

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成19年5月17日(2007.5.17)

【公開番号】特開2001-323156(P2001-323156A)

【公開日】平成13年11月20日(2001.11.20)

【出願番号】特願2000-141722(P2000-141722)

【国際特許分類】

C O 8 L 75/04 (2006.01)

C O 8 K 5/13 (2006.01)

C O 8 K 5/49 (2006.01)

D O 1 F 6/70 (2006.01)

【F I】

C O 8 L 75/04

C O 8 K 5/13

C O 8 K 5/49

D O 1 F 6/70 B

【手続補正書】

【提出日】平成19年3月9日(2007.3.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、水酸基に対するイソシアナート基のモル比が過剰である熱可塑性ポリウレタン樹脂について、従来より問題となっていた長時間運転での紡糸安定性が不充分であった原因が、熱可塑性ポリウレタン樹脂の溶融滞留による熱劣化物生成に起因していることを明らかにし、その問題を特定の加工安定剤を配合することによって解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

ポリエステルポリオール製造に用いるポリオールとしては、ポリエステルの製造において一般的に使用されているものを用いることができ、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-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-メチル-1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2, 7-ジメチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 9-ノナンジオール、2, 8-ジメチル-1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール等の炭素数2~15の脂肪族ジオール；1, 4-シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタ

ノール、シクロオクタジメタノール等の脂環式ジオール；1，4－ビス（ β －ヒドロキシエトキシ）ベンゼンに代表される芳香族二価アルコール等の1分子当たり水酸基を2個有するジオールおよびトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、1，2，6－ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン等の1分子当たり水酸基を3個以上有するポリオールなどを挙げることができる。ポリエステルポリオールの製造に当たっては、これらのポリオールは単独で使用しても2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらのうちでも、2－メチル－1，4－ブタンジオール、3－メチル－1，5－ペンタンジオール、2－メチル－1，8－オクタジオール、2，7－ジメチル－1，8－オクタジオール、2－メチル－1，9－ノナンジオール、2，8－ジメチル－1，9－ノナンジオールなどのメチル基を側鎖として有する炭素数5～12の脂肪族ジオールを用いるのが好ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

チタン系触媒を用いて製造されたポリエステルポリオールでは、ポリエステルポリオール中に含まれるチタン系触媒を失活させておくことが必要であり、失活されていないチタン系触媒を含むポリエステルポリオールを用いて熱可塑性ポリウレタン樹脂を製造すると、熱可塑性ポリウレタン樹脂の耐熱性などの特性が劣ったものになる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

本発明における熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造方法としては、上記の高分子ポリオール、有機ジイソシアナート、鎖伸長剤および必要に応じて他の成分を使用して、従来から用いられている方法のいずれもが使用できる。例えば熔融重合、溶液重合などの公知のウレタン化反応技術を利用して、プレポリマー法、ワンショット法などの方法で製造することができる。なかでも、実質的に溶媒の存在しない条件下で熔融重合を行って熱可塑性ポリウレタン樹脂を製造するのが、重合を簡単にかつ円滑に行うことができる点から好ましく、特にその熔融重合を多軸スクリュウ型押出機を用いる連続熔融重合法によって行うと、生産性が高くなりより好ましい。また、熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造に当たっては、スズ系ウレタン化触媒を用いてポリウレタン形成反応を行うことができ、特に、熱可塑性ポリウレタン樹脂原料の合計重量に基づいて、スズ系ウレタン化触媒をスズ原子に換算して0.5～50ppmの割合で用いて製造すると分子量の高い熱可塑性ポリウレタン樹脂を得ることができる。その際のスズ系ウレタン化触媒としては、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、ジブチルスズビス（3－メルカプトプロピオン酸エトキシブチルエステル）塩などを挙げることができる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

加工安定剤（B）におけるフェノール系化合物（X）とリン系化合物（Y）の重量比は、下記の式（2）

$$0.1 \leq x/y \leq 10 \quad (2)$$

(式中、xはフェノール系化合物(X)の重量を表し、yはリン系化合物(Y)の重量を表す。)

を満足する。x/yの値が0.1未満の場合には、熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物のNOxガス変色性が低下し、10を越えると熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物の紡糸安定性が悪化するとともに、得られるポリウレタン弾性繊維の織度斑が増大する。熱安定性等の耐久性の面からx/yの値は、0.5～5の範囲内であるのが好ましい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0040】

【表1】

略号	化合物
BD	1,4-ブタンジオール
MDI	ジフェニルメタンジイソシアナート
POH-A	3-メチル-1,5-ペンタンジオールとアジピン酸から得られる数平均分子量2000のポリエステルジオール
POH-B	数平均分子量1500のポリテトラメチレンエーテルジオール
POH-C	POH-AとPOH-Bを1:1のモル比でブレンドしたポリオール
x1	3,9-ビス[2-{3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキソスピロ[5.5]ウンデカン
x2	テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン
x3	2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-t-ペンチルフェニルアクリレート
x4	4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)
y1	トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスファイト
y2	サイクリックネオペンタンテトライルビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスファイト

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0044】

〔ポリウレタン弾性繊維の耐熱性〕

ポリウレタン弾性繊維からなる試料を木杵を使用して200%伸長した状態で固定し、熱風乾燥機を用いて140℃で1分間熱処理することにより、処理前の糸長さを基準として300%伸長時の強度保持率を下式により求めることで耐熱性の指標とした。

$$300\% \text{伸長時の強度保持率}(\%) = (M/M_0) \times 100$$

(式中、Mは処理後の300%モジュラス、 M_0 は処理前の300%モジュラスを表す。)

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

〔ポリウレタン弾性繊維の耐NO_x性〕

ポリウレタン弾性繊維からなる試料をNO₂ガス濃度を650ppmに増加させた空気中で1時間処理し、この前後の強度を測定して強度保持率を次の強度保持率の式に準じて求めた。

$$\text{強度保持率}(\%) = \frac{[(\text{処理後の強度}) / (\text{処理前の強度})] \times 100}{}$$