

【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18年7月13日(2006.7.13)

【公開番号】特開2004-35880(P2004-35880A)

【公開日】平成16年2月5日(2004.2.5)

【年通号数】公開・登録公報2004-005

【出願番号】特願2003-152568(P2003-152568)

【国際特許分類】

**C 0 8 G 18/66 (2006.01)**

**D 0 1 F 6/70 (2006.01)**

**D 0 1 F 6/94 (2006.01)**

【F I】

C 0 8 G 18/66 B

D 0 1 F 6/70 A

D 0 1 F 6/94 A

【手続補正書】

【提出日】平成18年5月25日(2006.5.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

a)(1)化学量論的過剰量の少なくとも1種のジイソシアネートと、(2)(i)(a)少なくとも50当量%の、分子量が少なくとも1500Daであって平均不飽和度が0.015meq/g以下の少なくとも1種のポリオキシプロピレンジオールと(b)50当量%までの、分子量が少なくとも約600Daの少なくとも1種のポリテトラメチレンエーテルグリコールを含んでなるジオール成分と、所望により(ii)イソシアネート基と反応性のある少なくとも1つの官能基を含む1種以上の他の物質を含んでなる(ただし、(i)と(ii)の当量%の合計は100当量%である)イソシアネート反応性成分との反応生成物である、遊離イソシアネート基含量が約1.0～約3.75%のイソシアネート末端プレポリマー、および

b)鎖延長剤を

c)溶剤

の存在下、溶液中で反応させることにより製造されたセグメント化ポリウレタン/尿素。

【請求項2】

請求項1に記載のポリウレタン/尿素から紡糸されたスパンデックス繊維。

【請求項3】

a)(1)化学量論的過剰量のジイソシアネートと、(2)(i)(a)少なくとも50当量%の、分子量が1500Daを越え、平均不飽和度が0.015meq/g以下の少なくとも1種のポリオキシプロピレンジオールと(b)約50当量%までの、分子量が少なくとも600Daの少なくとも1種のポリテトラメチレンエーテルグリコールを含んでなるジオール成分と、所望により(ii)イソシアネート基と反応性のある少なくとも1つの官能基を含む1種以上の他の物質を含んでなる(ただし、(i)と(ii)の当量%の合計は100当量%である)イソシアネート反応性成分との反応生成物である、遊離イソシアネート基含量が約1～約3.75%のイソシアネート末端プレポリマー、および

b)鎖延長剤の、

c)溶剤

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

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

本明細書において「低不飽和ポリオキシプロピレングリコール」とは、ポリオール生成物の総不飽和度が0.015meq/g以下となるように、触媒の存在下、ジヒドロ系開始剤をプロピレンオキシドでオキシプロピル化することにより製造されたポリマー ポリオール を意味する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

ポリオキシプロピレングリコールはランダム状に、またはブロック状に分布したオキシエチレン部分を含みうる。オキシエチレン部分がブロック状に含まれる場合、そのブロックは末端ブロックであることが好ましい。しかし、このような部分が存在する場合、ランダムに分布したオキシエチレン部分が好ましい。一般にポリオキシプロピレングリコールは約30重量%以下、好ましくは約20重量%以下、より好ましくは約10重量%以下のポリオキシエチレン部分を含む。ポリオキシプロピレングリコールはまた1,2-および2,3-ブチレンオキシドおよびその他の高級アルキレンオキシドまたはオキセタンに由来するものなどの高級アルキレンオキシド部分を含んでもよい。このような高級アルキレンオキシドの量はポリオキシプロピレンポリオールの10~30重量%といった量であってもよい。しかし好ましくはこのポリオキシプロピレンポリオールは実質的にプロピレンオキシドに由来するものか、あるいは少量のエチレンオキシドと混合したプロピレンオキシドである。多量のオキシプロピレン部分を含有するこのようなグリコールはいずれも本明細書で用いられるようなポリオキシプロピレングリコールであるとみなされる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

PTMEGは公知の方法のいずれによって製造してもよい。1つの好適な方法としてルイス酸触媒の存在下でのテトラヒドロフランの重合がある。好適な重合触媒としては無水塩化アルミニウムおよび三フッ化ホウ素エーテラートが挙げられる。このような触媒は周知のものであり、多くの特許および刊行物の主題となっている。PTMEGポリオールは多くの供給者から様々な分子量で商業的に入手できる。例えばデュポンは商標Terathane(登録商標)としてPTMEGポリオールを販売している。BASFコーポレーションはPolyTHFとしてPTMEGポリオールを販売している。Penn Specialty Chemicals, Inc.も商標POLYMEG(登録商標)としてこのようなポリオールを販売している。

【手続補正5】

【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】

## 【 0 0 4 5 】

既知の脂肪族および/または脂環式ジイソシアネートはいずれも本発明で用いられるイソシアネート末端プレポリマーを製造するのに使用できる。好ましいイソシアネートとしては1,2-エチレンジイソシアネート、1,3-プロピレンジイソシアネート、1,4-ブチレンジイソシアネート、1,6-ヘキシレンジイソシアネート、1,8-オクチレンジイソシアネート、1,5-ジイソシアナト-2,2,4-トリメチルペンタン、3-オキソ-1,5-ペンタンジイソシアネートなどの鎖状脂肪族イソシアネート；イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、好ましくは1,4-シクロヘキサレンジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート；水素化テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素化トルエンジイソシアネート、および水素化メチレンジフェニレンジイソシアネートなどの(完全)水素化芳香族ジイソシアネート；ならびにトルエンジイソシアネート、特に2,4-異性体、メチレンジフェニレンジイソシアネート、特に4,4'-メチレンジフェニレンジイソシアネート(4,4'-MDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネートが挙げられる。4,4'-MDIが特に好ましい。

## 【 手 続 補 正 6 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 6 1

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

## 【 0 0 6 1 】

(1) エラストマーの極限粘度数 は30 で0.5g/100mlジメチルアセトアミドの濃度cを有する希釈溶液中で、純粋溶剤に対する相対粘度  $r$  を求めることで測定し、下式：

$$r = t_1 / t_0$$

[ 式中、 $t_1$  はポリマー溶液の流通時間(秒)であり、

$t_0$  は純粋溶剤の流通時間(秒)である。 ]

$$= (\ln r) / c$$

に従って換算した。

## 【 手 続 補 正 7 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 6 3

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

## 【 0 0 6 3 】

本実施例で用いた物質は次の通りである。

ポリオールA： 数平均分子量が2,000であって不飽和度が0.005meq/gであるプロピレンオキシド系ジオール

ポリオールB： 数平均分子量が2,000であるポリテトラメチレンエーテルグリコール

ポリオールC： 分子量が4000Daであって不飽和度が0.005meq/gであるポリオキシプロピレンジオール

ポリオールD： 数平均分子量が2,900であるポリテトラメチレンエーテルグリコール

ポリオールE： 分子量が4000Daであって不飽和度が0.030meq/gであるポリオキシプロピレンジオールとポリオールCのブレンド。このブレンドの分子量は4000Daであって不飽和度は0.020meq/gである。

MDI： 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

ZNO： オクタン酸亜鉛(ジメチルアセトアミド中8%オクタン酸亜鉛)

DMAc： ジメチルアセトアミド

EDA： エチレンジアミン

IPDA： イソホロンジアミン

DEA： ジエチルアミン

## 【 手 続 補 正 8 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0070】

【表1】

例	1*	2	3*	4
ポリオールA 当量%	100	75	0	60
ポリオールA 重量%	100	68	0	60
ポリオールD 当量%	0	25	0	0
ポリオールD 重量%	0	32	0	0
ポリオールB 重量%	0	0	100	40
ポリオールB 当量%	0	0	100	40
ブレンドの分子量	2000	2194	2000	2000
NCO:OH	1.7	1.7	1.65	1.7
プレポリマーの粘度 Pa・s	8	16.9	51	18.1
プレポリマー触媒	50ppm ZnO	50ppm ZnO	なし	50ppm ZnO
EDA モル%	99.0	82.5	95.0	82.5
IPDA モル%	0	15	0	15
DEA モル%	1.0	2.5	5.0	2.5
ポリマー溶液				
固形分%	30	30	30	30
粘度(50℃) Pa・s	54	69	59	89
極限粘度数 dL/g	1.261	1.267	1.269	1.556
紡糸速度(m/分)	420	420	420	420
繊維の特性:				
靱性(cN/dtex)	0.43	1.15	1.52	1.31
実際の靱性 <sup>1</sup> (cN/dtex)	3.29	8.96	10.79	9.37
伸び%	669	677	608	615
400%モジュラス cN/dtex	0.182	0.175	0.326	0.216
第5回除荷重力(150%)cN/dtex	0.017	0.021	0.021	0.022
残留歪%	35	18	15	21

\* 比較例

<sup>1</sup> 実際の靱性=破断点での実際のデニールに基づいて算出した靱性

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0073】

これらの利点の中でも、本発明の繊維(実施例2および4)は100%PTMEGに基づくポリオール成分を用いて製造された繊維と同等の第5回150%除荷重力(除重力)または収縮力を示す。低モジュラスは繊維がより容易に抵抗なく伸縮することを意味するので魅力的である。低モジュラスと高い除荷重力または収縮力を持ち合わせているということは、本発明に従って製造された繊維が低ヒステリシスであることを示す。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0075】

【表 2】

例	5	6	7*	市販繊維 <sup>2</sup>
ポリオールC 当量%	65.02	65.02	----	----
ポリオールC 重量%	78.77	78.77	----	----
ポリオールE 当量%	----	----	65.23	----
ポリオールE 重量%	----	----	78.74	----
ポリオールB 当量%	34.98	34.98	34.77	----
ポリオールB 重量%	21.23	21.23	21.26	----
ブレンド全体の分子量(Da)	3284	3284	3259	----
NC0:OH	1.8	1.8	1.8	----
プレポリマーの粘度 Pa・s (50℃)	13.6	13.6	13.2	----
プレポリマー触媒	50ppm ZNO	50ppm ZNO	50ppm ZNO	----
EDA モル%	97.5	83	83.5	----
IPDA モル%	0	15	15	----
DEA モル%	2.5	2	1.5	----
紡糸速度(m/分)	500	420	420	----
公称デニール	40	40	40	180
100%モジュラス cN/dtex	0.042	0.041	0.037	0.053
200%モジュラス cN/dtex	0.081	0.085	0.075	0.096
300%モジュラス cN/dtex	0.116	0.127	0.109	0.153
400%モジュラス cN/dtex	0.156	0.177	0.149	0.228
靱性 g/den	0.95	1.09	0.62	0.88
実際の靱性 <sup>1</sup> g/den	8.34	9.03	5.90	7.00
破断点伸び%	779	727	850	694
残留歪%	16	11	17	11
第5回荷重力(150%)cN/dtex	0.025	0.025	0.022	0.026
第5回除荷重力(150%)cN/dtex	0.021	0.022	0.019	0.023

\* 比較例

<sup>1</sup> 実際の靱性=破断点での実際のデニールを基づいて算出した靱性<sup>2</sup> デュポンから入手できる Lycra 902C 繊維

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0078】

以上、本発明を詳しく説明してきたが、当業者ならば本明細書に示されている本発明の精神または範囲を逸脱することなく多くの変更や改良が可能であることが明らかであろう。

本発明の好ましい態様は次のとおりである。

- A . 鎖延長剤が少なくとも1種の不斉脂肪族および/または脂環式ジアミンと少なくとも1種の直鎖ジアミンを含んでなる、請求項1に記載のポリウレタン/尿素。
- B . 約50～約90当量%のジオール成分がポリオキシプロピレンジオールである、請求項1に記載のポリウレタン/尿素。
- C . ポリオキシプロピレンジオールの平均分子量が約2000～約8000Daである、請求項1に記載のポリウレタン/尿素。
- D . 約50～約75当量%のジオール成分がポリオキシプロピレンジオールである、請求項1に記載のポリウレタン/尿素。
- E . ジイソシアネートがジフェニルメタンジイソシアネートである、請求項1に記載のポリウレタン/尿素。
- F . プレポリマーの製造中に触媒が存在する、請求項1に記載のポリウレタン/尿素。
- G . ジイソシアネートがジフェニルメタンジイソシアネートである、請求項3に記載の方法。
- H . 鎖延長剤が少なくとも1種の不斉脂肪族および/または脂環式ジアミンと少なくとも1種の直鎖ジアミンを含んでなる、請求項3に記載の方法。
- I . プレポリマーの製造中に触媒が存在する、請求項3に記載の方法。
- J . イソシアネートとイソシアネート反応性成分を少なくとも5重量%のジメチルアセトアミドの存在下で反応させる、請求項3に記載の方法。
- K . イソシアネートとイソシアネート反応性成分を少なくとも10%のジメチルアセトアミドの存在下で反応させる、請求項3に記載の方法。