有する炭素数１～１０の１価炭化水素基としては、例えば、アミノメチル基、２－アミノエター１－イル基、２－アミノプロパー１－イル基、３－アミノプロパー１－イル基、

２－アミノブター１－イル基、３－アミノブター１－イル基、４－アミノブター１－イル基、Ｎ－メチルアミノメチル基、Ｎ－メチル－２－アミノエター１－イル基、Ｎ－メチル－２－アミノプロパー１－イル基、Ｎ－メチル－３－アミノプロパー１－イル基、Ｎ－メチル－２－アミノブター１－イル基、Ｎ－メチル－３－アミノブター１－イル基、Ｎ－メチル－４－アミノブター１－イル基、Ｎ－エチルアミノメチル基、Ｎ－エチル－２－アミノエター１－イル基、Ｎ－エチル－２－アミノプロパー１－イル基、Ｎ－エチル－３－アミノプロパー１－イル基、Ｎ－エチル－２－アミノブター１－イル基、Ｎ－エチル－３－アミノブター１－イル基、Ｎ－エチル－４－アミノブター１－イル基、Ｎ－ブチルアミノメチル基、Ｎ－ブチル－２－アミノエター１－イル基、Ｎ－ブチル－２－アミノプロパー１－イル基、Ｎ－ブチル－３－アミノプロパー１－イル基、Ｎ－ブチル－２－アミノブター１－イル基、Ｎ－ブチル－３－アミノブター１－イル基、Ｎ－ブチル－４－アミノブター１－イル基等が挙げられる。

[0020] 前記のR^1のうち、好ましくは第１級水酸基もしくは第２級水酸基を有し、鎖中に酸素原子を介していてもよい炭素数２～６の１価炭化水素基、又は第１級アミノ基もしくは第２級アミノ基を有する炭素数２～６の１価炭化水素基であり、より好ましくは２－ヒドロキシエター１－イル基、３－ヒドロキシプロパー１－イル基、３－（２－ヒドロキシエトキシ）プロパー１－イル基、又は３－アミノプロパー１－イル基である。

[0021] 前記式（１）におけるR^2、R^3はそれぞれ独立して、水素原子の一部がフッ素原子置換されていてもよい直鎖状、分岐状、もしくは環状の炭素数１～１０のアルキル基又はアラルキル基、置換基を含んでもよい炭素数５～１２のアリール基、又はビニル基から選択される基である。

[0022] 前記の直鎖状、分岐状、もしくは環状の炭素数１～１０のアルキル基又はアラルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、シクロヘキシル基、２－エチルヘキサー１－イル基、２－フェニルエター１－イル基、２－メチル－２－フェニルエター１－

イル基等が挙げられる。

[0023] 前記の水素原子の一部がフッ素原子置換された直鎖状、分岐状、もしくは環状の炭素数１～１０のアルキル基としては、例えば、３，３，３－トリフルオロプロピル基、３，３，４，４，４－ペンタフルオロブチル基、３，３，４，４，５，５，６，６，６－ノナフルオロヘキシル基、３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，７－ウンデカフルオロヘプチル基、３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクチル基、３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，９－ペンタデカフルオロノニル基、３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，１０，１０，１０－ヘプタデカフルオロデシル基等が挙げられる。

[0024] 置換基を有していてもよい炭素数５～１２のアリール基は、例えば、フェニル基、２－メチル－１－フェニル基、３－メチル－１－フェニル基、４－メチル－１－フェニル基、２，３－ジメチル－１－フェニル基、３，４－ジメチル－１－フェニル基、２，３，４－トリメチル－１－フェニル基、２，４，６－トリメチル－１－フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

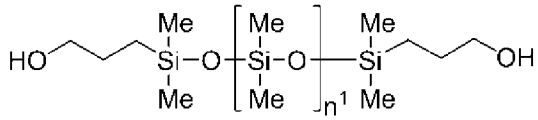
[0025] 前記のR^2、R^3のうち、好ましくはメチル基、フェニル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基、又はビニル基からなる群から選択される基である。

[0026] 前記式（１）において、ｎは１～２００の整数であり、好ましくは５～５０の整数である。

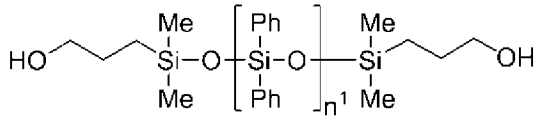
[0027] このような活性水素基含有オルガノポリシロキサンは、それぞれ必要な置換基に応じて合成してもよいが、市販品を使用してもよい。例えば、下記化合物（１－１）～（１－１１）、（２－１）～（２－１１）、（３－１）～（３－１１）、（４－１）～（４－１１）等が挙げられる。なお、下記式において、Ｍｅはメチル基、Ｐｈはフェニル基を示す。

[0028]

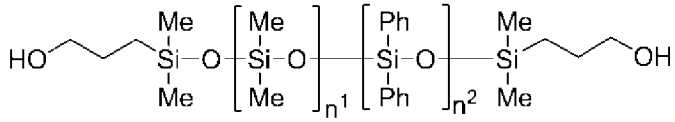
[化1]



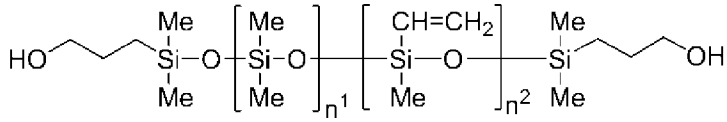
(1-1)



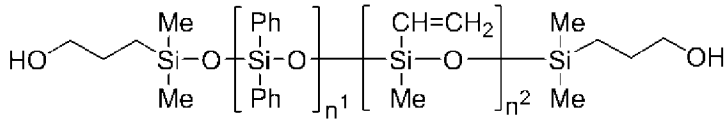
(1-2)



(1-3)



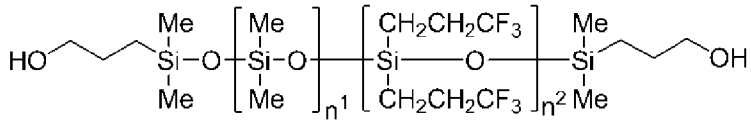
(1-4)



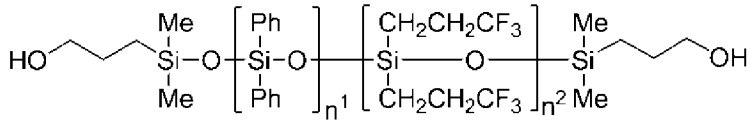
(1-5)

[0029]

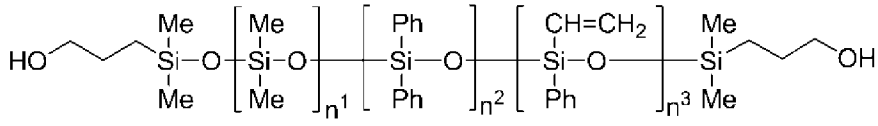
[化2]



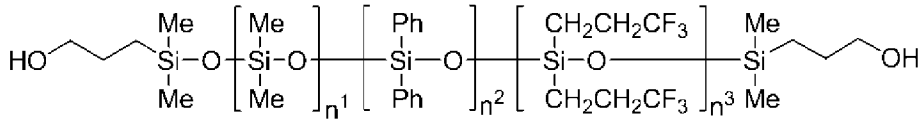
(1-6)



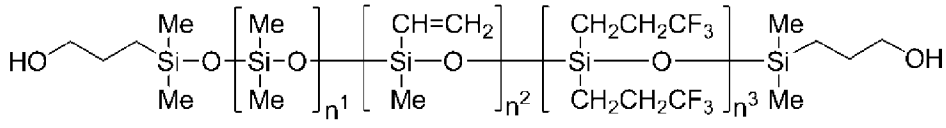
(1-7)



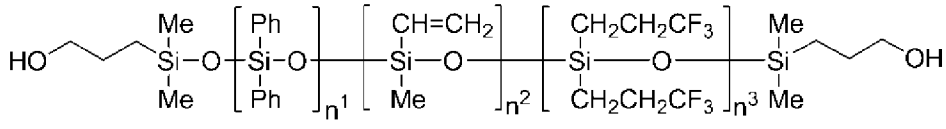
(1-8)



(1-9)



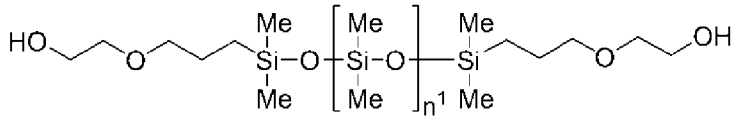
(1-10)



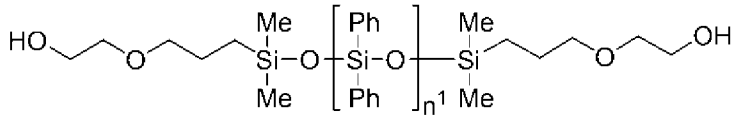
(1-11)

[0030]

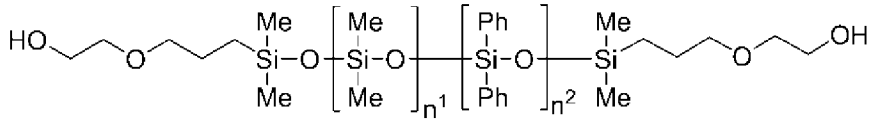
[化3]



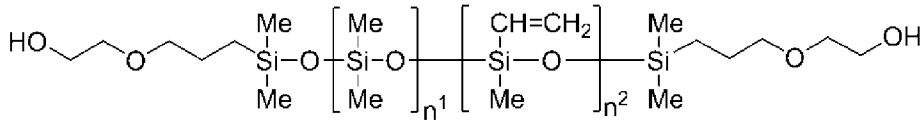
(2-1)



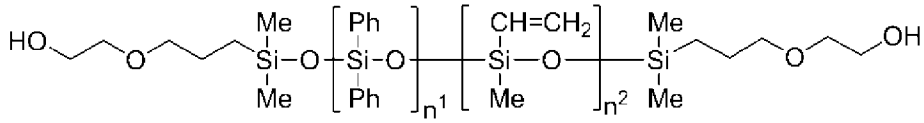
(2-2)



(2-3)



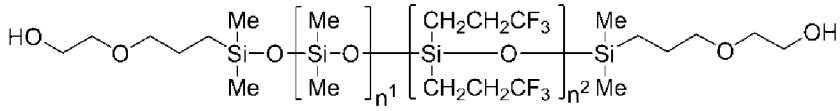
(2-4)

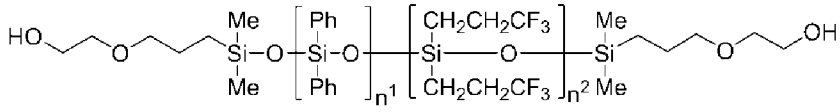


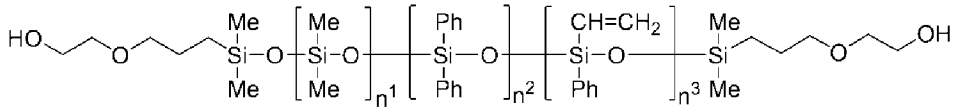
(2-5)

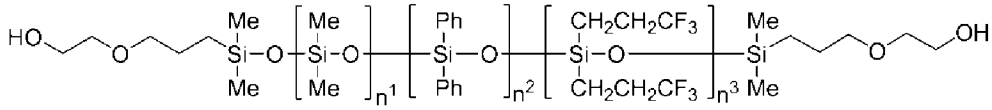
[0031]

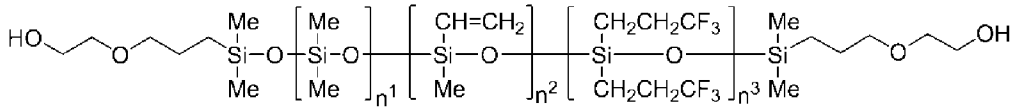
[化4]

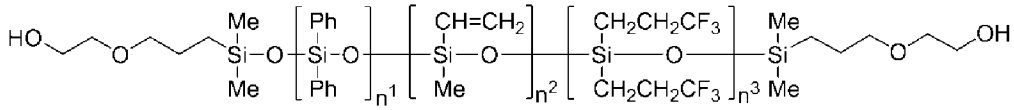

(2-6)


(2-7)


(2-8)

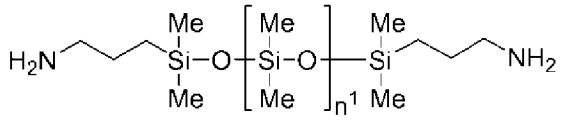

(2-9)


(2-10)

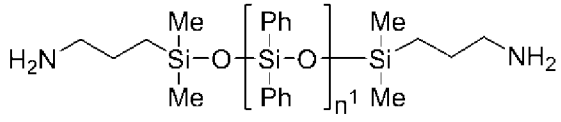

(2-11)

[0032]

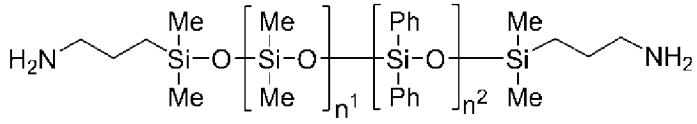
[化5]



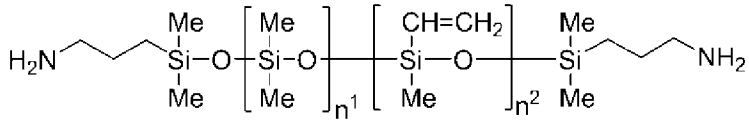
(3-1)



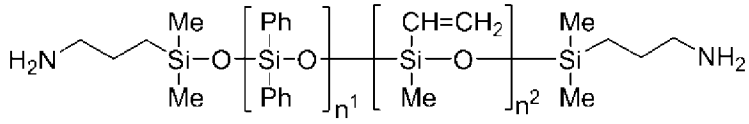
(3-2)



(3-3)



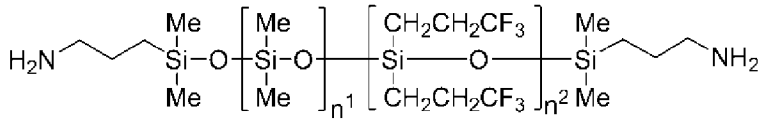
(3-4)



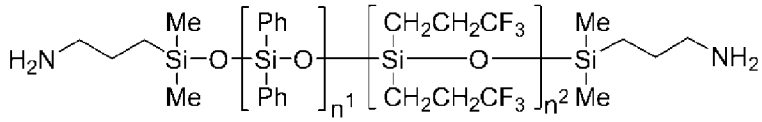
(3-5)

[0033]

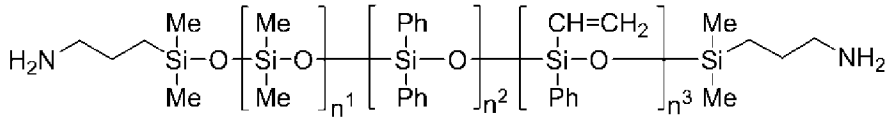
[化6]



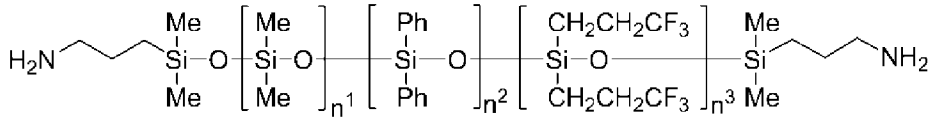
(3-6)



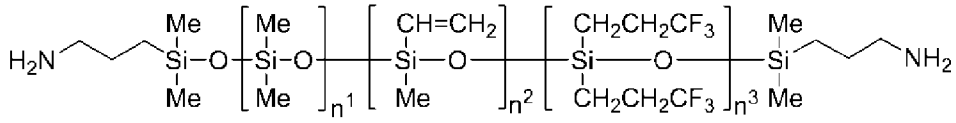
(3-7)



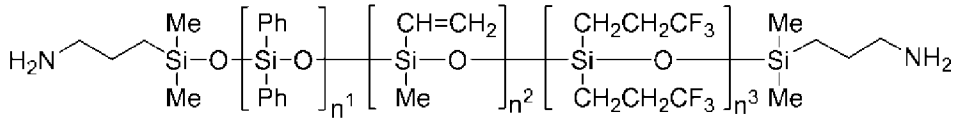
(3-8)



(3-9)



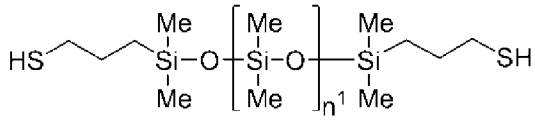
(3-10)



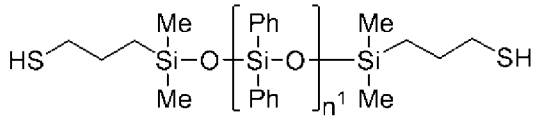
(3-11)

[0034]

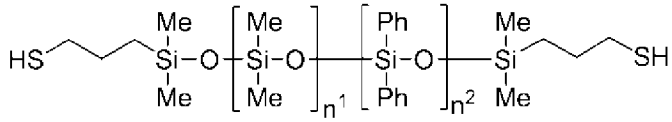
[化7]



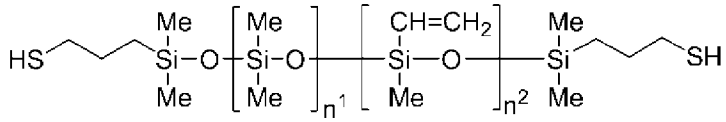
(4-1)



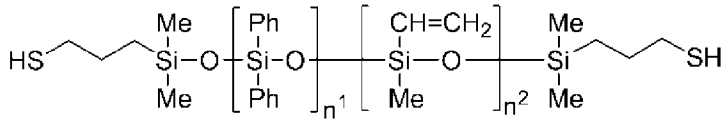
(4-2)



(4-3)



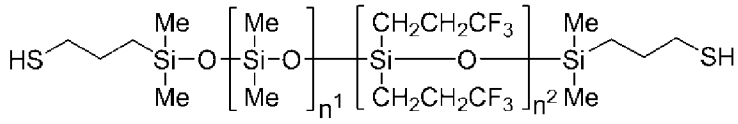
(4-4)



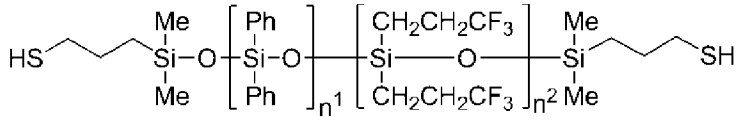
(4-5)

[0035]

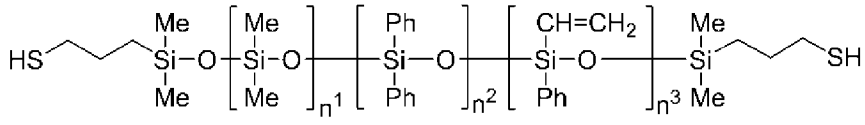
[化8]



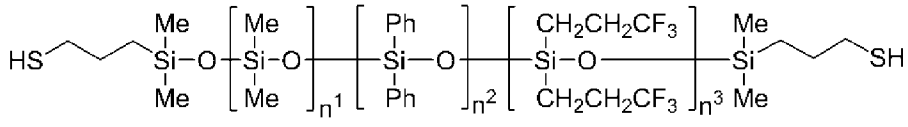
(4-6)



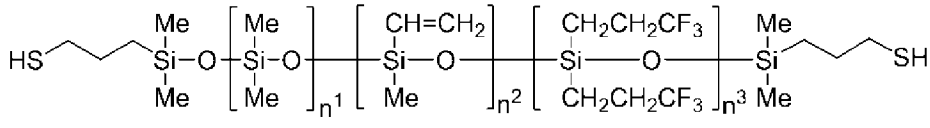
(4-7)



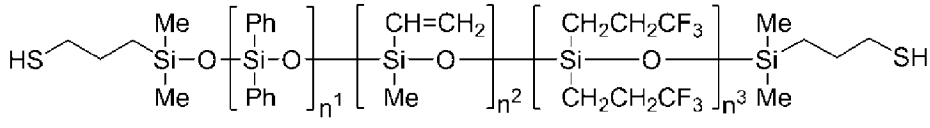
(4-8)



(4-9)



(4-10)



(4-11)

[0036] 但し、上記化合物（１－１）、（１－２）、（２－１）、（２－２）、（３－１）、（３－２）、（４－１）、及び（４－２）において、ｎ＝ｎ[1]、ｎ[1]は１以上であり、上記化合物（１－３）～（１－７）、（２－３）～（２－７）、（３－３）～（３－７）、及び（４－３）～（４－７）において、ｎ[1]＋ｎ[2]＝ｎであり、ｎ[1]は１以上、ｎ[2]は１以上であり、上記化合物（１－８）～（１－１１）、（２－８）～（２－１１）、（３－８）～（３－１１）、及び（４－８）～（４－１１）において、ｎ[1]＋ｎ[2]＋ｎ[3]＝ｎであり、ｎ[1]、ｎ[2]、ｎ[3]は、それぞれが１以上である。なお、各繰り返し単位の配列はブロックであってもランダムであってもよい。

このような化合物は、例えば、活性水素基含有ジシロキサンと任意の置換基を持つ環状シロキサンとを酸又はアルカリ条件下で反応させることにより

合成が可能である。

[0037] なお、活性水素基含有オルガノポリシロキサン（Ｃ）の使用量は、上述した通りである。

[0038] ポリイソシアネート（Ｄ）としては、従来公知のいずれのものも使用できるが、例えば、好ましいものとして、トルエン－２，４－ジイソシアネート、４－メトキシ－１，３－フェニレンジイソシアネート、４－イソプロピル－１，３－フェニレンジイソシアネート、４－クロル－１，３－フェニレンジイソシアネート、４－ブトキシ－１，３－フェニレンジイソシアネート、２，４－ジイソシアネートジフェニルエーテル、４，４’－メチレンビス（フェニレンイソシアネート）（ＭＤＩ）、ジュリレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、１，５－ナフタレンジイソシアネート、ベンジジンジイソシアネート、ｏ－ニトロベンジジンジイソシアネート、４，４’－ジイソシアネートジベンジルなどの芳香族ジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、１，４－テトラメチレンジイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、１，１０－デカメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート；１，４－シクロヘキシレンジイソシアネート、１，５－テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（Ｈ１２ＭＤＩ）、水添ＸＤＩなどの脂環式ジイソシアネートなど、或いはこれらのジイソシアネート化合物と低分子量のポリオールやポリアミンを末端がイソシアネートとなるように反応させて得られるポリウレタンプレポリマーなども使用することができる。

[0039] ポリイソシアネート（Ｄ）の使用量は、前記（Ａ）～（Ｃ）成分由来の活性水素基に対するイソシアネート基の当量比が、０．９～１．１となる配合量が好ましく、より好ましくは０．９５～１．０５となる範囲、特に好ましくは０．９９～１．０１となる範囲である。

[0040] 本発明のシリコーン変性ポリウレタン樹脂の合成において、ポリアミン（Ｅ）を添加してもよい。ポリアミン（Ｅ）としては、例えば、短鎖ジアミン

、脂肪族系ジアミン、芳香族系ジアミン、長鎖ジアミン類及びヒドラジン類等が挙げられ、活性水素基含有オルガノポリシロキサン（Ｃ）以外のものが使用できる。短鎖ジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン及びオクタメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン化合物、フェニレンジアミン、３，３’－ジクロロ－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－メチレンビス（フェニルアミン）、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル及び４，４’－ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族ジアミン化合物、シクロペンタンジアミン、シクロヘキシルジアミン、４，４－ジアミノジシクロヘキシルメタン、１，４－ジアミノシクロヘキサン及びイソホロンジアミンなどの脂環式ジアミン化合物等が挙げられる。長鎖ジアミン類としては、アルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）の重合体又は共重合体から得られるものが例示され、具体的にはポリオキシエチレンジアミン、ポリオキシプロピレンジアミン等が挙げられる。ヒドラジン類としては、ヒドラジン、カルボジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド及びフタル酸ジヒドラジド等が挙げられる。また、アミノ変性タイプのシランカップリング剤を使用すれば、自己硬化反応型の塗料の設計が可能になる。例えば、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン（信越化学工業（株）製ＫＢＭ－６０２）、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製ＫＢＭ－６０３）、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジエトキシシラン（信越化学工業（株）製ＫＢＥ－６０２）、３－アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製ＫＢＥ－６０３）、３－アミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業（株）製ＫＢＥ－９０３）、３－ウレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0041] なお、ポリアミン（Ｅ）の使用量は、これを配合する場合、前記（Ａ）～（Ｄ）成分の合計量１００質量部に対して１～３０質量部、より好ましくは

１～１５質量部である。

[0042] 本発明のシリコーン変性ポリウレタン樹脂の合成において、必要に応じて触媒を使用できる。例えば、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズフタレート、ジブチルスズジオクタノエート、ジブチルスズビス（２－エチルヘキサノエート）、ジブチルスズビス（メチルマレエート）、ジブチルスズビス（エチルマレエート）、ジブチルスズビス（ブチルマレエート）、ジブチルスズビス（オクチルマレエート）、ジブチルスズビス（トリデシルマレエート）、ジブチルスズビス（ベンジルマレエート）、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズビスイソオクチルチオグリコレート、ジブチルスズビス２－エチルヘキシルチオグリコレート、ジオクチルスズビス（エチルマレエート）、ジオクチルスズビス（オクチルマレエート）、ジブチルスズジメトキサイド、ジブチルスズビス（ノニルフェノキサイド）、ジブテニルスズオキサイド、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズビス（アセチルアセトナート）、ジブチルスズビス（エチルアセトアセトナート）、ジブチルスズオキサイドとシリケート化合物との反応物、ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物、オクチル酸鉛、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、チタンテトラキス（アセチルアセトナート）、チタンジイソプロポキシビス（アセチルアセトナート）、チタンジイソプロポキシビス（エチルアセテート）、又は塩化チタン等に酒石酸等のジオールを反応させた錯体などの金属と有機及び無機酸の塩、及び有機金属誘導体、トリメチルアミン、トリエチルアミン（Et_3N）、ジイソプロピルエチルアミン（ＤＩＰＥＡ）、トリ－ｎ－ブチルアミン、トリ－ｎ－ペンチルアミン、トリ－ｎ－ヘキシルアミン、トリ－ｎ－ヘプチルアミン、トリ－ｎ－オクチルアミン、Ｎ－メチルピロリジン、Ｎ－メチルピペリジン、Ｎ－メチルモルホリン（ＮＭＯ）、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン（ＴＭＥＤＡ）、Ｎ－メチルイミダゾール（ＮＭＩ）、ピリジン、２，６－ルチジン、１，３，５－コリジン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノピリジン（ＤＭＡＰ）、ピラジン、キノ

リン、１，８－ジアザビシクロ－［５，４，０］－７－ウンデセン（ＤＢＵ）、１，４－ジアザビシクロ－［２，２，２］オクタン（ＤＡＢＣＯ）等の第三級有機塩基触媒等が挙げられる。

[0043] 触媒の使用量は、触媒量であり、好ましくは前記（Ａ）～（Ｅ）成分全体の量に対して０．０１～１０モル％であり、より好ましくは０．１～５モル％である。

[0044] なお、本発明のシリコーン変性ポリウレタン樹脂は無溶剤で合成しても、必要であれば有機溶剤を用いて合成してもよい。有機溶剤として好ましい溶剤としては、イソシアネート基に不活性であるか、又は反応成分よりも低活性なものが挙げられる。例えば、ケトン系溶媒（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メントンなど）、芳香族系炭化水素溶剤（トルエン、ｏ－キシレン、ｍ－キシレン、ｐ－キシレン、１，３，５－メシチレン、１，２，３－メシチレン、１，２，４－メシチレン、エチルベンゼン、ｎ－プロピルベンゼン、ｉ－プロピルベンゼン、ｎ－ブチルベンゼン、ｉ－ブチルベンゼン、ｓｅｃ－ブチルベンゼン、ｔ－ブチルベンゼン、ｎ－ペンチルベンゼン、ｉ－ペンチルベンゼン、ｓｅｃ－ペンチルベンゼン、ｔ－ペンチルベンゼン、ｎ－ヘキシルベンゼン、ｉ－ヘキシルベンゼン、ｓｅｃ－ヘキシルベンゼン、ｔ－ヘキシルベンゼン、スワゾール（コスモ石油（株）製の芳香族系炭化水素溶剤）、ソルベッソ（エクソン化学（株）製の芳香族系炭化水素溶剤）など）、脂肪族系炭化水素溶剤（ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、ｎ－ブチルシクロヘキサン、ｉ－ブチルシクロヘキサン、ｓｅｃ－ブチルシクロヘキサン、ｔ－ブチルシクロヘキサン、ｎ－ペンチルシクロヘキサン、ｉ－ペンチルシクロヘキサン、ｓｅｃ－ペンチルシクロヘキサン、ｔ－ペンチルシクロヘキサン、ｎ－ヘキシルシクロヘキサン、ｉ－ヘキシルシクロヘキサン、ｓｅｃ－ヘキシルシクロヘキサン、ｔ－ヘキシルシクロヘキサン、リモネン）、アルコール系

溶剤（メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ｓ－ブチルアルコール、ｉｓｏ－ブチルアルコール、ｔ－ブチルアルコールなど）、エーテル系溶剤（ジエチルエーテル、ｔ－ブチルメチルエーテル（ＴＢＭＥ）、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル（ＣＰＭＥ）、ジフェニルエーテル、ジメトキシメタン（ＤＭＭ）、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、２－メチルテトラヒドロフラン、２－エチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン（ＴＨＰ）、ジオキサン、トリオキサン、１，２－ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなど）、エステル系溶剤（酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなど）、グリコールエーテルエステル系溶剤（エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、エチル－３－エトキシプロピオネートなど）、アミド系溶剤（ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン（ＤＭＩ）、１，３－ジメチル－３，４，５，６－テトラヒドロ－２（１Ｈ）－ピリミジノン（ＤＭＰＵ）など）、ニトリル系溶剤（アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ベンゾニトリルなど）が挙げられる。これらの内、溶媒回収、ウレタン合成時の溶解性、反応性、沸点、水への乳化分散性を考慮すれば、ＤＭＦ、メチルエチルケトン、酢酸エチル、アセトン、及びテトラヒドロフランなどが好ましい。

[0045] 本発明のシリコーン変性ポリウレタン樹脂の合成工程において、ポリマー末端にイソシアネート基が残った場合、更にイソシアネート末端の停止反応を行ってもよい。例えば、モノアルコールやモノアミンのような単官能性の化合物のほか、イソシアネートに対して異なる反応性をもつ２種の官能基を有するような化合物であっても使用することができ、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｔ－ブチルアルコール

などのモノアルコール；モノエチルアミン、ｎ－プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミンなどのモノアミン；モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミン等が挙げられ、このなかでもアルカノールアミン類が反応制御し易いという点で好ましい。

[0046] 前記シリコーン変性ポリウレタン樹脂の数平均分子量は、１０，０００～２００，０００であることが好ましい。シリコーン変性ポリウレタン樹脂の数平均分子量が前記範囲中にあれば、ポリマー溶液中で高分子鎖同士が十分に絡み合い、繊維化しやすくなる。また、ポリマー溶液がエレクトロスピニング法による紡糸に適した粘度を発現させる点からも、数平均分子量の範囲は前記範囲であることが好ましい。特に好ましい数平均分子量は４０，０００～１２０，０００である。なお、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリメタクリル酸メチル換算値である。

[0047] 本発明においては、得られる繊維の種々の特性を改善する目的で、無機もしくは有機物フィラー等の各種添加物を配合することもできる。添加物を配合する場合は、所定量をシリコーン変性ポリウレタン樹脂製造時の反応系中に予め添加しておくと均一にフィラー等の添加物分散した不織布が得られるので好ましい。

また、本発明の効果を害さない範囲で、その他の樹脂を混合した樹脂組成物としてもよい。更に、発明の効果を害さない範囲で、核剤、カーボンブラック、無機焼成顔料等の顔料、酸化防止剤、安定剤、可塑剤、滑剤、離型剤及び難燃剤等の添加剤を添加して、所望の特性を付与することができる。

[0048] 本発明に係る繊維は、前記シリコーン変性ポリウレタン樹脂を含む樹脂から形成されるものであり、該樹脂は前記シリコーン変性ポリウレタン樹脂のみから形成されていることが好ましいが、必要に応じビニル樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、オレフィン樹脂、シリコーン樹脂等の樹脂を単独で又は２種以上併用して０～５０質量％、より好ましくは０～２０質量％含有してもよい。

[0049] 本発明において、繊維積層構造体とは、得られた単数又は複数の繊維が積層され、織る、編むもしくはその他の手法により形成された立体構造体を指す。具体的な繊維積層構造体の形態としては、例えば不織布、チューブ、メッシュ等が挙げられる。

[0050] 本発明からなる不織布について、弾性率は１～２０ＭＰａ、より好ましくは２～１０ＭＰａであり、表面の動摩擦係数は０．５～２．０、より好ましくは０．５～１．０であり、熱伝導率は０．００１～０．０２Ｗ／ｍＫ、より好ましくは０．０１～０．０２Ｗ／ｍＫであり、水接触角は１００°以上（撥水性）、より好ましくは１２０～１６０°であり、水分率は１５０％以下、より好ましくは５０～１２０％であり、破断伸びは８０％以上であり、より好ましくは１００％以上である。

[0051] 本発明のシリコーン変性ポリウレタン樹脂からなる繊維は、下記三つの工程を経て製造されることが好ましい。第一工程は、シリコーン変性ポリウレタン樹脂を製造する工程であり、第二工程は、有機溶媒、水、もしくはそれらの混合物を用いて、前記シリコーン変性ポリウレタン樹脂を含む溶液又は分散液を調製する工程であり、第三工程は、前記シリコーン変性ポリウレタン樹脂の溶液又は分散液を紡糸する工程である。

[0052] 第一工程のシリコーン変性ポリウレタン樹脂を製造する工程としては、例えば、分子内に活性水素基を含まない有機溶剤の存在下、又は溶剤の不存在下に、ポリオール（Ａ）、鎖伸長剤（Ｂ）、活性水素基含有オルガノポリシロキサン（Ｃ）、及びポリイソシアネート（Ｄ）を、イソシアネート基と活性水素基との当量比が、通常０．９～１．１となる配合で、ワンショット法、又は多段法により、通常、２０～１５０℃、好ましくは５０～１１０℃で反応し、生成した樹脂を水と中和剤で乳化した後、必要に応じて脱溶剤工程を経て本発明のシリコーン変性ポリウレタン樹脂（又はその水中乳化体）を得ることができる。

[0053] 前記第二工程は、有機溶媒、水、もしくはそれらの混合物を用いて、前記シリコーン変性ポリウレタン樹脂を含む樹脂の溶液又は分散液を調製する工

程である。前記溶液又は分散液の固形分濃度は１０～５０質量％であることが好ましい。固形分濃度が１０質量％より小さいと、繊維を形成することが困難で、粒子状もしくはビーズ状となり好ましくない。また、５０質量％より大きいと、得られる繊維の繊維径が大きくなり、また、液の粘度が高くなることにより、紡糸装置中において送液不良やノズル詰まりが起こりやすくなるために好ましくない。より好ましい固形分濃度は２０～４０質量％である。

[0054] 前記第二工程において使用する溶媒は、１気圧下での沸点が３００℃以下であり、２５℃で液体である物質であり、シリコーン変性ポリウレタン樹脂及び必要に応じて添加する樹脂を溶解するものであれば特に限定されない。例えば、シリコーン変性ポリウレタン樹脂の重合の際に用いた溶媒を用いることが可能で、重合で得られたシリコーン変性ポリウレタン樹脂溶液をそのまま用いることもできる。それ以外の溶媒としては、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン等を代表とする有機溶媒（エーテル系化合物、アルコール系化合物、ケトン系化合物、アミド系化合物、ニトリル系化合物、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素）、及び水から選ばれた少なくとも１種類以上の混合溶媒が挙げられる。

[0055] エーテル系化合物としては、例えば、ジエチルエーテル、ｔ－ブチルメチルエーテル（ＴＢＭＥ）、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル（ＣＰＭＥ）、ジフェニルエーテル、ジメトキシメタン（ＤＭＭ）、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、２－メチルテトラヒドロフラン、２－エチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン（ＴＨＰ）、ジオキサン、トリオキサン、１，２－ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等が挙げられ、特に好ましくはＴＨＦである。アルコール系化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、ｎ－ブチルアルコール、ｉ－ブチルアルコール、ｓ－ブチルアルコール、ｔ－ブチルアルコール、エチレングリコール、２－メトキシエタノール、２－（２－メトキシエトキシ）エタ

ノール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、２－ブテン－１，４－ジオール、２－メチル－２，４－ペンタンジオール、グリセリン、２－エチル－２－メルカプトメチル－１，３－プロパンジオール、１，２，６－ヘキサントリオール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、フェノール等が挙げられ、特に好ましくはメタノール、エタノール、エチレングリコールである。ケトン系化合物としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセトン、リモネン等が挙げられ、特に好ましくはメチルエチルケトンである。アミド系化合物としては、例えば、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、Ｎ－エチルピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン（ＤＭＩ）、１，３－ジメチル－３，４，５，６－テトラヒドロ－２（１Ｈ）－ピリミジノン（ＤＭＰＵ）等が挙げられ、特に好ましくはジメチルホルムアミドである。ニトリル系化合物としては、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ベンゾニトリル等が挙げられ、特に好ましくはアセトニトリル又はプロピオニトリルである。脂肪族及び芳香族炭化水素としては、例えば、トルエン、ｏ－キシレン、ｍ－キシレン、ｐ－キシレン、１，３，５－メシチレン、１，２，３－メシチレン、１，２，４－メシチレン、エチルベンゼン、ｎ－プロピルベンゼン、ｉ－プロピルベンゼン、ｎ－ブチルベンゼン、ｉ－ブチルベンゼン、ｓｅｃ－ブチルベンゼン、ｔ－ブチルベンゼン、ｎ－ペンチルベンゼン、ｉ－ペンチルベンゼン、ｓｅｃ－ペンチルベンゼン、ｔ－ペンチルベンゼン、ｎ－ヘキシルベンゼン、ｉ－ヘキシルベンゼン、ｓｅｃ－ヘキシルベンゼン、ｔ－ヘキシルベンゼン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、ｎ－ブチルシクロヘキサン、ｉ－ブチルシクロヘキサン、ｓｅｃ－ブチルシクロヘキサン、ｔ－ブチルシクロヘキサ

ン、ｎ－ペンチルシクロヘキサン、ｉ－ペンチルシクロヘキサン、ｓｅｃ－ペンチルシクロヘキサン、ｔ－ペンチルシクロヘキサン、ｎ－ヘキシルシクロヘキサン、ｉ－ヘキシルシクロヘキサン、ｓｅｃ－ヘキシルシクロヘキサン、ｔ－ヘキシルシクロヘキサン、リモネン、α，α，α－トリフルオロメチルベンゼン等が挙げられる。

[0056] 混合溶媒の組み合わせとしては、エーテル系化合物と水、エーテル系化合物とアルコール系化合物、ケトン系化合物と水、又はアミド系化合物とケトン系化合物との組み合わせが好ましい。より好ましくは、アミド系化合物とケトン系化合物の混合溶媒であり、混合比率としては、低沸点のケトン系化合物を用いると蒸発速度が上がり、紡糸し難くなるため、アミド系化合物とケトン系化合物の場合は５０：５０～８０：２０（いずれも質量比）がより好ましい。

[0057] 前記シリコーン変性ポリウレタン樹脂を含む樹脂の溶液又は分散液の粘度は１～１，５００ｄＰａ・ｓの範囲であることが好ましい。特に好ましい粘度は２００～８００ｄＰａ・ｓである。なお、粘度は回転粘度計による２５℃の粘度である。

[0058] 前記第三工程は、前記シリコーン変性ポリウレタン樹脂の溶液又は分散液を紡糸する工程である。紡糸方法としては特に限定されないが、エレクトロスピニング法（静電紡糸法・電界紡糸法・溶融法）が好ましい。

[0059] エレクトロスピニング法では、ポリマー溶液を、ノズルとコレクター間の電極間に高電圧を印加することで形成された静電場中に吐出し、形成される繊維を捕集基板に積層することによって不織布を得ることができる。ここで、不織布とは既に溶媒が蒸発及び除去された状態のみに限定されず、溶媒を含んでいる状態も指す。

[0060] 本発明において好ましく用いられるエレクトロスピニング法による紡糸装置について説明する。前記電極は、金属、無機物、又は有機物のいかなるものでも導電性を示すものが使用できる。また、絶縁物上に導電性を示す金属、無機物、又は有機物の薄膜を持つものであってもよい。前記静電場はノズ

ルとターゲット間に高電圧を印加することで形成されるもので、一対又は複数の電極間で形成されたものでもよい。例えば、電圧値が異なる電極が２つ（例えば１５ｋＶと１０ｋＶ）と、アースに接続された電極との合計３つの電極を用いる場合も含み、又はそれ以上の複数電極を使う場合も含む。

[0061] エレクトロスピニング法により繊維を製造する際に用いる溶媒は、単独で使用してもよく複数の溶媒を組み合わせてもよい。また、溶剤の蒸発速度を調節する方法として、ノズル形状を調整する方法、混合溶媒を用いる方法、紡糸環境温度又は湿度を調整する方法等が挙げられ、適宜組み合わせて使用できる。これらの中でも、混合溶媒を用いる解決方法が簡便で有効である。

[0062] 調製したポリマー溶液をノズルより静電場中へ吐出するには、任意の方法を用いることができる。例えば、図１において、ポリマー溶液２をノズル１を備えたポリマー溶液槽へ供給し、静電場中に固定したポリマー溶液槽のノズルからポリマー溶液を噴出させ繊維化させる。このためには適宜な装置を用いることができ、例えば筒状の注射器シリンジ３のポリマー溶液保持部分の先端部に、適宜の手段、例えば高電圧発生器５により電圧をかけた注射針状のノズル１を、電極を接地した捕集基板４から適当な距離に設置する。ポリマー溶液２がノズル１の先端から噴出するときに、ノズル１の先端と捕集基板４の間に繊維を形成することができる。

[0063] ポリマー溶液を静電場中に導入する他の方法としては、公知の方法を使用でき、例えば、ノズルを有するポリマー溶液の入ったシリンジに直接、繊維状構造体を捕集する電極と対になる電極を挿入してもよい。シリンジでは容量が小さい場合が多いため、シリンジの代わりにタンクを使用してもよく、タンクの上部から圧力を掛けることで底部のノズルから紡糸してもよく、逆のタンクの下部から圧力を掛けることでタンク上部のノズルから紡糸してもよい。この時、電極をノズルに直接付着させず、吹き出し口の近くに電極を配し、アシストエアーで捕集基盤に積層することも可能である（特開２０１０－１２１２２１号公報）。一方、ノズルを使用しない他の紡糸方法として、回転ロールを使った静電紡糸法が提案されている。例えば、回転ロールを

ポリマー溶液で満たした浴に浸漬し、ロール表面上にポリマー溶液を付着させ、この表面に高電圧を印加し、静電紡糸を行う方法である。

[0064] ポリマー溶液をノズルから静電場中に供給する場合、数個のノズル（特開２００７－３０３０３１号公報）やアシストエアーの吹付部を設けること（特開２０１４－４７４４０号公報）で繊維状構造体の生産速度を増加させることも可能である。また、品質を向上させるためにノズルと捕集基板の間に電極体を配置し、所定の電位を付与することで、ナノファイバーの配向性を高める方法（特開２００８－２２３１８６号公報）、複数個のノズルにアシストエアー吹出口を設け、ノズル間の位置を制御したノズルを使用すること（特開２０１４－１７７７２８号公報）や、混合溶液を複数のノズルへ送液する時にギヤポンプを使用することで、均一な繊維径と処理速度を高速化することも可能である（特開２０１０－１８９７７１号公報）。電極間の距離は、電圧、ノズル寸法（直径）、紡糸液流量、紡糸液濃度等に依存するが、コロナ放電を抑えるためにも、例えば印加電圧が１０～２０ｋＶのときには５～３０ｃｍの距離が適当である。コロナ放電を抑える他の方法として真空下で紡糸することも可能である。

[0065] 印加する電圧の大きさは特に限定されないが、印加する電圧は３～１００ｋＶであることが好ましい。印加電圧が３ｋＶ未満になると、クーロン反発が小さくなり繊維化が困難になる傾向があるため好ましくなく、１００ｋＶを超えると、電極間でスパークが発生し、紡糸できない場合があるので好ましくない。より好ましくは５～３０ｋＶである。

[0066] ポリマー溶液が噴出するノズルの寸法は、特に限定されないが、生産性と得られる繊維径とのバランスを考慮すると、０．０５～２ｍｍが好ましく、より好ましくは０．１～１ｍｍである。

[0067] ポリマー溶液の供給速度（又は押出速度）は、特に限定されないが、目的とする繊維径に影響を与えるため、適当な値を設定することが好ましい。供給速度が速すぎると、溶媒の蒸発が不十分となる、クーロン反発が不足する等の影響で、望む繊維が得られない場合がある。供給速度が遅すぎると、繊

維の生産性が低下するため好ましくない。ポリマー溶液の供給速度は、１個のノズル当たり０．０１～０．１ｍｌ／ｍｉｎが好ましい。

[0068] 前記は、電極が捕集基板を兼ねる場合であるが、電極間に設置した捕集基板に繊維を捕集することも可能である。この場合、例えばベルト状の補修基板を電極間に設置することで、連続的な生産も可能となる。

[0069] ポリマー溶液を捕集基板へ積層させる際、溶媒が蒸発して繊維状構造体が形成される。一般的に、室温であれば捕集基板上に捕集されるまでの間に溶媒は蒸発するが、溶媒の蒸発が不十分な場合は減圧条件下で紡糸してもよい。また、紡糸環境温度は、使用する溶媒によって異なり、溶媒の蒸発やポリマー溶液の粘度に依存する。一般的には０～５０℃で行うが、揮発性の低い溶媒を用いた場合は、５０℃を超える温度であってもよく、紡糸装置や得られる繊維積層構造体の機能を損なわない範囲であればよい。湿度は０～５０％ＲＨが適当であるが、ポリマー濃度や溶媒の種類等によって適宜変更可能である。このためにポリマー溶液供給用のシリンジやタンクに温度制御機構や湿度制御機構を設けることも可能である。

[0070] 本発明の繊維は、単独で用いてもよいが、取扱い性やその他の要求事項に合わせて、他の部材と組み合わせて使用してもよい。例えば、捕集基板として不織布、織布、フィルム等の支持基材を用い、その上に本発明の繊維を積層することで、支持基材と本発明の繊維積層構造体を組み合わせた複合材を製造することも可能である。

[0071] 本発明の繊維又は繊維積層構造体の用途としては、フィルター、衣料用、生体適合性材料やその他、各種用途に使用できる。

[0072] 前記フィルター用途としては、例えば、ＨＥＰＡやＵＬＰＡ等の構成部材としてのエアフィルター、ガス透過膜、ガス分離膜、微細孔を必要とする電池セパレーターや燃料電池の高分子電解膜等が挙げられる。

[0073] 前記衣料用の用途としては、例えば、ネックウォーマーやフェイスマスクの口や鼻を直接覆う保護具に使用でき、呼気由来の蒸れの不快感を防止できる。汗を素早く放出するスポーツウェア、低熱伝導率による保温性があるた

めに登山用ウェア、冬季用インナーウェア素材やアウターウェアの裏地素材のファブリック等が挙げられる。

[0074] 前記生体適合性材料の用途としては、例えば、カテーテル、人工血管等の衣料用チューブ、キズパット等の擦傷材料、ガーゼ、再生医療工学の培地等が挙げられる。

[0075] その他の用途としては、例えば、ガラスや金属ケイ素等の研磨パット、パフ等の化粧用道具、汚れ除去等に使われるクリーンクロス、人工皮革の表面部材。水溶性ナノファイバーを使用することで食品添加物等を封入し、徐放できるシート素材等が挙げられる。

実施例

[0076] 以下、本発明を実施例と比較例に基づいて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。なお、実施例、比較例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。また、以下の各実施例及び比較例における評価項目は以下の通りの手法にて実施した。

[0077] 以下の実施例において、数平均分子量（Ｍｎ）はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって測定されるポリメタクリル酸メチル（ＰＭＭＡ）換算の値である。なお、ＧＰＣ測定は、装置：ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ（東ソー社製）、溶剤：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、樹脂濃度：０．１％の条件にて行った。

[0078] ＜シリコーン変性ポリウレタン樹脂の合成＞

（合成例１：ＳｉＰＵ１の合成）

撹拌機、還流冷却管、温度計、窒素吹き込み管、及び開口部を備えた反応容器を用意した。反応容器の内部を窒素ガスで置換しながら、ポリテトラメチレングリコール（商品名「ＰｏｌｙＴＨＦ１０００」、ＢＡＳＦジャパン社製、数平均分子量１，０００、水酸基価１１３ｍｇＫＯＨ／ｇ）２００ｇ、１，４－ブタンジオール３８ｇ、両末端型シリコーンジオール（化合物（２－１）において、ｎ＝１０）０．５ｇ、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）５９１．８ｇを仕込んだ。加熱撹拌を開始して系内が均一となった後、５０

℃で４，４’－メチレンビス（フェニレンイソシアネート）（ＭＤＩ）１５６．０ｇを添加し、次いで、８０℃に昇温して反応させた。赤外吸収スペクトル分析で測定される遊離イソシアネート基による２，２７０ｃｍ$^{-1}$の吸収が消失するまで反応を進行させた。その後、ＤＭＦ５２．６ｇ及びメチルエチルケトン（ＭＥＫ）２７６．２ｇを添加して、シリコーン含有率０．１３％、数平均分子量（Ｍｎ）７８，０００、固形分３０％のシリコーンポリウレタン樹脂ＳｉＰＵ１の溶液を得た。結果を表１に示す。

[0079]（合成例２：ＳｉＰＵ２の合成）

撹拌機、還流冷却管、温度計、窒素吹き込み管、及び開口部を備えた反応容器を用意した。反応容器の内部を窒素ガスで置換しながら、ポリテトラメチレングリコール（商品名「ＰｏｌｙＴＨＦ１０００」、ＢＡＳＦジャパン社製、数平均分子量１，０００、水酸基価１１３ｍｇＫＯＨ／ｇ）２００ｇ、１，４－ブタンジオール３８ｇ、両末端型シリコーンジオール（化合物（２－１）において、ｎ＝１０）５ｇ、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）５９９．４ｇを仕込んだ。加熱撹拌を開始して系内が均一となった後、５０℃で４，４’－メチレンビス（フェニレンイソシアネート）（ＭＤＩ）１５６．６ｇを添加し、次いで、８０℃に昇温して反応させた。赤外吸収スペクトル分析で測定される遊離イソシアネート基による２，２７０ｃｍ$^{-1}$の吸収が消失するまで反応を進行させた。その後、ＤＭＦ５３．３ｇ及びメチルエチルケトン（ＭＥＫ）２７９．７ｇを添加して、シリコーン含有率１．３％、数平均分子量８１，０００、固形分３０％のシリコーンポリウレタン樹脂ＳｉＰＵ２の溶液を得た。結果を表１に示す。

[0080]（合成例３：ＳｉＰＵ３の合成）

撹拌機、還流冷却管、温度計、窒素吹き込み管、及び開口部を備えた反応容器を用意した。反応容器の内部を窒素ガスで置換しながら、ポリテトラメチレングリコール（商品名「ＰｏｌｙＴＨＦ１０００」、ＢＡＳＦジャパン社製、数平均分子量１，０００、水酸基価１１３ｍｇＫＯＨ／ｇ）２００ｇ、１，４－ブタンジオール３８ｇ、両末端型シリコーンジオール（化合物（

２－１）において、ｎ＝１０）４５ｇ、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）６６７．７ｇを仕込んだ。加熱撹拌を開始して系内が均一となった後、５０℃で４，４’－メチレンビス（フェニレンイソシアネート）（ＭＤＩ）１６２．１ｇを添加し、次いで、８０℃に昇温して反応させた。赤外吸収スペクトル分析で測定される遊離イソシアネート基による２，２７０ｃｍ$^{-1}$の吸収が消失するまで反応を進行させた。その後、ＤＭＦ６０．３ｇ及びメチルエチルケトン（ＭＥＫ）３１１．６ｇを添加して、シリコーン含有率１０．１％、数平均分子量８７，０００、固形分３０％のシリコーンポリウレタン樹脂ＳｉＰＵ３の溶液を得た。結果を表１に示す。

[0081] （合成例４：ＳｉＰＵ４の合成）

撹拌機、還流冷却管、温度計、窒素吹き込み管、及び開口部を備えた反応容器を用意した。反応容器の内部を窒素ガスで置換しながら、ポリテトラメチレングリコール（商品名「ＰｏｌｙＴＨＦ１０００」、ＢＡＳＦジャパン社製、数平均分子量１，０００、水酸基価１１３ｍｇＫＯＨ／ｇ）２０ｇ、１，４－ブタンジオール３８ｇ、両末端型シリコーンジオール（化合物（２－１）において、ｎ＝１０）１８０ｇ、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）５５２．８ｇを仕込んだ。加熱撹拌を開始して系内が均一となった後、５０℃で４，４’－メチレンビス（フェニレンイソシアネート）（ＭＤＩ）１３０．５ｇを添加し、次いで、８０℃に昇温して反応させた。赤外吸収スペクトル分析で測定される遊離イソシアネート基による２，２７０ｃｍ$^{-1}$の吸収が消失するまで反応を進行させた。その後、ＤＭＦ４９．１ｇ及びメチルエチルケトン（ＭＥＫ）２５８．０ｇを添加して、シリコーン含有率４８．８％、数平均分子量７４，０００、固形分３０％のシリコーンポリウレタン樹脂ＳｉＰＵ４の溶液を得た。結果を表１に示す。

[0082] （合成例５：ＳｉＰＵ５の合成）

撹拌機、還流冷却管、温度計、窒素吹き込み管、及び開口部を備えた反応容器を用意した。反応容器の内部を窒素ガスで置換しながら、ポリテトラメチレングリコール（商品名「ＰｏｌｙＴＨＦ１０００」、ＢＡＳＦジャパン

社製、数平均分子量１，０００、水酸基価１１３ｍｇＫＯＨ／ｇ）２００ｇ、１，４－ブタンジオール３８ｇ、両末端型シリコーンジオール（化合物（２－１）において、ｎ＝２０）４５ｇ、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）６７６．５ｇを仕込んだ。加熱撹拌を開始して系内が均一となった後、５０℃で４，４’－メチレンビス（フェニレンイソシアネート）（ＭＤＩ）１６８．０ｇを添加し、次いで、８０℃に昇温して反応させた。赤外吸収スペクトル分析で測定される遊離イソシアネート基による２，２７０ｃｍ$^{-1}$の吸収が消失するまで反応を進行させた。その後、ＤＭＦ６０．１ｇ及びメチルエチルケトン（ＭＥＫ）３１５．７ｇを添加して、シリコーン含有率１０．０％、数平均分子量７３，０００、固形分３０％のシリコーンポリウレタン樹脂ＳｉＰＵ５の溶液を得た。結果を表１に示す。

[0083] （合成例６：ＳｉＰＵ６の合成）

撹拌機、還流冷却管、温度計、窒素吹き込み管、及び開口部を備えた反応容器を用意した。反応容器の内部を窒素ガスで置換しながら、ポリテトラメチレングリコール（商品名「ＰｏｌｙＴＨＦ１０００」、ＢＡＳＦジャパン社製、数平均分子量１，０００、水酸基価１１３ｍｇＫＯＨ／ｇ）１５０ｇ、１，４－ブタンジオール３８ｇ、両末端型シリコーンジオール（化合物（２－１）において、ｎ＝１０）５０ｇ、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）１８７．８ｇを仕込んだ。加熱撹拌を開始して系内が均一となった後、５０℃でイソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）２００．１ｇ（イソシアネートと水酸基の比が１．５）を添加し、次いで、１００℃に昇温して反応させた。ＮＣＯ％が所定の数値（４．０３％）になるまで反応させた後、ＤＭＦ９５３．７ｇを添加し、４０℃とした。ここにイソホロンジアミン（ＩＰＤＡ）５１．１ｇを添加し、赤外吸収スペクトル分析で測定される遊離イソシアネート基による２，２７０ｃｍ$^{-1}$の吸収が消失するまで反応を進行させ、シリコーン含有率１０．２％、数平均分子量８３，０００、固形分３０％のシリコーンポリウレタン樹脂ＳｉＰＵ６の溶液を得た。結果を表１に示す。

[0084] （合成例７：ＳｉＰＵ７の合成）

撹拌機、還流冷却管、温度計、窒素吹き込み管、及び開口部を備えた反応容器を用意した。反応容器の内部を窒素ガスで置換しながら、ポリテトラメチレングリコール（商品名「ＰｏｌｙＴＨＦ１０００」、ＢＡＳＦジャパン社製、数平均分子量１，０００、水酸基価１１３ｍｇＫＯＨ／ｇ）１５０ｇ、１，４－ブタンジオール３８ｇ、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）１６２．４ｇを仕込んだ。加熱撹拌を開始して系内が均一となった後、５０℃でイソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）１９０．９ｇ（イソシアネートと水酸基の比が１．５）を添加し、次いで、１００℃に昇温して反応させた。ＮＣＯ％が所定の数値（４．４５％）になるまで反応させた後、ＤＭＦ８７２．４ｇを添加し、４０℃とした。ここに両末端型シリコーンジアミン（化合物（３－１）において、ｎ＝１０）４５ｇ、続いてイソホロンジアミン（ＩＰＤＡ）１９．６ｇを添加し、赤外吸収スペクトル分析で測定される遊離イソシアネート基による２，２７０ｃｍ$^{-1}$の吸収が消失するまで反応を進行させ、シリコーン含有率１０．１％、数平均分子量７９，０００、固形分３０％のシリコーンポリウレタン樹脂ＳｉＰＵ７の溶液を得た。結果を表１に示す。

[0085]（合成例８：ＳｉＰＵ８の合成）

撹拌機、還流冷却管、温度計、窒素吹き込み管、及び開口部を備えた反応容器を用意した。反応容器の内部を窒素ガスで置換しながら、ポリテトラメチレングリコール（商品名「ＰｏｌｙＴＨＦ１０００」、ＢＡＳＦジャパン社製、数平均分子量１，０００、水酸基価１１３ｍｇＫＯＨ／ｇ）２００ｇ、１，４－ブタンジオール３８ｇ、両末端型シリコーンジオール（化合物（２－１）において、ｎ＝４０）４５ｇ、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）６６３．６ｇを仕込んだ。加熱撹拌を開始して系内が均一となった後、５０℃で４，４’－メチレンビス（フェニレンイソシアネート）（ＭＤＩ）１５９．４ｇを添加し、次いで、８０℃に昇温して反応させた。赤外吸収スペクトル分析で測定される遊離イソシアネート基による２，２７０ｃｍ$^{-1}$の吸収が消失するまで反応を進行させた。その後、ＤＭＦ５９．０ｇ及びメチルエチル

ケトン（ＭＥＫ）３０９．７ｇを添加して、シリコーン含有率１０．２％、数平均分子量７９，０００、固形分３０％のシリコーンポリウレタン樹脂ＳｉＰＵ８の溶液を得た。

[0086]（合成例９：ＳｉＰＵ９の合成）

撹拌機、還流冷却管、温度計、窒素吹き込み管、及び開口部を備えた反応容器を用意した。反応容器の内部を窒素ガスで置換しながら、ポリテトラメチレングリコール（商品名「ＰｏｌｙＴＨＦ１０００」、ＢＡＳＦジャパン社製、数平均分子量１，０００、水酸基価１１３ｍｇＫＯＨ／ｇ）２００ｇ、１，４－ブタンジオール３８ｇ、両末端型シリコーンジオール（化合物（２－１）において、ｎ＝５０）４５ｇ、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）６６１．７ｇを仕込んだ。加熱撹拌を開始して系内が均一となった後、５０℃で４，４’－メチレンビス（フェニレンイソシアネート）（ＭＤＩ）１５８．１ｇを添加し、次いで、８０℃に昇温して反応させた。赤外吸収スペクトル分析で測定される遊離イソシアネート基による２，２７０ｃｍ$^{-1}$の吸収が消失するまで反応を進行させた。その後、ＤＭＦ５８．８ｇ及びメチルエチルケトン（ＭＥＫ）３０８．８ｇを添加して、シリコーン含有率１０．２％、数平均分子量７５，０００、固形分３０％のシリコーンポリウレタン樹脂ＳｉＰＵ９の溶液を得た。

[0087]＜シリコーン非含有ポリウレタン樹脂の合成＞

（比較合成例１：ＰＵ１の合成）

撹拌機、還流冷却管、温度計、窒素吹き込み管、及び開口部を備えた反応容器を用意した。反応容器の内部を窒素ガスで置換しながら、ポリテトラメチレングリコール（商品名「ＰｏｌｙＴＨＦ１０００」、ＢＡＳＦジャパン社製、数平均分子量１，０００、水酸基価１１３ｍｇＫＯＨ／ｇ）２００ｇ、１，４－ブタンジオール３８ｇ、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）５９０．９ｇを仕込んだ。加熱撹拌を開始して系内が均一となった後、５０℃で４，４’－メチレンビス（フェニレンイソシアネート）（ＭＤＩ）１５５．９ｇを添加し、次いで、８０℃に昇温して反応させた。赤外吸収スペクトル分

析で測定される遊離イソシアネート基による２，２７０ｃｍ$^{-1}$の吸収が消失するまで反応を進行させた。その後、ＤＭＦ５２．５ｇ及びメチルエチルケトン（ＭＥＫ）２７５．７ｇを添加して、シリコーン含有率０％、数平均分子量７５，０００、固形分３０％のシリコーン非含有ポリウレタン樹脂ＰＵ１の溶液を得た。結果を表１に示す。

[0088] [表1]

組成(g)	合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6	合成例 7	合成例 8	合成例 9	比較合成例 1
	SiPU1	SiPU2	SiPU3	SiPU4	SiPU5	SiPU6	SiPU7	SiPU8	SiPU9	PU1
PolyTHF1000	200	200	200	20	200	150	150	200	200	200
化合物(2-1), n=10	0.5	5.0	45	180	-	50	-	-	-	-
化合物(2-1), n=20	-	-	-	-	45	-	-	-	-	-
化合物(2-1), n=40	-	-	-	-	-	-	-	45	-	-
化合物(2-1), n=50	-	-	-	-	-	-	-	-	45	-
1,4-ブタンジオール	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38
MDI	156.0	156.6	162.1	130.5	168.0	-	-	159.4	158.1	155.9
IPDI	-	-	-	-	-	200.1	190.9	-	-	-
IPDA	-	-	-	-	-	51.1	19.6	-	-	-
化合物(3-1), n=10	-	-	-	-	-	-	45	-	-	-
DMF	644.4	652.7	728	601.9	736.6	1,141.5	1,034.8	722.6	720.5	643.4
MEK	276.2	279.7	311.6	258.0	315.7	-	-	309.7	308.8	275.7
固形分(%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
数平均分子量(Mn)	78,000	81,000	87,000	74,000	73,000	83,000	79,000	79.000	75,000	75,000
Si 含有率(%)	0.13	1.3	10.1	48.8	10.0	10.2	10.1	10.2	10.2	0

[0089] 前記合成例３，５のシリコーン変性ポリウレタン樹脂と比較合成例１で得られたシリコーン非含有ポリウレタン樹脂について、図１に示すエレクトロスピニング装置（カトーテック（株）製ＮＥＵナノファイバーエレクトロスピニングユニット）を用いて繊維化を行った。以下詳細に説明する。

[0090] ＜平均繊維径＞

実施例及び比較例で得られた繊維からなる不織布の表面を、日本電子（株）製の走査型電子顕微鏡ＪＳＭ－６０１０ＬＡ（倍率２，０００倍）を用いて撮影し、その写真から任意の２０本の繊維径を測定（ｎ＝２０）し、その平均値を平均繊維径とした。

[0091] （実施例１：ＳｉＰＵ３の繊維化）

Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド７．７ｇとメチルエチルケトン４．３ｇからなる混合溶媒に合成例３で得られたシリコーン変性ポリウレタン樹脂３．０ｇを溶解した。この溶液を２４時間、２２℃で撹拌を行い、均一な乳白色の溶液を得た。図１に示すエレクトロスピニング装置（カトーテック（株）製ＮＥＵナノファイバーエレクトロスピニングユニット）を用いて、ポリマー溶液を繊維状構造体の捕集基板４へ１０時間吐出した。環境温度は２２℃、環境湿度は５０％ＲＨ、ノズル１の内径は０．６ｍｍ、印加電圧は２０ｋＶ、ノズル１から繊維状構造体の捕集基板４までの距離は１０ｃｍであった。得られた不織布の平均繊維径は０．６４μｍであり、１μｍ以上の繊維は観察されなかった。得られた不織布表面の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真を図２に示す。

[0092] （実施例２：ＳｉＰＵ３の繊維化）

実施例１において、印加電圧を１５ｋＶに変更した以外は実施例１と同じ条件で繊維化を行った。得られた不織布の平均繊維径は１．０３μｍであった。

[0093] （実施例３：ＳｉＰＵ５の繊維化）

実施例１において、合成例３で得られたシリコーン変性ポリウレタン樹脂を合成例５で得られたシリコーン変性ポリウレタン樹脂に変更した以外は実施例１と同じ条件で繊維化を行った。得られた不織布の平均繊維径は０．７６μｍであり、１μｍ以上の繊維は観察されなかった。ナノファイバーからなる不織布表面の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真を図３に示す。

[0094] （実施例４：ＳｉＰＵ５の繊維化）

実施例３の印加電圧を１５ｋＶに変更した以外は実施例３と同じ条件で繊維化を行った。得られた不織布の平均繊維径は０．６３μｍであり、１μｍ以上の繊維は観察されなかった。

[0095] （実施例５：ＳｉＰＵ５の繊維化）

実施例３の印加電圧を１０ｋＶに変更した以外は実施例３と同じ条件で繊

維化を行った。得られた不織布の平均繊維径は０．６２μｍであり、１μｍ以上の繊維は観察されなかった。

[0096] （実施例６：ＳｉＰＵ８の繊維化）

実施例１において、合成例３で得られたシリコーン変性ポリウレタン樹脂を合成例８で得られたシリコーン変性ポリウレタン樹脂に変更し、印加電圧を１５ｋＶに変更した以外は実施例１と同じ条件で繊維化を行った。得られた不織布の平均繊維径は０．５２μｍであり、１μｍ以上の繊維は観察されなかった。得られた不織布表面の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真を図４に示す。

[0097] （実施例７：ＳｉＰＵ９の繊維化）

実施例１において、合成例３で得られたシリコーン変性ポリウレタン樹脂を合成例９で得られたシリコーン変性ポリウレタン樹脂に変更し、印加電圧を１３ｋＶに変更した以外は実施例１と同じ条件で繊維化を行った。得られた不織布の平均繊維径は０．４４μｍであり、１μｍ以上の繊維は観察されなかった。得られた不織布表面の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真を図５に示す。

[0098] ＜シリコーン非含有ポリウレタン樹脂の繊維化＞

（比較例１：ＰＵ１の繊維化）

Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド１０．９ｇとメチルエチルケトン６．１ｇからなる混合溶媒に比較合成例１で得られたシリコーン非含有ポリウレタン樹脂３．０ｇを溶解した。この溶液を２４時間、室温で撹拌を行い、均一な乳白色の溶液を得た。図１に示す装置を用いて、ポリマー溶液を繊維状構造体の捕集基板４に１０時間吐出した。ノズル１の内径は０．６ｍｍ、印加電圧は１５ｋＶ、ノズル１から繊維状構造体の捕集基板４までの距離は１０ｃｍであった。得られた不織布の平均繊維径は０．７２μｍであり、１μｍ以上の繊維は観察されなかった。不織布表面の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真を図６に示す。

[0099] 実施例１、実施例３、実施例６、実施例７、比較例１にて得られた不織布

について、厚さ、破断伸び、弾性率、動摩擦係数、耐ブロッキング性、熱伝導率、水蒸気透過性、水接触角、水分率、酸素透過性及び紡糸性を評価し、これらの結果を表２に示した。

[0100] ＜破断伸び＞

各不織布を幅５ｍｍ、長さ１０ｍｍの試験片とし、小型卓上試験機ＥＺＴｅｓｔ／ＥＺ－Ｓ（（株）島津製作所製）を使用して、引張速度１０ｍｍ／分で測定し、応力ー歪み曲線から破断伸びを求めた。

[0101] ＜弾性率＞

各不織布を幅５ｍｍ、長さ１０ｍｍの試験片とし、小型卓上試験機ＥＺＴｅｓｔ／ＥＺ－Ｓ（（株）島津製作所製）を使用して、引張速度１０ｍｍ／分で測定し、応力－歪み曲線から弾性率を求めた。

[0102] ＜動摩擦係数＞

水平方向引っ張り試験機ＡＧＳ－Ｘ（（株）島津製作所製）を用いて、荷重２００ｇ、移動速度０．３ｍ／分の条件における動摩擦係数を求めた。

条件Ａ：不織布基材－上質紙間の動摩擦係数

条件Ｂ：不織布基材－人工皮革（サプラーレ（登録商標）、出光テクノファイン社製）間の動摩擦係数

[0103] ＜耐ブロッキング性＞

同種の不織布同士を重ね合わせ、３６℃、８０％ＲＨで２４時間置いた後、不織布同士をスライドさせた。

○：不織布同士が密着せず、滑り性がよい

△：不織布同士が密着せず、滑り性が中程度

×：不織布同士が密着せず、滑り性が悪い

[0104] ＜熱伝導率＞

ＫＥＳ－Ｆ７精密迅速熱物性測定装置サーモラボＩＩＢ（カトーテック（株）製）を使用し、熱伝導率を測定した。

[0105] ＜水蒸気透過性＞

Ｌ８０－５０００型水蒸気透過度計（Ｓｙｓｔｅｃｈ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅ

ｎｔｓ社製）を使用して、４０℃（ＪＩＳ　Ｋ７１２９Ａ）の条件にて測定した。

[0106] ＜水接触角＞

自動接触角計ＤＭ－５０１Ｈｉ（協和界面科学（株）製）を使用し、純水の静的接触角を測定した。

[0107] ＜水分率＞

各不織布を２４時間水中で浸透し、その後２４時間６０℃（ＪＩＳ　Ｌ１０９６）の条件で乾燥した。

水分率（％）＝（乾燥前の質量（ｇ）－乾燥後の質量（ｇ））／乾燥後の質量（ｇ）×１００

[0108] ＜酸素透過性＞

気体透過測定率測定装置Ｋ－３１５－Ｎ（東洋理化（株）製）を使用し、４０℃で測定を行った。

[0109] ＜紡糸性＞

走査型電子顕微鏡により繊維径を観察し、下記の通り評価した。

○：繊維径が均一

×：繊維径が不均一

[0110] [表2]

測定項目	実施例1	実施例3	実施例6	実施例7	比較例1
不織布の厚さ(μm)	125	119	93	72	117
破断伸び(%)	291	229	127	112	166
弾性率(MPa)	2.4	2.4	5.2	6.4	4.9
動摩擦係数:条件A	0.65	0.95	0.55	0.80	1.20
動摩擦係数:条件B	1.28	1.90*	1.14	1.25	1.88*
耐ブロッキング性	○	△	△	△	×
熱伝導率(W／mK)	0.011	0.014	0.014	0.014	0.012
水蒸気透過性(ml／m^2・day)	1,000＜	1,000＜	1,000＜	1,000＜	1,000＜
水接触角(°)	133	130	131	131	117
水分率(%)	116	118	83	71	292
酸素透過性(ml／m^2・day)	1,000＜	1,000＜	1,000＜	1,000＜	1,000＜
紡糸性	○	○	○	○	×

＊　スティックスリップ現象の発生のため参考値とする。

産業上の利用可能性

[0111] 本発明により、柔軟性、滑り性、耐ブロッキング性、保温性、水蒸気透過性、撥水性、紡糸性に優れた特性のある繊維を提供することが可能になり、本発明の繊維は、アパレル、フィルターや医療分野等の様々な分野に寄与できるものである。

符号の説明

[0112] １ ノズル

２ ポリマー溶液

３ シリンジ（ポリマー溶液槽）

４ 捕集基板

５ 高電圧発生器

請求の範囲

[請求項1] シリコーン変性ポリウレタン樹脂を含む樹脂から形成された繊維。

[請求項2] 前記シリコーン変性ポリウレタン樹脂が、ポリオール（Ａ）、鎖伸長剤（Ｂ）、活性水素基含有オルガノポリシロキサン（Ｃ）、及びポリイソシアネート（Ｄ）の反応生成物であり、（Ａ）～（Ｄ）成分の総量１００質量部中、活性水素基含有オルガノポリシロキサン（Ｃ）を０．１～５０質量部含むことを特徴とする請求項１記載の繊維。

[請求項3] 前記活性水素基含有オルガノポリシロキサン（Ｃ）が下記一般式（１）で表されるオルガノポリシロキサンであることを特徴とする請求項１又は２記載の繊維。

$R^1SiR^2R^3O(SiR^2R^3O)_nSiR^2R^3R^1$ （１）

（式中、R^1はそれぞれ独立して、水酸基もしくはメルカプト基を有し、鎖中に酸素原子を介していてもよい炭素数１～１０の１価炭化水素基、又は、第１級アミノ基もしくは第２級アミノ基を有する炭素数１～１０の１価炭化水素基であり、R^2、R^3はそれぞれ独立して、水素原子の一部がフッ素原子置換されていてもよい直鎖状、分岐状、もしくは環状の炭素数１～１０のアルキル基又はアラルキル基、置換基を有していてもよい炭素数５～１２のアリール基、又はビニル基から選択される基であり、ｎは１～２００の整数である。）

[請求項4] 前記シリコーン変性ポリウレタン樹脂の数平均分子量が１０，０００～２００，０００である請求項１～３のいずれか１項記載の繊維。

[請求項5] 繊維径が１００ｎｍ以上１，０００ｎｍ未満である請求項１～４のいずれか１項記載の繊維。

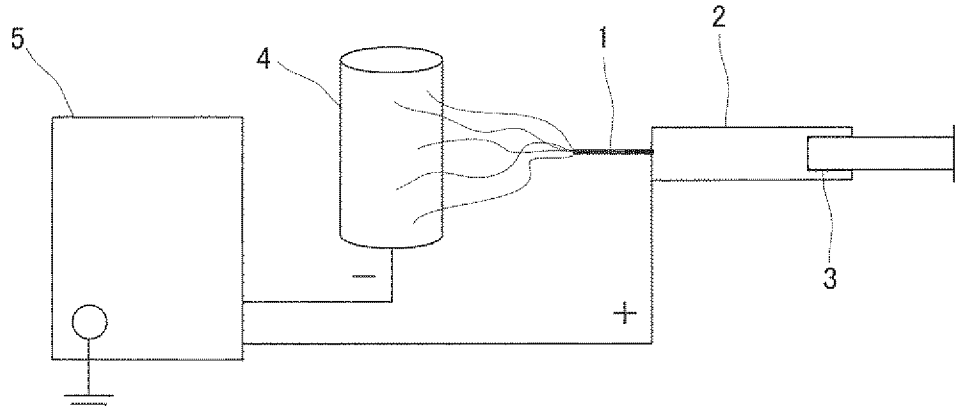
[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項記載の繊維からなる繊維積層構造体。

[請求項7] シリコーン変性ポリウレタン樹脂の溶液又は分散液をエレクトロスピニング法によって紡糸することを特徴とする請求項１～５のいずれか１項記載の繊維の製造方法。

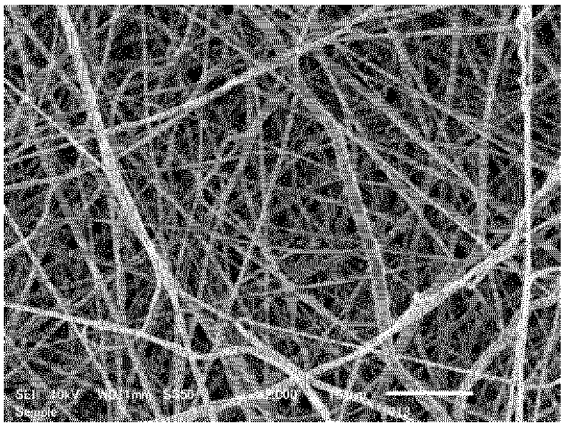
[請求項8] 前記シリコーン変性ポリウレタン樹脂が、有機溶媒、水、もしくは

それらの混合物の溶液又は分散液の状態で供給されることを特徴とする請求項７記載の繊維の製造方法。

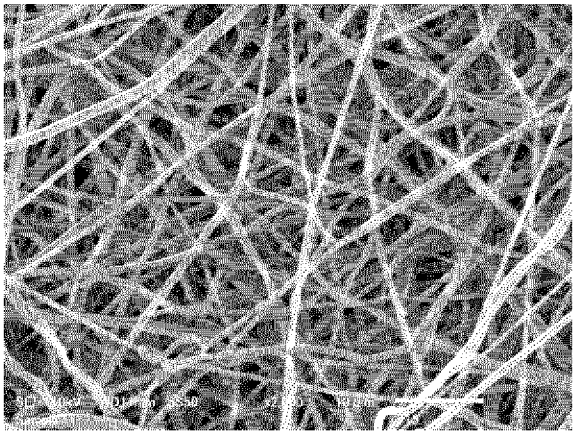
[図1]



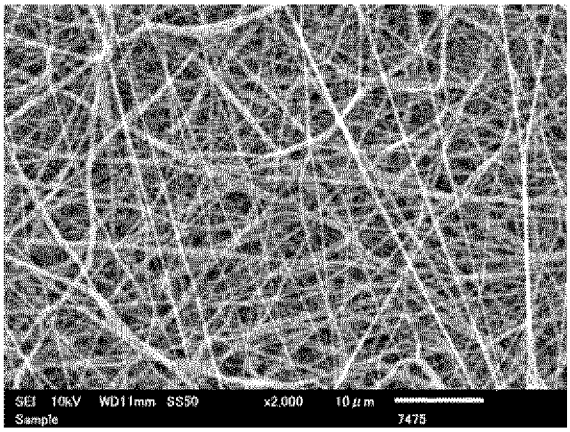
[図2]



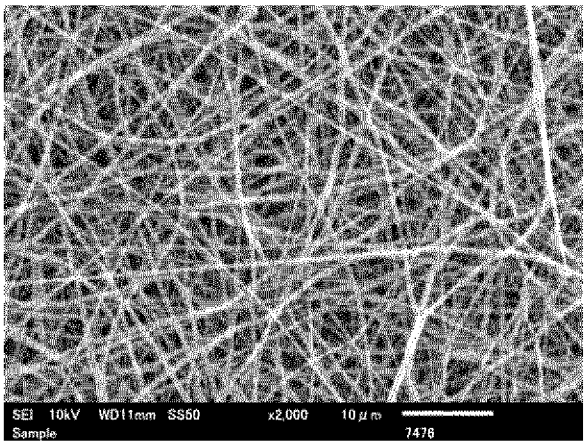
[図3]



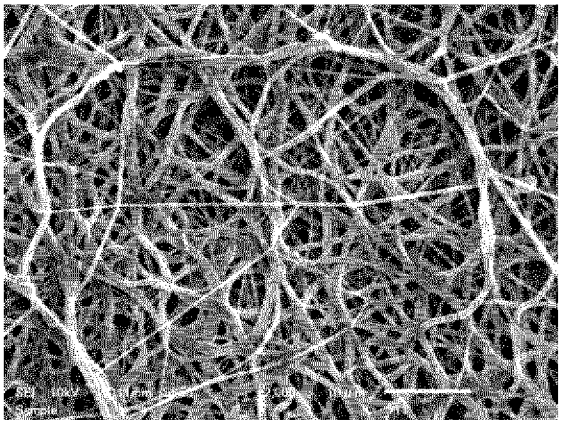
[図4]


SEI 10kV WD11mm SS50 x2,000 10 μm
Sample 7475

[図5]


SEI 10kV WD11mm SS50 x2,000 10 μm
Sample 7476

[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/060160

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
D01F6/70(2006.01)i, *C08G18/61*(2006.01)i, *C08G18/65*(2006.01)i, *D01F6/78*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
D01F1/00-6/96, D01F9/00-9/04, D04H1/00-18/04, C08G18/61, C08G18/65

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 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2011-173936 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 08 September 2011 (08.09.2011), claims; paragraphs [0013] to [0015]; table 1 & JP 2011-174037 A & US 2012/0277394 A1 claims; paragraphs [0025] to [0026]; table 1 & US 2014/0246621 A1 & WO 2011/052659 A1 & EP 2495270 A1 & CN 102712736 A & KR 10-2012-0101369 A	1-4,8 5-7
X Y A	JP 2002-517616 A (Bayer AG.), 18 June 2002 (18.06.2002), claims; paragraphs [0017] to [0019] & US 6637181 B1 claims; column 4, lines 25 to 49 & WO 1999/063138 A1 & DE 19824333 A & AU 4364399 A & BR 9910842 A & TW 438917 B	1-4 5-7 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 June 2016 (09.06.16)	21 June 2016 (21.06.16)
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/JP2016/060160

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2001-207334 A (Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.), 03 August 2001 (03.08.2001), claims; examples (Family: none)	1-2,4,8 5-7 3
X Y A	JP 9-296045 A (Nippon Unicar Co., Ltd.), 18 November 1997 (18.11.1997), claims; examples 9 to 11 (Family: none)	1-2,4 5-7 3,8
Y	JP 2010-84252 A (Toray Industries, Inc.), 15 April 2010 (15.04.2010), claims; paragraphs [0035], [0040] (Family: none)	5-7
Y	JP 2011-102455 A (Tokyo Institute of Technology), 26 May 2011 (26.05.2011), claims; paragraph [0032]; examples (Family: none)	5-7
A	JP 58-217515 A (Mitsui Nisso Urethane Kabushiki Kaisha), 17 December 1983 (17.12.1983), claims; examples (Family: none)	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６０１６０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　D01F6/70(2006.01)i, C08G18/61(2006.01)i, C08G18/65(2006.01)i, D01F6/78(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.　D01F1/00-6/96, D01F9/00-9/04, D04H1/00-18/04, C08G18/61, C08G18/65

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2011-173936 A（三菱化学株式会社）2011.09.08, 特許請求の範囲、[0013]-[0015]、表１ & JP 2011-174037 A & US 2012/0277394 A1;Claims,[0025]-[0026],Table 1 & US 2014/0246621 A1 & WO 2011/052659 A1 & EP 2495270 A1 & CN 102712736 A & KR 10-2012-0101369 A	1-4,8 5-7
X Y A	JP 2002-517616 A（バイエル　アクチェンゲゼルシャフト） 2002.06.18, 特許請求の範囲、[0017]-[0019] & US 6637181 B1;Claims,column 4 line 25-49 & WO 1999/063138 A1 & DE 19824333	1-4 5-7 8

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０９．０６．２０１６	２１．０６．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　５２８３
久保田　葵
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

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
	A & AU 4364399 A & BR 9910842 A & TW 438917 B	
X Y A	JP 2001-207334 A（松本油脂製薬株式会社）2001.08.03，特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-2,4,8 5-7 3
X Y A	JP 9-296045 A（日本ユニカー株式会社）1997.11.18，特許請求の範囲、実施例９－１１（ファミリーなし）	1-2,4 5-7 3,8
Y	JP 2010-84252 A（東レ株式会社）2010.04.15，特許請求の範囲、[0035]、[0040]（ファミリーなし）	5-7
Y	JP 2011-102455 A（国立大学法人東京工業大学）2011.05.26，特許請求の範囲、[0032]、実施例（ファミリーなし）	5-7
A	JP 58-217515 A（三井日曹ウレタン株式会社）1983.12.17，特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-8