

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 8 月 5 日 (05.08.2004)

PCT

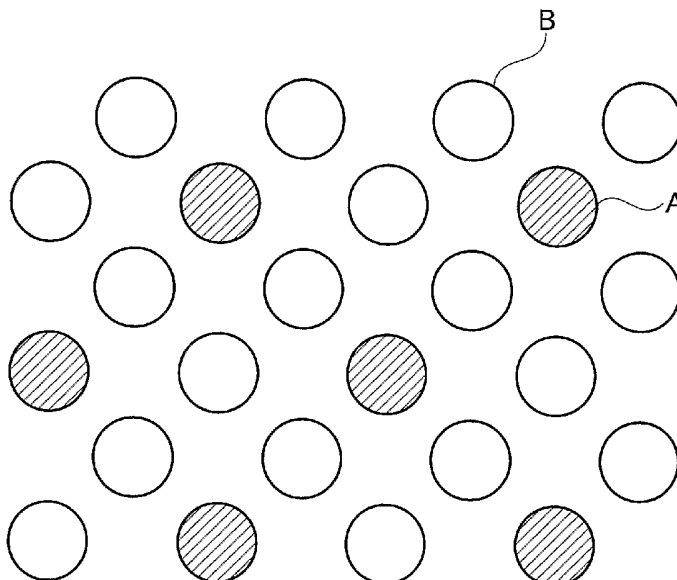
(10) 国際公開番号
WO 2004/065680 A1

- (51) 国際特許分類: **D04H 3/00**
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000573
- (22) 国際出願日: 2004 年 1 月 23 日 (23.01.2004)
- (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2003-016802 2003 年 1 月 24 日 (24.01.2003) JP
特願2003-016803 2003 年 1 月 24 日 (24.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP). 三井武田ケミカル株式会社 (MITSUI TAKEDA CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 健一 (SUZUKI, Kenichi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 本村 茂之 (MOTOMURA, Shigeyuki) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 山崎 聡 (YAMASAKI, Satoshi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井武田ケミカル株式会社内 Chiba (JP). 西口 大介 (NISHIGUCHI, Daisuke) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井武田ケミカル株式会社内 Chiba (JP). 川那部 恒 (KAWANABE, Hisashi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井武田ケミカル株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: MIXED FIBER AND, STRETCH NONWOVEN FABRIC COMPRISING SAID MIXED FIBER AND METHOD FOR MANUFACTURE THEREOF

(54) 発明の名称: 混合繊維、ならびに該混合繊維からなる伸縮性不織布およびその製造方法



(57) Abstract: A mixed fiber which comprises a fiber (A) comprising a polymer (A) containing a thermoplastic polyurethane elastomer exhibiting a starting temperature for solidifying of 65°C or higher as measured by differential scanning calorimetry (DSC) and having a number of particles insoluble in a polar solvent of three million pieces/g or less as measured by using a particle size distribution measuring instrument according to the pore electric resistance method, provided with an aperture of 100 μ m, and a fiber (B) comprising a thermoplastic polymer (B) except the above thermoplastic polyurethane elastomer; and a stretch nonwoven fiber comprising the mixed fiber.

[続葉有]

WO 2004/065680 A1



(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(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, LS, MW, MZ, SD, SL,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明に係る混合繊維は、示差走査熱量計 (DSC) により測定される凝固開始温度が65℃以上であり、細孔電気抵抗法に基づく粒度分布測定装置に100μmのアーチャーを装着して測定される極性溶媒不溶分の粒子数が300万個/g以下である熱可塑性ポリウレタンエラストマーを含むポリマーAからなる繊維Aと、前記熱可塑性ポリウレタンエラストマー以外の熱可塑性ポリマーBからなる繊維Bとを含む。また、本発明に係る伸縮性不織布はこの混合繊維からなる。

明 細 書

混合繊維、ならびに該混合繊維からなる伸縮性不織布およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、熱可塑性ポリウレタンエラストマーを含むポリマーからなる繊維 A と、前記熱可塑性ポリウレタンエラストマー以外の熱可塑性ポリマーからなる繊維 B とを含む混合繊維、ならびにこの混合繊維からなる伸縮性不織布およびその製造方法に関する。また、本発明は、この伸縮性不織布を含む積層体および衛生材料に関する。

背景技術

熱可塑性ポリウレタンエラストマー（以下、「TPU」と略すこともある。）を使用した伸縮性不織布は、これまでもいくつかの提案がなされており、その高い弾性特性、小さい残留歪みおよび優れた通気性から衣料、衛生材料、スポーツ材料などの用途に利用されている。

特表 2002-522653 号公報では、熱可塑性エラストマーを用いてスパンボンド法により不織布を製造する際の問題点の 1 つとして、熱可塑性エラストマーの特徴である「くっつきやすい」性質を挙げている。スパンボンド法により不織布を成形する際に、空気中の乱流によりフィラメントが相互に付着する可能性を指摘している。また、この「くっつきやすさ」はウェブをロールに巻き取る時に特に厄介になることも記載されている。また、別の問題として、押し出しおよび／または延伸時のストランドの破断または弾性不良を挙げている。

このような問題点を解決するために、低弾性と高弾性の、少なくとも2つのポリマーを用いてストランドを形成し、低弾性ポリマーがストランドの周辺表面の少なくとも一部を構成することにより上記のような問題を解決している。

具体的には、特表2002-522653号公報の実施例10には、コアにTPU、シースに線状低密度ポリエチレン（以下、「LLDPE」と略すこともある。）を使用してспанボンド成形したことが開示されている。この場合、結合されたウェッジは取り扱い可能となり、巻き取りと引き続いての巻きだしが可能であったことが開示されている。しかしながら、この方法において繊維を細くすると糸切れが発生しやすく、所望の繊維径を有する不織布が得られないという問題があった。

特開平9-291454号公報では、結晶性ポリプロピレンと熱可塑性エラストマーとの複合繊維からなり、優れた風合いを有する伸縮性不織布が開示されている。特開平9-291454号公報には、芯部にウレタンエラストマー50重量%、鞘部にポリプロピレン50重量%を使用した同芯円芯鞘型複合繊維からなる伸縮性不織布（実施例6）や、ウレタンエラストマー50重量%とポリプロピレン50重量%であって、繊維断面形状が6分割の複合繊維からなる伸縮性不織布（実施例8）が開示されている。これらの不織布は、20%伸長時の伸長回復率が約75%であり、優れた風合いを有することが開示されているが、衣料、衛生材料、スポーツ材料として用いる場合には、さらなる伸縮特性の向上が求められている。

特開2002-242069号公報には、異種のポリマーからなる2種類の繊維が混合された混合繊維からなる不織布が開示されている。このような不織布は、異なる素材が有している特性を併せもち、たとえば、触感がよく、伸縮性に優れることが開示されている。しかしながら、特開2002-24206

9号公報には、ポリウレタンエラストマーについての具体的な開示はない。また、本明細書の比較例4に示すように、ポリウレタンエラストマーからなる繊維とポリプロピレンからなる繊維とを含む混合繊維からなる不織布であっても、伸縮性や触感に劣ったり、さらには紡糸性に劣るという問題があった。

5

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、良好に紡糸された混合繊維、およびこの混合繊維から得られる、触感、ヒートシール性および生産性に優れ、残留歪みが小さく、かつ高弾性の伸縮性不織布、ならびに前記伸縮性不織布を含む積層体および衛生材料を提供することを目的としている。また、本発明は、スパンボンド成形による、このような伸縮性不織布の製造方法を提供することを目的としている。

10

発明の開示

15 本発明者は、上記問題点を解決すべく鋭意研究し、特定範囲の凝固開始温度および極性溶媒不溶分量を有する熱可塑性ポリウレタンエラストマーを用いることによって、「くっつきやすさ」による紡糸性（成形性）や糸切れなどの問題点を改善できるとともに、触感に優れ、高弾性の不織布が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

20 すなわち、本発明に係る混合繊維は、示差走査熱量計（DSC）により測定される凝固開始温度が65℃以上であり、細孔電気抵抗法に基づく粒度分布測定装置に100μmのアーチャーを装着して測定される極性溶媒不溶分の粒子数が300万個/g以下である熱可塑性ポリウレタンエラストマーを含むポリマーAからなる繊維Aと、前記熱可塑性ポリウレタンエラストマー以外の熱

可塑性ポリマーBからなる繊維Bとを含むことを特徴としている。

前記繊維Bは非伸縮性繊維であることが好ましく、前記ポリマーAは前記熱可塑性ポリウレタンエラストマーを50重量%以上含有することが好ましい。

前記熱可塑性ポリウレタンエラストマーは、示差走査熱量計(DSC)により測定される、ピーク温度が90℃以上140℃以下の範囲にある吸熱ピークから求められる融解熱量の総和(a)と、ピーク温度が140℃を超えて220℃以下の範囲にある吸熱ピークから求められる融解熱量の総和(b)とが、下記式(1)

$$a / (a + b) \times 100 \leq 80 \quad (1)$$

10 の関係を満たすことが好ましい。

本発明に係る伸縮性不織布は、上記混合繊維をウェブ状に堆積し、該堆積物を部分的に融着した後、延伸加工して得られることを特徴としている。

本発明に係る積層体は上記伸縮性不織布からなる層を少なくとも1層含み、本発明に係る衛生材料は上記伸縮性不織布を含むことを特徴としている。

15 本発明に係る伸縮性不織布の製造方法は、

(I) 示差走査熱量計(DSC)により測定される凝固開始温度が65℃以上であり、細孔電気抵抗法に基づく粒度分布測定装置に100μmのアパーチャーを装着して測定される極性溶媒不溶分の粒子数が300万個/g以下である熱可塑性ポリウレタンエラストマーを含むポリマーAと、前記熱可塑性ポリウレタンエラストマー以外の熱可塑性ポリマーBとを、それぞれ独立に溶融する工程と、

(II) 前記ポリマーAとポリマーBとをそれぞれ独立に、同一ダイに配設された異なるノズルから同時に押出し、紡糸して混合繊維をウェブ状に堆積する工程と、

(III) 前工程で得られた堆積物を部分的に融着する工程と、
(IV) 前工程で部分的に融着された堆積物を延伸加工する工程と
からなることを特徴としている。

5 発明の効果

本発明に係る混合繊維は、良好に紡糸された繊維である。また、本発明に係る伸縮性不織布は、触感、ヒートシール性および生産性に優れ、残留歪みが小さく、かつ高弾性の不織布である。さらに、本発明に係る積層体および衛生材料は、伸縮性不織布からなる層とその他の層との接着性、特にヒートシールによる接着性に優れている。

図面の簡単な説明

図1は、ギア延伸装置の概略図である。

図2は、混合繊維形成用ノズルの概念図である。ここで、Aは繊維A用ノズル、Bは繊維B用ノズルを示す。

発明を実施するための最良の形態

〔混合繊維および伸縮性不織布〕

本発明に係る混合繊維は、特定範囲の凝固開始温度および極性溶媒不溶分量を有する熱可塑性ポリウレタンエラストマーを含むポリマーAからなる繊維Aと、前記熱可塑性ポリウレタンエラストマー以外の熱可塑性ポリマーBからなる繊維Bとを含有する。

本発明に係る伸縮性不織布は、上記混合繊維をウェブ状に堆積し、この堆積物を部分的に融着した後、延伸加工することによって得ることができる。

＜熱可塑性ポリウレタンエラストマー＞

本発明に用いられる熱可塑性ポリウレタンエラストマー（TPU）は、凝固開始温度が65℃以上、好ましくは75℃以上、最も好ましくは85℃以上である。凝固開始温度の上限値は195℃が好ましい。ここで、凝固開始温度は、

5 示差走査熱量計（DSC）を用いて測定される値であり、TPUを10℃／分で230℃まで昇温し、230℃で5分間保持した後、10℃／分で降温させる際に生じるTPUの凝固に由来する発熱ピークの開始温度である。凝固開始温度が65℃以上であると、スパンボンド成形する際に繊維同士の融着、糸切れ、樹脂塊などの成形不良を抑制することができるとともに、熱エンボス加工

10 の際には成形された不織布がエンボスローラーに巻きつくことを防止できる。また、得られた不織布もベタツキが少なく、たとえば、衣料、衛生材料、スポーツ材料などの肌と接触する材料に好適に用いられる。一方、凝固開始温度を195℃以下にすることにより、成形加工性を向上させることができる。なお、成形された繊維の凝固開始温度はこれに用いたTPUの凝固開始温度よりも高

15 くなる傾向にある。

TPUの凝固開始温度を65℃以上に調整するためには、TPUの原料として使用するポリオール、イソシアネート化合物および鎖延長剤について、それぞれ最適な化学構造を有するものを選択するとともに、ハードセグメントの量を調整する必要がある。ここで、ハードセグメント量とは、TPUの製造に使用したイソシアネート化合物と鎖延長剤との合計重量を、ポリオール、イソシアネート化合物および鎖延長剤の総量で除算して100を掛けた重量パーセント（重量％）値である。ハードセグメント量は、好ましくは20～60重量％であり、さらに好ましくは22～50重量％であり、最も好ましくは、25～48重量％である。

20

また、前記TPUは、極性溶媒不溶分の粒子数が300万個/g以下、好ましくは250万個以下、最も好ましくは200万個以下である。ここで、TPU中の極性溶媒不溶分とは、主に、TPUの製造中に発生するフィッシュアイやゲルなどの塊状物であり、TPUのハードセグメント凝集物に由来する成分、
5 ならびにハードセグメントおよび/またはソフトセグメントがアロファネート結合、ビュレット結合等により架橋された成分など、TPUを構成する原料ならびにこの原料間の化学反応により生じる成分である。

極性溶媒不溶分の粒子数は、TPUをジメチルアセトアミド溶媒（以下、「DMAC」と略す。）に溶解させた際の不溶分を、細孔電気抵抗法を利用した粒度
10 分布測定装置に100 μ mのアパーチャーを装着して測定した値である。100 μ mのアパーチャーを装着すると、未架橋ポリスチレン換算で2～60 μ mの粒子の数を測定することができる。本発明者は、この範囲の大きさの粒子がTPUを使用した混合繊維の紡糸安定性、および伸縮性不織布の品質と深い関り
15 を示すことを見出した。すなわち、この極性溶媒不溶分の粒子数がTPU 1gに対して300万個以下にすることにより、上記TPUの凝固開始温度範囲内において、繊維径の分布の増大、紡糸時の糸切れなどの問題を回避することができる。また、このようなTPUを用いて成形された不織布は、その繊維径を織物の繊維径と同等にすることができ、触感に優れるため、たとえば衛生材料などに好適に用いることができる。また、不純物などを濾過するために押出
20 機内部に設置されたフィルターが目詰まりしにくく、機器の調整、整備頻度が低くなるため、工業的にも好ましい。

極性溶媒不溶分の少ない上記TPUは、後述するように、ポリオール、イソシアネート化合物および鎖延長剤の重合反応を行なった後、ろ過することにより得ることができる。

前記TPUは、示差走査熱量計（DSC）により測定される、ピーク温度が90℃以上140℃以下の範囲にある吸熱ピークから求められる融解熱量の総和（a）と、ピーク温度が140℃を超えて220℃以下の範囲にある吸熱ピークから求められる融解熱量の総和（b）とが、下記式（1）

5
$$a / (a + b) \times 100 \leq 80 \quad (1)$$

の関係を満たすことが好ましく、

下記式（2）

$$a / (a + b) \times 100 \leq 70 \quad (2)$$

の関係を満たすことがさらに好ましく、

10 下記式（3）

$$a / (a + b) \times 100 \leq 55 \quad (3)$$

の関係を満たすことが最も好ましい。

ここで、「 $a / (a + b) \times 100$ 」はTPUのハードドメインの融解熱量比（単位：%）を意味する。TPUのハードドメインの融解熱量比が80%以下
15 になると、繊維、特にスパンボンド成形における繊維および不織布の強度ならびに伸縮性が向上する。本発明では、TPUのハードドメインの融解熱量比の下限値は0.1%程度が好ましい。

前記TPUは、温度200℃、せん断速度100 s e c⁻¹の条件における溶融粘度が100～3000 P a ・ s が好ましく、より好ましくは200～20
20 00 P a ・ s、最も好ましくは1000～1500 P a ・ s である。ここで、溶融粘度は、キャピログラフ（東洋精機（株）製、ノズル長30 mm、直径1 mmのものを使用）で測定した値である。

また、前記TPUは、その水分値が350 p p m以下が好ましく、より好ましくは300 p p m以下、最も好ましくは150 p p m以下である。水分値を

350 ppm以下にすることにより、大型のスパンボンド成形機械での不織布の成形において、ストランド中への気泡の混入、または糸切れの発生を抑制することができる。

＜熱可塑性ポリウレタンエラストマーの製造方法＞

- 5 本発明に用いられる熱可塑性ポリウレタンエラストマーは、上述したように、ポリオール、イソシアネート化合物および鎖延長剤について、それぞれ最適な化学構造を有するものを選択して製造する。TPUの製造方法としては、(i) ポリオールとイソシアネート化合物とを予め反応させたイソシアネート基末端プレポリマー（以下、単に「プレポリマー」という。）と、鎖延長剤とを反応させる方法（以下、「プレポリマー法」という。）、(ii) ポリオールと鎖延長剤とを予め混合し、次いでこの混合物とイソシアネート化合物とを反応させる方法（以下、「ワンショット法」という。）などが挙げられる。これらの製造方法のうち、得られるTPUの機械物性、品質の面から、プレポリマー法によりTPUを製造することが好ましい。
- 10 プレポリマー法では、不活性ガスの存在下、ポリオールとイソシアネート化合物とを反応温度40～250℃程度で、30秒間～8時間程度、攪拌混合し、プレポリマーを製造する。次いで、イソシアネートインデックスが好ましくは0.9～1.2、より好ましくは0.95～1.15、さらに好ましくは0.97～1.08の範囲となるような割合で、プレポリマーと鎖延長剤とを高速で攪拌して十分に混合する。プレポリマーと鎖延長剤とを混合し、重合させる際の温度は、使用する鎖延長剤の融点、プレポリマーの粘度により適宜決定されるが、通常80～300℃程度、好ましくは80～260℃、最も好ましくは、90～220℃の範囲である。重合時間は2秒間～1時間程度が好ましい。

ワンショット法についても同様に、ポリオールと鎖延長剤とを予め混合、脱

泡し、この混合物とイソシアネート化合物とを、 $40^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $100^{\circ}\text{C}\sim 260^{\circ}\text{C}$ の範囲で、30秒間～1時間程度攪拌混合して重合反応を進行させる。ワンショット法におけるイソシアネートインデックスはプレポリマー法と同様の範囲が好ましい。

5 <TPU製造装置>

TPUの製造装置は、熱可塑性ポリウレタンエラストマーを反応押出成形法によって連続して製造するための装置であって、原料タンク部、混合部、スタティックミキサー部、およびペレット化部を備えている。

原料タンク部は、イソシアネート化合物の貯蔵タンク、ポリオール貯蔵タンク、鎖伸長剤の貯蔵タンクを備えている。各貯蔵タンクは、各供給ラインを介して後述する高速攪拌機またはスタティックミキサー部と接続されており、各供給ラインの途中には、ギヤポンプおよびその下流側に流量計が介装されている。

混合部は、高速攪拌機などの混合手段を備えている。高速攪拌機は、上述の各原料を高速で攪拌混合できれば特に制限されないが、攪拌槽内の攪拌羽根が、たとえば羽根径4cmφ、周囲長さ12cmの場合には、 $300\sim 5000$ 回転/分(周速 $100\sim 600\text{m/分}$)、好ましくは $1000\sim 3500$ 回転/分(周速 $120\sim 420\text{m/分}$)で攪拌できるものが好ましい。また、高速攪拌機は、ヒータ(またはジャケット)および温度センサを備えており、温度センサによる検知温度に基づいてヒータを制御して攪拌槽内の温度を制御できるものが好ましい。

また、混合部には、必要に応じて、高速攪拌機により混合された反応原料の混合物を、一時的に滞留させてプレポリマー化を促進させるための反応ポットを設けても良い。このような反応ポットは、温度調節手段を備えていることが

好ましい。反応ポットは、高速攪拌機と、スタティックミキサー部における最も上流側の第1のスタティックミキサーとの間に接続されることが好ましい。

スタティックミキサー部は、複数のスタティックミキサー（静止混合器）が直列に接続されることによって構成されていることが好ましい。各スタティックミキサー（以下、各スタティックミキサーを区別する場合には、反応原料の流れ方向について上流側から下流側に向かって、第1スタティックミキサー1、第2スタティックミキサー2、・・・第nスタティックミキサーnとする。）は、内部のミキサー部材の形状などは特に制限されず、たとえば、「化学工学の進歩第24集 攪拌・混合」（社団法人 化学工学会 東海支部 編修 1990年10月20日 槇書店発行 1刷）の第155頁のFig. 10. 1. 1に記載の、Company-Nタイプ、Company-Tタイプ、Company-Sタイプ、Company-Tタイプなど種々の形状のものをを用いることができる。好ましくは、右エレメントと左エレメントとが交互に配置されているものであり、必要に応じて、各スタティックミキサーの間に直管が設けられていてもよい。

各スタティックミキサーは、管長が、たとえば0.13～3.6m、好ましくは0.3～2.0m、さらに好ましくは0.5～1.0mであり、内径が、たとえば10～300mmφ、好ましくは13～150mmφ、さらに好ましくは15～50mmφであり、管長／内径比（以下、L／Dで示す。）が通常3～25、好ましくは5～15のものが用いられる。また、各スタティックミキサーは、少なくとも反応原料との接触部分が繊維強化プラスチック（FRP）などの実質的に非金属材料から形成されたもの、または反応原料との接触部分の表面が、たとえば、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂によって被覆されているものをを用いることが好ましい。スタティックミキサーとして、

反応原料との接触部分が実質的に非金属材料から形成されたものを用いること
によって、TPU中の極性溶媒不溶分の発生を効果的に防止することができる。
このようなスタティックミキサーとして、具体的には、内壁をポリテトラフル
オロエチレンなどのフッ素系樹脂製のチューブで保護した金属製のスタティッ
クミキサーや、市販の（株）ノリタケカンパニーリミテッド製のMXシリーズ
5 などが挙げられる。

さらに、各スタティックミキサーは、ヒータ（またはジャケット）および温
度センサを個々に備えており、温度センサによる検知温度に基づいてヒータを
制御してミキサー内温度を独立して温度制御できるものが好ましい。これによ
10 って、各スタティックミキサーの管内温度を、反応原料の組成に応じてそれぞ
れ変更することができ、触媒量を低減して、最適の反応条件でTPUを製造す
ることができる。

スタティックミキサー部の最も上流側の第1スタティックミキサー1は、混
合部の高速攪拌機または前記反応ポットに接続され、スタティックミキサー部
15 における最も下流側の第nスタティックミキサーnが後述するペレット化部の
ストランドダイまたは単軸押出機に接続されている。スタティックミキサーの
接続数は、TPUの目的および用途、原料組成などにより適宜決定することが
できる。たとえば、スタティックミキサー部の全長が通常3～25m、好まし
くは5～20mとなるように各スタティックミキサーを接続し、接続数で言え
20 ば、たとえば10～50連、好ましくは15～35連で接続する。各スタティ
ックミキサーの間には、適宜ギヤポンプを介装して流量調節してもよい。

ペレット化部は、水中カット装置などの公知のペレタイザーにより構成され
ていても、ストランドダイおよびカッターを備えていてもよい。

スタティックミキサー部とペレット化部との間には、スタティックミキサー

部から流出する反応生成物をさらに混練するための単軸押出機を設けてもよい。

<TPU製造方法>

本発明に用いられるTPUは上記のようなTPU製造装置を用いて製造することができる。たとえば、少なくともイソシアネート化合物およびポリオール

5 を予め混合した混合物と鎖延長剤とを、スタティックミキサー内を通過させながらこれらの反応原料を重合反応させる。特に、イソシアネート化合物とポリオールとを高速攪拌機により十分に攪拌混合し、さらにこの混合物と鎖延長剤とを高速攪拌機により攪拌混合した後、スタティックミキサー内で重合反応させることが好ましい。また、イソシアネート化合物とポリオールとを混合し、

10 これらを反応させてプレポリマーを調製し、このプレポリマーと鎖延長剤とを高速攪拌機により混合した後、スタティックミキサー内で重合反応させることもできる。

前記混合物は、イソシアネート化合物およびポリオールを攪拌槽内で、滞留時間が通常0.05～0.5分、好ましくは0.1～0.4分、温度が通常6

15 0～150℃、好ましくは80～140℃で高速攪拌することによって調製される。また、プレポリマー化を促進するために、この混合物を反応ポットで滞留させる場合、滞留時間は通常0.1～60分、好ましくは1～30分であり、このときの温度は通常80～150℃、好ましくは90～140℃である。

このようにして調製された混合物と鎖延長剤とをスタティックミキサーに供給し、これらを重合反応させる。混合物と鎖延長剤とはそれぞれ独立にスタティックミキサーに供給してもよいし、予め高速攪拌機で混合した後、スタティックミキサーに供給してもよい。また、イソシアネート化合物とポリオールとを反応させて予めプレポリマーを製造し、このプレポリマーと鎖延長剤とをスタティックミキサーに供給し、これらを重合反応させてもよい。スタティック

20

ミキサー内の温度は通常100～300℃、好ましくは150～280℃である。反応原料および反応生成物の通過速度は10～200kg/h、好ましくは30～150kg/hに設定することが望ましい。

本発明に用いられるTPUは、上述した方法以外にも、たとえば、イソシア
5 ネート化合物、ポリオールおよび鎖延長剤を予め高速攪拌機により十分に攪拌
混合し、この混合物をベルト上に連続的に流下し、加熱して重合することによ
ってTPUを製造することもできる。

これら製造方法によりTPUを製造することによって、フィッシュアイなど
極性溶媒不溶分の少ないTPUを得ることができる。また、得られたTPUを
10 ろ過することにより、極性溶媒不溶分を低減できる。たとえば、TPUのペレ
ットを十分に乾燥させた後、先端部に金属製メッシュ、金属製不織布またはポ
リマーフィルター等の濾材を具備した押出機に通して、フィッシュアイをろ過
することができる。このようにして得られるTPU中の極性溶媒不溶分量の下
限値は3万個/g程度である。押出機は、単軸または多軸押出機が好ましい。
15 金属製メッシュのメッシュサイズは通常100メッシュ以上、好ましくは50
0メッシュ以上、より好ましくは1000メッシュ以上である。さらに、金属
製メッシュは同一のメッシュサイズまたは異なるメッシュサイズのものを複数
枚重ねて使用することが好ましい。ポリマーフィルターとしては、たとえば、
フジ・デュープレックス・ポリマーフィルターシステム（富士フィルター工業
20 （株）製）、アスカポリマーフィルターシステム（アスカ工業（株）製）、デナ
フィルター（長瀬産業（株）製）が挙げられる。

上記方法で得られたTPUは、カッターやペレタイザーなどを用いて粉碎、
細粒化した後、さらに押出成形機や射出成形機を用いて所望の形状に加工して
もよい。

＜ポリオール＞

上記 T P U の製造に用いられるポリオールは、1 分子中に水酸基を 2 個以上有する重合体であって、ポリオキシアルキレンポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエステルポリオール、ポリカプロラク톤ポリオール、およびポリカーボネートジオール等が例示できる。これらポリオールは 1 種単独で用いても良いし、2 種以上を混合して用いてもよい。これらのポリオールのうち、ポリオキシアルキレンポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエステルポリオールが好ましい。

これらのポリオールは、加熱減圧脱水処理を十分に行ない、水分を低減させることが好ましい。これらのポリオールの水分量は、好ましくは 0.05 重量% 以下、より好ましくは 0.03 重量% 以下、さらに好ましくは 0.02 重量% 以下である。

(ポリオキシアルキレンポリオール)

ポリオキシアルキレンポリオールとしては、たとえば、1 種または 2 種以上の比較的分子量の 2 価アルコールにプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加重合したポリオキシアルキレングリコールが挙げられる。このとき用いられる重合触媒は、水酸化セシウム、水酸化ルビジウム等のアルカリ金属化合物、または P=N 結合を有した化合物が好ましい。

前記アルキレンオキサイドのうち、プロピレンオキサイド、エチレンオキサイドが特に好ましく用いられる。また、アルキレンオキサイドを 2 種以上用いる場合、その総量の 40 重量% 以上、より好ましくは 50 重量% 以上がプロピレンオキサイドであることが望ましい。上記割合のプロピレンオキサイドを含むアルキレンオキサイドを使用することにより、ポリオキシアルキレンポリオ

ールのオキシプロピレン基の含有率を40重量%以上にすることができる。

また、TPUの耐久性および機械物性を向上させるために、ポリオキシアルキレンポリオール分子末端の1級水酸基化率は、50モル%以上、より好ましくは60モル%以上であることが望ましい。1級水酸基化率を向上させるためには分子末端にエチレンオキサイドを共重合することが好ましい。

上記TPUの製造に用いられるポリオキシアルキレンポリオールの数平均分子量は、200～8000の範囲が好ましく、さらに好ましくは500～5000である。TPUのガラス転移点の低下および流動特性を向上させる観点より、分子量およびオキシアルキレン基の含有率が異なる2種以上のポリオキシアルキレンポリオールを混合して、TPUを製造することが好ましい。また、前記ポリオキシアルキレンポリオール中には、プロピレンオキサイド付加重合の副反応により生成する分子末端に不飽和基を有するモノオールが少ないことが好ましい。ポリオキシアルキレンポリオール中の前記モノオール含有量は、JIS K-1557に記載の総不飽和度で表される。ポリオキシアルキレンポリオールの総不飽和度は、 0.03 meq/g 以下が好ましく、より好ましくは 0.02 meq/g 以下である。総不飽和度が 0.03 meq/g より大きくなるとTPUの耐熱性、耐久性が低下する傾向にある。また、ポリオキシアルキレンポリオールの工業的な製造の観点から総不飽和度の下限は 0.001 meq/g 程度が好ましい。

20 (ポリテトラメチレンエーテルグリコール)

本発明では、ポリオールとして、テトラヒドロフランを開環重合して得られるポリテトラメチレンエーテルグリコール（以下、「PTMEG」と略す。）を用いることもできる。PTMEGの数平均分子量は250～4000程度のものが好ましく、特に好ましくは250～3000程度である。

(ポリエステルポリオール)

ポリエステルポリオールとしては、たとえば、1種または2種以上の低分子量ポリオールと、低分子量ジカルボン酸やオリゴマー酸などの1種または2種以上のカルボン酸との縮合重合により得られるポリエステルポリオールが挙げ
5 られる。

前記低分子量ポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサ
10 ンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF等が挙げられる。低分子量ジカルボン酸としては、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸等が挙げられる。具体的には、ポリ
エチレンブチレンアジペートポリオール、ポリエチレンアジペートポリオール、
15 ポリエチレンプロピレンアジペートポリオール、ポリプロピレンアジペートポリオール等が例示できる。

ポリエステルポリオールの数平均分子量は、500～4000程度が好ましく、特に好ましくは800～3000程度である。

(ポリカプロラクトンポリオール)

ポリカプロラクトンポリオールは、 ϵ -カプロラク톤を開環重合して得る
20 ことができる。

(ポリカーボネートジオール)

ポリカーボネートジオールとしては、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサ
ンジオール等の2価アルコールと、ジメチルカーボネート、ジエチルカー
ボネート、ジフェニルカーボネート等のカーボネート化合物との縮合反応より

得られるポリカーボネートジオールが挙げられる。ポリカーボネートジオールの数平均分子量は、500～3000程度のが好ましく、特に好ましくは800～2000程度である。

＜イソシアネート化合物＞

- 5 TPUの製造に用いられるイソシアネート化合物としては、イソシアネート基を1分子中に2個以上有する、芳香族、脂肪族または脂環族等の化合物が挙げられる。

(芳香族ポリイソシアネート)

- 芳香族ポリイソシアネートとしては、2, 4-トリレンジイソシアネート、
10 2, 6-トリレンジイソシアネート、重量比(2, 4-体: 2, 6-体) 80 : 20のトリレンジイソシアネートの異性体混合物(TDI-80/20)、重量比(2, 4-体: 2, 6-体) 65 : 35のトリレンジイソシアネートの異性体混合物(TDI-65/35); 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、2, 2'-ジフェニルメ
15 タンジイソシアネート、およびこれらジフェニルメタンジイソシアネートの任意の異性体混合物; トルイレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートなどが挙げられる。

(脂肪族ポリイソシアネート)

- 20 脂肪族ポリイソシアネートとしては、たとえば、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、2, 2'-ジメチルペンタンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ブ

テンジイソシアネート、1, 3-ブタジエン-1, 4-ジイソシアネート、2,
 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデ
 カメチレントリイソシアネート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネ
 ート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、2,
 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアネート-5-イソシアネートメチル
 オクタン、ビス(イソシアネートエチル)カーボネート、ビス(イソシアネ
 ートエチル)エーテル、1, 4-ブチレングリコールジプロピルエーテル- ω ,
 ω' -ジイソシアネート、リジンイソシアネートメチルエステル、リジントリ
 イソシアネート、2-イソシアネートエチル-2, 6-ジイソシアネートヘキサ
 ノエート、2-イソシアネートプロピル-2, 6-ジイソシアネートヘキサ
 ノエート、ビス(4-イソシアネート-n-ブチリデン)ペンタエリスリト
 ールなどが挙げられる。

(脂環族ポリイソシアネート)

脂環族ポリイソシアネートとしては、たとえば、イソホロンジイソシアネ
 ート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン
 ジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン
 ジイソシアネート、2, 2'-ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアネ
 ート、ダイマ酸ジイソシアネート、2, 5-ジイソシアネートメチル-ビスシク
 ロ[2. 2. 1]-ヘプタン、2, 6-ジイソシアネートメチル-ビスシクロ[2.
 2. 1]-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネート
 プロピル)-5-イソシアネートメチル-ビスシクロ[2. 2. 1]-ヘプタン、
 2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-6-イソ
 シアネートメチル-ビスシクロ[2. 2. 1]-ヘプタン、2-イソシアネート
 メチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-5-(2-イソシアネートエ

チル)ービスクロ〔2. 2. 1〕ーヘプタン、2ーイソシアネートメチルー3ー(3ーイソシアネートプロピル)ー6ー(2ーイソシアネートエチル)ービスクロ〔2. 2. 1〕ーヘプタン、2ーイソシアネートメチルー2ー(3ーイソシアネートプロピル)ー5ー(2ーイソシアネートエチル)ービスクロ〔2. 2. 1〕ーヘプタン、2ーイソシアネートメチルー2ー(3ーイソシアネートプロピル)ー6ー(2ーイソシアネートエチル)ービスクロ〔2. 2. 1〕ーヘプタンなどが挙げられる。

また、ポリイソシアネートとして、ポリイソシアネートのウレタン変性体、カルボジイミド変性体、ウレトイミン変性体、ビウレット変性体、アロファネート変性体、イソシアヌレート変性体などの変性イソシアネートなども用いることができる。

これらのポリイソシアネートのうち、4, 4'ージフェニルメタンジイソシアネート(以下、「MDI」と略す)、水添MDI(ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、以下、「HMDI」と略す)、パラフェニレンジイソシアネート(以下、「PPDI」と略す)、ナフタレンジイソシアネート(以下、「NDI」と略す)、ヘキサメチレンジイソシアネート(以下、「HDI」と略す)、イソホロンジイソシアネート(以下、「IPDI」と略す)、2, 5ージイソシアネートメチルービスクロ〔2. 2. 1〕ーヘプタン(以下、「2, 5-NBDI」と略す)、2, 6ージイソシアネートメチルービスクロ〔2. 2. 1〕ーヘプタン(以下、「2, 6-NBDI」と略す)が好ましく用いられる。より好ましくは、MDI、HDI、HMDI、PPDI、2, 5-NBDI、2, 6-NBDIなどが用いられる。また、これら好ましいジイソシアネートのウレタン変性体、カルボジイミド変性体、ウレトイミン変性体、イソシアヌレート変性体も好ましく用いられる。

＜鎖延長剤＞

T P Uの製造に用いられる鎖延長剤は、1分子中に水酸基を2個以上有する、脂肪族、芳香族、複素環式または脂環式の低分子量のポリオールが好ましい。

鎖延長剤は、加熱減圧脱水処理を十分に行ない、水分を低減させることが好ましい。鎖延長剤の水分量としては、好ましくは0.05重量%以下、より好ましくは0.03重量%以下、さらに好ましくは0.02重量%以下である。

脂肪族ポリオールとしては、たとえば、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、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、グリセリン、トリメチロールプロパンなどが挙げられる。芳香族、複素環式または脂環式のポリオールとしては、たとえば、パラキシレングリコール、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート、ビス(2-ヒドロキシエチル)イソフタレート、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、レゾルシン、ヒドロキノン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジオールなどが挙げられる。

これらの鎖延長剤は1種単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いてもよい。

＜触媒＞

上記T P Uを製造する際、有機金属化合物等のポリウレタンを製造する際に用いられる、公知の触媒を添加してもよい。公知の触媒のうち、有機金属化合物が好ましく、たとえば、酢酸錫、オクチル酸錫、オレイン酸錫、ラウリル酸

錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジクロリド、オクタン酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、およびナフテン酸コバルト等が挙げられる。これらの触媒は1種単独で用いてもよいし、2種以上を任意に混合して使用してもよい。触媒量はポリオール100重量部に対して、
5 通常0.0001～2.0重量部、好ましくは0.001～1.0重量部である。

<添加剤>

本発明に用いられるTPUには、耐熱安定剤や耐光安定剤を添加することが好ましい。これらの安定剤は、TPUの製造時、製造後のいずれにおいても添
10 加することができるが、TPUの製造時に反応原料に予め溶解することが好ましい。

耐熱安定剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系熱安定剤、ラクトン系熱安定剤、イオウ系熱安定剤等が挙げられる。より具体的には、たとえば、IRGANOX1010、同1035、同1076、同1098、同
15 1135、同1222、同1425WL、同1520L、同245、同3790、同5057、IRGAFOS168、同126、HP-136（以上、商品名、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製）等が好ましく用いられる。

耐光安定剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾエート系光安定剤、ヒン
20 ダードアミン系光安定剤等が挙げられる。より具体的には、たとえば、TINUVIN P、同234、同326、同327、同328、同329、同571、同144、同765、同B75（以上、商品名、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製）等が好ましく用いられる。

これらの耐熱安定剤および耐光安定剤は、それぞれ、TPUに対して、0.

0.1～1重量%添加することが好ましく、0.1～0.8重量%添加することがさらに好ましい。

また、上記TPUには、必要に応じて、加水分解防止剤、離型剤、着色剤、滑剤、防錆剤、充填剤等を添加してもよい。

5 ＜ポリマーA＞

繊維Aを形成するためのポリマーAとして、上記熱可塑性ポリウレタンエラストマーを単独で使用することもできるが、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて他の熱可塑性ポリマーを含むこともできる。前記ポリマーAがその他の熱可塑性ポリマーを含む場合、TPUの含有率は、50重量%以上が好ましく、65重量%以上がより好ましく、80重量%以上が最も好ましい。TPUの含有率が50重量%以上のポリマーAを用いることにより、十分な弾性および低い残留歪み率を有する伸縮性不織布が得られ、たとえば、衣料、衛生材料、スポーツ材料などの伸縮性を繰り返し必要とする材料として好ましく使用できる。

15 (その他の熱可塑性ポリマー)

前記その他の熱可塑性ポリマーは、不織布を製造できるものであれば特に限定されない。たとえば、スチレン系エラストマー；ポリオレフィン系エラストマー；塩ビ系エラストマー；ポリエステル類；エステル系エラストマー；ポリアミド類；アミド系エラストマー；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどのポリオレフィン類；ポリ乳酸などが挙げられる。

スチレン系エラストマーは、ポリスチレンブロックとブタジエンラバースブロックまたはイソプレンラバースブロックとをベースにした、ジブロックおよびトリブロックコポリマーが挙げられる。前記ラバースブロックは、不飽和または完全に水素化されたものであってもよい。スチレン系エラストマーとしては、K

RATONポリマー（商品名、シェルケミカル（株）製）、SEPTON（商品名、クラレ（株）製）、TUFTEC（商品名、旭化成工業（株）製）、レオストマー（商品名、リケンテクノス（株）製）等が挙げられる。

ポリオレフィン系エラストマーとしては、エチレン/ α -オレフィンコポリマー、プロピレン/ α -オレフィンコポリマーが挙げられる。たとえば、TAFMER（商品名、三井化学（株）製）、エチレン-オクテンコポリマーであるEngage（商品名、DuPont Dow Elastomers社製）、結晶性オレフィンコポリマーであるCATALLOY（商品名、モンテル（株）製）などが挙げられる。

10 塩ビ系エラストマーとしては、レオニール（商品名、リケンテクノス（株）製）、ポスマール（商品名、信越ポリマー（株）製）などが挙げられる。

エステル系エラストマーとしては、HYTREL（商品名、E. I. デュポン（株）製）、ペルプレン（商品名、東洋紡（株）製）などが挙げられる。

アミド系エラストマーとしては、PEBAX（商品名、アトフィナ・ジャパン（株））が挙げられる。

また、エチレン・酢酸ビニル・ビニルアルコール共重合体であるDUMILAN（商品名、三井武田ケミカル（株）製）、エチレン・（メタ）アクリル酸共重合樹脂であるNUCREL（商品名、三井デュポンポリケミカル（株）製）、エチレン-アクリル酸エステル-COターポリマーであるELVALOY（商品名、三井デュポンポリケミカル（株）製）などもその他の熱可塑性ポリマーとして使用することができる。

このようなその他の熱可塑性ポリマーは、熔融状態でTPUとブレンドしたものをペレット化して紡糸してもよく、ペレット状態でTPUとブレンドして紡糸してもよい。

(添加剤)

本発明に用いられるポリマーAには、耐熱安定剤、耐候安定剤などの各種安定剤；帯電防止剤、スリップ剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス等を添加することができる。

- 5 安定剤としては、たとえば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) 等の老化防止剤；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、 β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸アルキルエステル、2, 2'-オキザミドビス [エチル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒ
- 10 ドロキシフェニル)] プロピオネート、Irganox 1010 (ヒンダードフェノール系酸化防止剤：商品名) 等のフェノール系酸化防止剤；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、1, 2-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩；グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステ
- 15 アレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等の多価アルコール脂肪酸エステルなどを挙げることができる。これらは1種単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

<熱可塑性ポリマーB>

- 本発明に用いられる熱可塑性ポリマーB (以下、単に「ポリマーB」ともい
- 20 う) は、上述した熱可塑性ポリウレタンエラストマー以外の熱可塑性ポリマーであり、ポリマーAとともに混合繊維を形成し、この混合繊維からなる不織布を製造できるものであれば特に限定されない。このような熱可塑性ポリマーBのうち、ポリマーAからなる繊維よりも伸縮性に劣る繊維を形成できるポリマーが好ましく、伸長性を有する非伸縮性繊維を形成できるポリマーがより好ま

しい。特に、伸長性を有する非伸縮性繊維を形成できるポリマーを用いて製造した伸縮性不織布は、延伸加工により嵩高感が現れ、触感が良くなるとともに、伸縮性不織布に伸び止り機能を付与することもできる。

熱可塑性ポリマーBとして、たとえば、スチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、塩ビ系エラストマー、ポリエステル類、エステル系エラストマー、ポリアミド類、アミド系エラストマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどのポリオレフィン類、ポリ乳酸などが挙げられる。これらは1種単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。上記熱可塑性ポリマーを2種以上組み合わせて使用する場合、これらのポリマーをブレンドして紡糸しても、複合繊維を形成するように紡糸してもよい。

上述した各種熱可塑性ポリマーとして、具体的には、上記ポリマーAのその他の熱可塑性ポリマーと同じものが例示できる。

これらの熱可塑性ポリマーのうち、特に使い捨てオムツなどの衛生材料に使用する伸縮性不織布を成形する場合には、良触感を得ることができ、かつ他の使い捨てオムツ用部材と優れたヒートシール性が得られるという観点から、熱可塑性ポリマーBとしてポリオレフィン類、特にポリエチレン、ポリプロピレンが好ましく用いられる。

<混合繊維および伸縮性不織布>

本発明に係る混合繊維および伸縮性不織布は、上述した熱可塑性ポリウレタンエラストマーを含むポリマーAと熱可塑性ポリマーBとを用いて、たとえばスパンボンド成形により得ることができる。ここで用いられるスパンボンド成形方法は従来公知の方法が適用でき、たとえば、特開2002-242069号公報に記載された方法が挙げられる。

具体的には、まず、前記ポリマーAと前記ポリマーBとをそれぞれ別々の押

- 出機等により熔融する（工程（I））。次いで、これらのポリマーをそれぞれ独立に同一のダイに導入し、ポリマーAとポリマーBとを、ダイに配設された異なるノズルから独立に同時に吐出する。これによって、ポリマーAからなる繊維AとポリマーBからなる繊維Bとが形成される。ダイ温度は、通常180～
- 5 240℃、好ましくは190～230℃、より好ましくは200～225℃である。このようにして熔融紡糸された多数の繊維を冷却室に導入し、冷却風により冷却した後、延伸エアで延伸し、本発明に係る混合繊維を移動捕集面上に堆積させる（工程（II））。冷却風温度は、経済性および紡糸性の観点から、通常5～50℃、好ましくは10～40℃、より好ましくは15～30℃である。
- 10 延伸エアの風速は、通常100～10,000m/分、好ましくは500～10,000m/分である。

- 上記方法により、ポリマーAからなる繊維AとポリマーBからなる繊維Bとを含む混合繊維を得ることができる。ここで、ポリマーBにエラストマーが含まれると繊維Bは伸縮性を示す。一方、エラストマーを含まないポリマーを熱
- 15 可塑性ポリマーBとして使用すると繊維Bは非伸縮性となる。

- 混合繊維の繊維径は通常50μm以下、好ましくは40μm以下、より好ましくは30μm以下である。また、この混合繊維には、前記繊維Aが通常10重量%以上、好ましくは20重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上の量で含まれる。
- 20 上記方法により移動捕集面上にウェブ状に混合繊維を堆積させた後、この堆積物にニードルパンチ、ウォータージェット、超音波シール等による交絡処理、または熱エンボスロールによる熱融着処理を施して、堆積物を部分的に融着させる（工程（III））。このとき、熱エンボスロールによる熱融着処理が好ましく用いられる。エンボス温度は、通常50～160℃、好ましくは70～150℃

である。エンボスロールのエンボス面積率は適宜決定することができるが、好ましくは5～30%である。

上記のように部分的に融着した混合繊維を、延伸加工する（工程（IV））ことによって、本発明に係る伸縮性不織布を得ることができる。延伸加工を施すことによって、触感、伸縮性にさらに優れた不織布を得ることができる。延伸加工方法は、従来公知の方法が適用でき、部分的に延伸する方法であっても、全体的に延伸する方法であってもよい。また、一軸延伸してもよいし、二軸延伸してもよい。機械の流れ方向（MD）に延伸する方法としては、たとえば、2つ以上のニップロールに部分的に融着した混合繊維を通過させる。このとき、ニップロールの回転速度を、機械の流れ方向の順に速くすることによって部分的に融着した混合繊維を延伸できる。また、図1に示すギア延伸装置を用いてギア延伸加工することもできる。

延伸倍率は、好ましくは50%以上、さらに好ましくは100%以上、最も好ましくは200%以上であり、かつ好ましくは1000%以下、さらに好ましくは400%以下である。上記好ましい延伸倍率は、一軸延伸の場合には機械の流れ方向（MD）、またはこれに垂直な方向（CD）のどちらかの延伸倍率であり、二軸延伸の場合には機械の流れ方向（MD）とこれに垂直な方向（CD）の両方の延伸倍率である。このような延伸倍率で延伸加工することにより、不織布の繊維径は通常50 μm 以下、好ましくは40 μm 以下、より好ましくは30 μm 以下となる。

このようにして得られた不織布は、たとえば、使い捨てオムツ、生理用ナプキン、尿取りパットなどの衛生材料に適した、耐毛羽性に優れ、良触感で伸縮性を有する。特に、TPUを含むポリマーからなる繊維Aと、ポリエチレンおよび／またはポリプロピレンを含むポリマーからなる伸長性を有する繊維Bと

を含む混合繊維を、上記延伸倍率で延伸加工することにより、さらに優れた上記効果を有する不織布が得られる。

また、本発明に係る伸縮性不織布はヒートシール性に優れている。このため、この不織布と他の不織布を用いて積層体を形成すると、この不織布からなる層は優れた接着性を示し、剥離しにくい。特に、他の不織布として伸長性を有する不織布を使用すると、得られる積層体はさらに優れた触感を有する。

前記伸縮性不織布は、100%伸長後の残留歪みが通常50%以下、好ましくは35%以下、さらに好ましくは30%以下である。残留歪みを50%以下にすることにより、伸縮性不織布を衣料、衛生材料、スポーツ材料に用いた場合に製品の型崩れなどを目立たなくすることができる。

前記伸縮性不織布の目付けは通常3～200 g/m²、好ましくは5～150 g/m²である。

[積層体]

本発明に係る積層体は、上記伸縮性不織布からなる層を少なくとも1層含有する積層体である。この積層体は、以下の方法により製造することができる。上記方法と同様にして混合繊維を堆積させた後、この堆積物の上に、たとえば、伸長性を有する不織布を積層する。次いで、これらを融着し、さらに延伸加工する。融着方法としては、上記と同様の交絡処理や熱融着処理が挙げられ、熱エンボス加工が好ましく用いられる。エンボスロールのエンボス面積率および延伸倍率は上記と同様の範囲が好ましい。延伸加工方法は、伸縮性不織布を延伸加工する場合と同様の方法が適用できる。

伸長性を有する不織布としては、前記伸縮性不織布の最大点伸度に追従できるものであれば特に限定されないが、積層体を、たとえば、使い捨てオムツなどの衛生材料に使用する場合、良触感、高伸縮性、かつ優れたヒートシール性

が求められるため、ポリオレフィン類、特にポリエチレンおよび／またはポリプロピレンを含むポリマーからなる不織布が好ましく用いられる。また、熱エンボス加工を施して前記積層体を形成する場合には、前記伸長性不織布としては、本発明に係る伸縮性不織布と良好な相溶性、接着性を示すポリマーからなる不織布が好ましい。

伸長性不織布を形成する繊維は、たとえば、モノコンポーネント型、芯鞘型、分割型、海島型、サイドバイサイド型の繊維が好ましく、これらの混合繊維であってもよい。

また、本発明に係る積層体として、前記伸縮性不織布からなる層に熱可塑性ポリマーフィルムを積層したものが挙げられる。この熱可塑性ポリマーフィルムは通気フィルムや開孔フィルムであってもよい。

このようにして得られた積層体は、前記混合繊維からなる不織布層が優れたヒートシール性を有するため、層間での剥離が起こらない。また、かつ極めて良好な触感を有する伸縮性積層体である。

15

実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、この実施例により何ら限定されるものではない。実施例、比較例におけるTPUの分析および評価は、下記の方法に従って行った。

20 (1) 凝固開始温度

セイコー電子工業（株）製SSC5200Hディスクステーションに接続した示差走査熱量計（DSC220C）により測定した。サンプルとして、粉碎したTPUをアルミ製パンに約8mg採取し、カバーを被せクリンプした。リファレンスとして、同様にアルミナを採取した。サンプルおよびリファレンス

をセル内の所定の位置にセットした後、流量 $40 \text{ Nm l} / \text{m i n}$ の窒素気流下で測定を行った。昇温速度 $10^\circ\text{C} / \text{m i n}$ で室温から 230°C まで昇温し、この温度で5分間ホールドした後、 $10^\circ\text{C} / \text{m i n}$ の降温速度で -75°C まで降温させた。このときに記録されたTPUの凝固に由来する発熱ピークの開始温度を測定し、凝固開始温度（単位： $^\circ\text{C}$ ）とした。

(2) 極性溶媒不溶分の粒子数

細孔電気抵抗法に基づく粒度分布測定装置としてベックマンコールター社製マルチサイザー II を使用して測定を行った。5リットルのセパラブルフラスコに、ジメチルアセトアミド（和光純薬工業（株）製 特級品） 3500 g とチオシアン酸アンモニウム（純正化学（株）製 特級品） 145.83 g とを秤量し、室温にて24時間かけて溶解させた。次いで、 $1 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで減圧濾過を行い、試薬Aを得た。 200 cc のガラス瓶に試薬A 180 g とTPUペレット 2.37 g を精秤し、3時間かけてTPU中の可溶分を溶解させ、これを測定用試料とした。マルチサイザー II に $100 \mu\text{m}$ のアパーチャーチューブを取り付け、装置内の溶媒を試薬Aに置換した後、減圧度を約 3000 mmA q に調節した。十分に洗浄した試料投入用のビーカーに試薬Aを 120 g 秤量し、ブランク測定により発生したパルス量が 50 個/分以下であることを確認した。最適な *C u r r e n t* 値と *G a i n* をマニュアルで設定した後、 $10 \mu\text{m}$ の未架橋ポリスチレン標準粒子を使用してキャリブレーションを実施した。測定は、十分に洗浄した試料投入用ビーカーに試薬Aを 120 g 、測定用試料を約 10 g 秤量し、 210 秒間実施した。この測定によりカウントされた粒子数を、アパーチャーチューブに吸引されたTPU重量で除算した値をTPU中の極性溶媒不溶分の粒子数（単位：個/ g ）とした。なお、TPU重量は次式により算出した。

$$\text{TPU重量} = \{(A/100) \times B / (B + C)\} \times D$$

式中、A：測定用試料のTPU濃度（重量％）、B：ビーカーに秤量した測定用試料の重量（g）、C：ビーカーに秤量した試薬Aの重量（g）、D：測定中（210秒間）にアパーチャーチューブに吸引された溶液量（g）である。

5 (3) ハードドメインの融解熱量比

セイコー電子工業（株）製SSC5200Hディスクステーションに接続した示差走査熱量計（DSC220C）により測定した。サンプルとして、粉碎したTPUをアルミ製パンに約8mg採取し、カバーを被せクリンプした。リファレンスとして、同様にアルミナを採取した。サンプルおよびリファレンスをセル内の所定の位置にセットした後、流量40Nm³/minの窒素気流下で測定を行った。昇温速度10℃/minで室温から230℃まで昇温した。このとき、ピーク温度が90℃以上140℃以下の範囲にある吸熱ピークから求められる融解熱量の総和（a）と、ピーク温度が140℃を超えて220℃以下の範囲にある吸熱ピークから求められる融解熱量の総和（b）を求め、次

10

15 式によりハードドメインの融解熱量比（単位：％）を求めた。

$$\text{ハードドメインの融解熱量比（％）} = a / (a + b) \times 100$$

(4) 200℃における溶融粘度（以下、単に「溶融粘度」という。）

キャピログラフ（東洋精機（株）製モデル1C）を用いて、TPUの200℃におけるせん断速度100sec⁻¹の時の溶融粘度（単位：単位：Pa・s）

20 を測定した。長さ30mm、直径は1mmのノズルを用いた。

(5) TPUの水分値

水分量測定装置（平沼産業社製AVQ-5S）と水分気化装置（平沼産業社製EV-6）とを組み合わせ、TPUの水分量（単位：ppm）の測定を行った。加熱試料皿に秤量した約2gのTPUペレットを250℃の加熱炉に投入

し、気化した水分を予め残存水分を除去した水分量測定装置の滴定セルに導き、カールフィッシャー試薬にて滴定した。セル中の水分量変化に伴う滴定電極の電位変化が20秒間生じないことをもって滴定終了とした。

(6) ショアA硬度

- 5 TPUの硬さは、23℃、50%相対湿度下においてJIS K-7311に記載の方法により測定した。デュロメーターはタイプAを使用した。

(7) 糸切れ回数

- ノズル面近傍の紡糸状況を目視で観察し、5分間あたりの糸切れ回数(単位：回/5min)を数えた。ここで、「糸切れ」を成形中に1本の繊維が単独で切れる現象を1回の糸切れと定義し、繊維同士が融着して繊維が切れた場合は繊維の融着として含まないものとする。
- 10

(8) 融着回数

ノズル面近傍の紡糸状況を目視で観察し、5分間あたりの繊維の融着回数(単位：回/5min)を数えた。

15 <TPU製造例1>

4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(三井武田ケミカル(株)製、商品名：コスモネートPH、以下、「MDI」という)280.3重量部をイソシアネート化合物貯蔵タンク(以下、タンクAと言う)に、窒素雰囲気下で装入し、気泡が混入しない程度に攪拌しながら45℃に調整した。

- 20 数平均分子量1000のポリエステルポリオール(三井武田ケミカル(株)製、商品名：タケラックU2410)219.8重量部と、数平均分子量2000のポリエステルポリオール(三井武田ケミカル(株)製、商品名：タケラックU2420)439.7重量部と、ビス(2, 6-ジイソプロピルフェニル)カルボジイミド(RASCHIG GmbH社製、商品名：スタビライザ

ー 7 0 0 0) 2. 9 7 重量部と、ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (チバ・
スペシャリティ・ケミカルズ社製、商品名：イルガノックス 1 0 1 0) 2. 2
2 重量部と、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 (城北化学 (株) 製、商品名：
J F - 8 3) 2. 2 2 重量部とをポリオール貯蔵タンク (以下、タンク B と言
5 う) に窒素雰囲気下で仕込み、攪拌しながら 9 0 °C に調整した。この混合物を
ポリオール溶液 1 という。

鎖延長剤である 1, 4 - ブタンジオール (B A S F ジャパン (株) 製) 6 0 .
2 重量部を窒素雰囲気下、鎖延長剤貯蔵タンク (以下、タンク C という) に仕
込み、5 0 °C に調整した。

10 これらの反応原料から計算されるハードセグメント量は 3 4 重量% である。

次に、ギアポンプ、流量計を介した送液ラインにて、MDI を 1 6 . 6 9 k
g / h の流速で、ポリオール溶液 1 を 3 9 . 7 2 k g / h の流速で、1 2 0 °C
に調整した高速攪拌機 ((株) 櫻プラント製、型式：SM40) に定量的に通液
し、2 0 0 0 r p m で 2 分間攪拌混合した後、1 2 0 °C に調整した攪拌機付き
15 反応ポットに送液した。さらに、この混合液を反応ポットから 5 6 . 4 1 k g
/ h の流速で、1, 4 - ブタンジオールをタンク C から 3 . 5 9 k g / h の流
速で 1 2 0 °C に調整した高速攪拌機 (SM40) に定量的に通液し、2 0 0 0
r p m で 2 分間攪拌混合した。その後、この混合液を、内部をテフロン (登録
商標) でコーティングまたはテフロン (登録商標) チューブで保護したスタテ
20 イックミキサーに通液した。スタティックミキサー部は、管長 0 . 5 m、内径
2 0 m m ϕ のスタティックミキサーを 3 本接続した第 1 ~ 第 3 のスタティック
ミキサー (温度 2 5 0 °C) と、管長 0 . 5 m、内径 2 0 m m ϕ のスタティック
ミキサーを 3 本接続した第 4 ~ 第 6 のスタティックミキサー (温度 2 2 0 °C)
と、管長 1 . 0 m、内径 3 4 m m ϕ のスタティックミキサーを 6 本接続した第

7～第12のスタティックミキサー（温度210℃）と、管長0.5m、内径38mmφのスタティックミキサーを3本接続した第13～第15のスタティックミキサー（温度200℃）とを直列に接続したものである。

第15スタティックミキサーから流出した反応生成物を、ギヤポンプを介して、ポリマーフィルター（長瀬産業（株）製、商品名：デナフィルター）を先端に付随した単軸押出機（直径65mmφ、温度200～215℃）に圧入し、ストランドダイから押出した。水冷後、ペレタイザーにて連続的にペレット化した。次いで、得られたペレットを乾燥機に装入し、85～90℃、8時間乾燥して、水分値65ppmの熱可塑性ポリウレタンエラストマー（TPU-1）を得た。

TPU-1の凝固開始温度は115.6℃、極性溶媒不溶分の粒子数は140万個/g、射出成形により調製した試験片による硬度は86A、200℃における熔融粘度は2100Pa・s、ハードドメインの融解熱量比は62.8%であった。

15 <TPU製造例2>

288.66重量部のMDIを窒素雰囲気下でタンクAに装入し、気泡が混入しない程度に攪拌しながら45℃に調整した。

数平均分子量1000のポリテトラメチレンエーテルグリコール（保土ヶ谷化学（株）製、商品名：PTG-1000）216.2重量部と、数平均分子量2000のポリエステルポリオール（三井武田ケミカル（株）製、商品名：タケラックU2720）432.5重量部と、イルガノックス1010を2.2重量部と、JF-83を2.2重量部とをタンクBに窒素雰囲気下で仕込み、攪拌しながら95℃に調整した。この混合物をポリオール溶液2という。

鎖延長剤である1,4-ブタンジオール62.7重量部を窒素雰囲気下、タ

ンク C に仕込み、50℃に調整した。

これらの反応原料から計算されるハードセグメント量は35重量%である。

次に、ギアポンプ、流量計を介した送液ラインにて、MDIを17.24 kg/hの流速で、ポリオール溶液2を39.01 kg/hの流速で、120℃
5 に調整した高速攪拌機（SM40）に定量的に通液し、2000 rpmで2分間攪拌混合した後、120℃に調整した攪拌機付き反応ポットに送液した。さらに、この混合液を反応ポットから56.25 kg/hの流速で、1,4-ブタンジオールをタンク C から3.74 kg/hの流速で120℃に調整した高速攪拌機（SM40）に定量的に通液し、2000 rpmで2分間攪拌混合し
10 た。その後、この混合液を、上記製造例1と同様のスタティックミキサーに通液した。

第15スタティックミキサーから流出した反応生成物を、製造例1と同様に
してペレット化した。得られたペレットを乾燥機に装入し、85～90℃、8
時間乾燥して、水分値70 ppmの熱可塑性ポリウレタンエラストマー（TP
15 U-2）を得た。

TPU-2の凝固開始温度は106.8℃、極性溶媒不溶分の粒子数は150万個/g、射出成形により調製した試験片による硬度は85A、200℃における熔融粘度は1350 Pa·s、ハードドメインの融解熱量比は55.1%であった。

20 <TPU製造例3>

MDIをタンク A に窒素雰囲気下で装入し、気泡が混入しない程度に攪拌しながら45℃に調整した。

数平均分子量2000のポリエステルポリオール（三井武田ケミカル（株）製、商品名：タケラックU2024）628.6重量部と、イルガノックス1

010を2.21重量部と、1,4-ブタンジオール77.5重量部とをタンクBに窒素雰囲気下で仕込み、攪拌しながら95℃に調整した。この混合物をポリオール溶液3という。

これらの反応原料から計算されるハードセグメント量は37.1重量%である。

次に、ギアポンプ、流量計を介した送液ラインにて、MDIを17.6kg/hの流速で、ポリオール溶液3を42.4kg/hの流速で、120℃に調整した高速攪拌機（SM40）に定量的に通液し、2000rpmで2分間攪拌混合した後、上記製造例1と同様にしてスタティックミキサーに通液した。

10 スタティックミキサー部は、管長0.5m、内径20mmφのスタティックミキサーを3本接続した第1～第3のスタティックミキサー（温度230℃）と、管長0.5m、内径20mmφのスタティックミキサーを3本接続した第4～第6のスタティックミキサー（温度220℃）と、管長1.0m、内径34mmφのスタティックミキサーを6本接続した第7～第12のスタティックミキ
15 サー（温度210℃）と、管長0.5m、内径38mmφのスタティックミキサーを3本接続した第13～第15のスタティックミキサー（温度200℃）とを直列に接続したものである。

第15スタティックミキサーから流出した反応生成物を、ギヤポンプを介して、ポリマーフィルター（長瀬産業（株）製、商品名：デナフィルター）を先端に付随した単軸押出機（直径65mmφ、温度180～210℃）に圧入し、
20 スtrandダイから押出した。水冷後、ペレタイザーにて連続的にペレット化した。次いで、得られたペレットを乾燥機に装入し、100℃で8時間乾燥して、水分値40ppmの熱可塑性ポリウレタンエラストマーを得た。この熱可塑性ポリウレタンエラストマーを単軸押出機（直径50mmφ、温度180～

210℃)で連続的に押出し、ペレット化した。再度、100℃で7時間乾燥して、水分値57ppmの熱可塑性ポリウレタンエラストマー(TPU-4)を得た。

TPU-4の凝固開始温度は103.7℃、極性溶媒不溶分の粒子数は150万個/g、射出成形により調製した試験片による硬度は86A、200℃における熔融粘度は1900Pa・s、ハードドメインの融解熱量比は35.2%であった。

[実施例1]

(1) スパンボンド不織布の調製

10 MFR (ASTM D1238に準拠し、温度230℃、荷重2.16kgで測定) 60g/10分、密度0.91g/cm³、融点160℃のプロピレンホモポリマー(以下、「PP-1」と略す) 96重量部とMFR (ASTM D1238に準拠して、温度190℃、荷重2.16kgで測定) 5g/10分、
15 密度0.97g/cm³、融点134℃の高密度ポリエチレン(以下、「HDPE」と略す) 4重量部とを混合し、熱可塑性ポリマーB-1を調製した。

上記製造例1で調製したTPU-1と熱可塑性ポリマーB-1とをそれぞれ独立に押出機(30mmφ)を用いて熔融した後、図2に示す紡糸口金を有するスパンボンド成形機(捕集面上の機械の流れ方向に垂直な方向の長さ: 100mm)を用いて、樹脂温度とダイ温度がとも220℃、冷却風温度20℃、
20 延伸エア風速3000m/分の条件でスパンボンド法により熔融紡糸し、TPU-1からなる繊維Aと熱可塑性ポリマーB-1からなる繊維Bとを含む混合繊維からなるウェブを捕集面上に堆積させた。前記紡糸口金は、図2に示すようなノズル配置パターンを有し、ノズル径0.6mmφであり、ノズルのピッチが縦方向8mm、横方向8mmであり、ノズル数の比は繊維A用ノズル:

繊維B用ノズル＝1：3である。繊維Aの単孔吐出量は1.0 g／（分・孔）、繊維Bの単孔吐出量0.45 g／（分・孔）とした。

- ウェブフォーマー速度を20 m／分とし、得られたウェブを80℃でエンボス加工（エンボス面積率：7％、エンボスロール径：150 mm ϕ 、刻印ピッチ：縦方向および横方向2.1 mm、刻印形状：ひし形）して目付けが100 g／m²のспанボンド不織布を製造した。

（2）延伸処理前の不織布の触感評価

上記のように調製したспанボンド不織布の触感を評価した。パネラー10人が不織布の手触りを確認し、下記基準で評価した。

- 10 A：10人のうち10人がベタツキ無く、手触りが良いと感じた場合。
B：10人のうち9～7人がベタツキ無く、手触りが良いと感じた場合。
C：10人のうち6～3人がベタツキ無く、手触りが良いと感じた場合。
D：10人のうち2～0人がベタツキ無く、手触りが良いと感じた場合。

（3）延伸処理

- 15 上記（1）で得たспанボンド不織布から、流れ方向（MD）5.0 cm、横方向（CD）2.5 cmの不織布5枚を切り取った。この不織布を、チャック間30 mm、引張速度30 mm／min、延伸倍率100％の条件で延伸した後、直ちに同じ速度で原長まで回復させ、伸縮性不織布を得た。その際、引張荷重が0 gfになった時点で、歪みを測定し、5枚の不織布についての平均
20 値を残留歪み（単位：％）として評価した。

（4）伸縮性不織布の評価

上記（3）で得た伸縮性不織布の触感を上記（2）と同一基準で評価した。

また、上記（3）の延伸処理で歪みを測定した後、引き続いてそのまま、再度、上記（3）と同一条件で100％延伸し、このときの荷重を測定した。こ

の測定を5枚の伸縮性不織布について実施し、その平均値を目付けで除算した値を引張強度（単位：g f／目付け）とした。

（5）平均最小繊維径の測定

- 熱可塑性ポリマーB-1の吐出を止め、TPU-1のみを用いて、上記（1）
- 5 と同様にして熔融紡糸し、糸切れが発生するまで延伸エア風速を250m／分ずつ増加させ、糸切れが発生した時の延伸エア風速よりも250m／分遅い延伸エア風速を決定した。このようにして決定した延伸エア風速でTPU-1のみを用いて上記（1）と同様にして熔融紡糸し、繊維を堆積させてウェブを形成した。このウェブを最小繊維状態にあるウェブと定義する。この最小
- 10 繊維状態のウェブを倍率200倍で撮影し、その画像を画像寸法計測ソフトウェア（イノテック社製：Pixs2000 Version2.0）により解析した。100本の繊維について径を測定し、TPU-1からなる繊維の平均最小繊維径（単位：μm）を求めた。

これらの評価結果を表1に示す。

15 〔実施例2〕

TPU-1の代わりにTPU-2を用いた以外は、実施例1と同様にして伸縮性不織布を製造した。得られた不織布について、実施例1と同様にして評価した結果を表1に示す。

- また、TPU-1の代わりにTPU-2を用いた以外は、実施例1と同様に
- 20 してTPU-2からなる繊維の平均最小繊維径を求めた。結果を表1に示す。

〔実施例3〕

TPU-1の代わりにTPU-4を用い、熱可塑性ポリマーB-1の代わりに、MFR（ASTM D1238準拠して、温度190℃、荷重2.16kgで測定）30g／10分、密度0.95g／cm³、融点125℃の中密度

ポリエチレン（以下、「MDPE」と略す）を用いた以外は、実施例1と同様にして伸縮性不織布を製造した。得られた不織布について、実施例1と同様にして評価した結果を表1に示す。

また、TPU-1の代わりにTPU-4を用いた以外は、実施例1と同様にしてTPU-4からなる繊維の平均最小繊維径を求めた。結果を表1に示す。

〔比較例1〕

凝固開始温度が78.4℃、極性溶媒不溶分の粒子数が320万個/g、硬度が82Aの熱可塑性ポリウレタンエラストマー（BASFジャパン（株）製、商品名：エラストラン1180A-10）を、予め乾燥機を用いて100℃で8時間乾燥し、水分値を115ppmとした。

この1180A-10をコアに用い、線状低密度ポリエチレン（エクソン社製、商品名：Exact3017、以下、「LLDPE」と略す）をシースに用い、コアとシースの重量比が85/15の同芯の芯鞘型複合熔融紡糸を行ない、スパンボンド成形装置（捕集面上の機械の流れ方向に垂直な方向の長さ：100mm）によりウェブを作成した。ダイ温度は220℃、1hole当りの吐出量は1.0g/minとした。

ベルト上に堆積したウェブを80℃でエンボス加工（エンボス面積率：7%、エンボスロール径：150mmφ、刻印ピッチ：縦方向および横方向2.1mm、刻印形状：ひし形）して目付けが100g/m²のスパンボンド不織布の製造を試みた。

しかしながら、50μm以下の繊維径になるように紡糸すると、紡糸塔内での糸切れが多く発生したため、不織布が得られず、不織布の評価はできなかった。その他の評価結果を表1に示す。

また、TPU-1からなる繊維の代わりに上記同芯の芯鞘型複合繊維を形成

した以外は、実施例 1 と同様にして上記同芯の芯鞘型複合繊維の平均最小繊維径を求めた。結果を表 1 に示す。

〔比較例 2〕

1 1 8 0 A-1 0 の代わりに TPU-1 をコアに用い、LLDPE の代わり
5 に PP-1 をシースに用い、コアとシースの重量比を 5 0 / 5 0 に変更した以外は、比較例 1 と同様にしてスパンボンド不織布を製造した。このスパンボンド不織布の触感を実施例 1 と同様にして評価した。

次に、このスパンボンド不織布を実施例 1 と同様にして延伸処理し、伸縮性不織布を得た。得られた伸縮性不織布について、実施例 1 と同様にして評価した結果を表 1 に示す。この不織布は残留歪みが大きく、伸縮特性が低かった。

また、1 1 8 0 A-1 0 の代わりに TPU-1 をコアに用い、LLDPE の代わりに PP-1 をシースに用い、コアとシースの重量比を 5 0 / 5 0 に変更した以外は、比較例 1 と同様にして同芯の芯鞘型複合繊維の平均最小繊維径を求めた。結果を表 1 に示す。

15 〔比較例 3〕

TPU-1 と PP-1 とを重量比 5 0 / 5 0 で用いて、同芯の芯鞘型複合溶解紡糸の代わりに中空状の 8 分割型ノズルにより複合溶解紡糸を行った以外は、比較例 2 と同様にして伸縮性不織布を得た。

得られた不織布について、実施例 1 と同様にして評価した結果を表 1 に示す。
20 この不織布は残留歪みが大きく、伸縮特性が低かった。

また、TPU-1 と PP-1 とを重量比 5 0 / 5 0 で用いて、同芯の芯鞘型複合溶解紡糸の代わりに中空状の 8 分割型ノズルにより複合溶解紡糸を行った以外は、比較例 2 と同様にして 8 分割複合繊維の平均最小繊維径を求めた。結果を表 1 に示す。

〔比較例 4〕

凝固開始温度が 60. 2℃、極性溶媒不溶分の粒子数が 140 万個/g、硬度が 75 A の熱可塑性ポリウレタンエラストマー (BASF ジャパン (株) 製、商品名 : エラストラン XET-275-10MS) を、予め乾燥機を用いて 1500℃で 8 時間乾燥し、水分値を 89 ppm とした。

TPU-1 の代わりにこの XET-275-10MS を用いた以外は、実施例 1 と同様にして混合繊維からなる伸縮性不織布を製造した。この製造では、紡糸塔へ繊維が融着し紡糸性が悪かった。

得られた不織布について、実施例 1 と同様にして評価した結果を表 1 に示す。

10 この不織布は触感に劣るものであった。

また、TPU-1 の代わりにこの XET-275-10MS を用いた以外は、実施例 1 と同様にして XET-275-10MS からなる繊維の平均最小繊維径を求めた。結果を表 1 に示す。

表 1

	実施例 1		実施例 2		実施例 3		比較例 1		比較例 2		比較例 3		比較例 4	
	混合繊維		混合繊維		混合繊維		同芯芯鞘型複合繊維		同芯芯鞘型複合繊維		8 分割複合繊維		混合繊維	
繊維形状	繊維 A	繊維 B	繊維 A	繊維 B	繊維 A	繊維 B	芯部	鞘部	芯部	鞘部	成分 1	成分 2	繊維 A	繊維 B
重量割合 (%)	42	58	42	58	42	58	85	15	50	50	50	50	42	58
ポリマー (重量%)	TPU-1 (100)	PP-1 (96)	TPU-2 (100)	PP-1 (96)	TPU-4 (100)	MDPE (100)	1180A-10 (100)	LLDPE (100)	TPU-1 (100)	PP-1 (100)	TPU-1 (100)	PP-1 (100)	XET275- 10MS (100)	PP-1 (96)
	—	HDPE (4)	—	HDPE (4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	HDPE (4)
TPU 凝固開始温度	115.6°C		106.8°C		103.7°C		78.4°C		115.6°C		115.6°C		60.2°C	
TPU 極性溶媒不溶分粒子数	140 万個/g		150 万個/g		150 万個/g		320 万個/g		140 万個/g		140 万個/g		140 万個/g	
TPU 37 A 硬度	86		85		86		82		86		86		75	
成形方法	スパンボンド		スパンボンド		スパンボンド		スパンボンド		スパンボンド		スパンボンド		スパンボンド	
融着方法	熱エンボス		熱エンボス		熱エンボス		熱エンボス		熱エンボス		熱エンボス		熱エンボス	
目付け	100 g/m ²		100 g/m ²		100 g/m ²		100 g/m ²		100 g/m ²		100 g/m ²		100 g/m ²	
平均最小繊維径 (μm)	25.8		28.0		25.8		52.0		24.3		32.0		45.0	
糸切れ回数 (回/5 分)	0		0		0		10		0		0		0	
融着回数 (回/5 分)	0		0		0		0		0		0		12	
延伸処理前の触感	B		B		B		測定不可能		B		C		C	
引張強度 (gf/目付)	2.5		2.5		6.0		測定不可能		0.3		1.3		1.5	
残留ひずみ (%)	25		25		30		測定不可能		83		52		23	
延伸処理後の触感	A		A		A		測定不可能		B		B		B	

〔実施例 4〕

(1) スパンボンド不織布の調製

TPU-1 の代わりに TPU-4 を用い、押出機 (30 mm ϕ) の代わりに押出機 (50 mm ϕ) を用い、スパンボンド成形機 (捕集面上の機械の流れ方向に垂直な方向の長さ: 100 mm) の代わりにスパンボンド成形機 (捕集面上の機械の流れ方向に垂直な方向の長さ: 800 mm) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして TPU-4 からなる繊維 A と熱可塑性ポリマー B-1 からなる繊維 B とを含む混合繊維からなるウェブを捕集面上に堆積させた。

エンボス温度を 120°C、エンボス面積率を 18%、エンボスロール径を 400 mm ϕ 、目付けを 70 g/m²に変更した以外は、上記ウェブを実施例 1 と同様にしてエンボス加工してスパンボンド不織布を製造した。

(2) 延伸処理

上記 (1) で得たスパンボンド不織布から、流れ方向 (MD) 15.0 cm、横方向 (CD) 5.0 cm の不織布 5 枚を切り取った。この不織布を、チャック間 100 mm、引張速度 100 mm/min、延伸倍率 200% の条件で延伸した後、直ちに同じ速度で原長まで回復させ、伸縮性不織布を得た。

(3) 伸縮性不織布の評価

上記 (2) で得た伸縮性不織布の触感を実施例 1 と同一基準で評価した。

また、上記 (2) の延伸処理後、チャックを開放して延伸処理で発生した残留歪みによるたわみを除去し、再度、チャック間 100 mm、引張速度 100 mm/min、延伸倍率 100% の条件で延伸し、このときの荷重を測定した。その後、直ちに同じ速度で原長まで回復させた。この時、引張荷重が 0 gf になった時点の歪みを測定した。5 枚の伸縮性不織布についての 100% 伸長時における荷重の平均値を求め、これを目付けで除算した値を引張強度 (単位:

g f / 目付け) とした。また、歪みの平均値を残留歪み (単位: %) として評価した。

(4) 平均最小繊維径の測定

実施例 1 と同様にして T P U - 4 からなる繊維の平均最小繊維径を求めた。

5 これらの評価結果を表 2 に示す。

[実施例 5]

目付けを 137 g/m^2 に変更した以外は、実施例 4 と同様にして伸縮性不織布を製造した。得られた不織布について、実施例 4 と同様にして評価した結果を表 2 に示す。

10 また、実施例 4 と同様にして T P U - 4 からなる繊維の平均最小繊維径を求めた。

[実施例 6]

繊維 B の単孔吐出量を 0.90 g/(分・孔) に変更して繊維 A と繊維 B の混合割合 (A/B) を $27/73$ に変更し、目付けを 104 g/m^2 に変更した
15 た以外は実施例 4 と同様にして伸縮性不織布を製造した。得られた不織布について、実施例 4 と同様にして評価した結果を表 2 に示す。

また、実施例 4 と同様にして T P U - 4 からなる繊維の平均最小繊維径を求めた。

表 2

	実施例 4		実施例 5		実施例 6	
繊維形状	混合繊維		混合繊維		混合繊維	
	繊維 A	繊維 B	繊維 A	繊維 B	繊維 A	繊維 B
重量割合 (%)	43	57	43	57	27	73
ポリマー (重量%)	TPU-4 (100)	PP-1 (96)	TPU-4 (100)	PP-1 (96)	TPU-4 (100)	PP-1 (96)
	—	HDPE (4)	—	HDPE (4)	—	HDPE (4)
TPU 凝固開始温度	103. 7℃		103. 7℃		103. 7℃	
TPU 極生溶媒不溶分子数	150 万個/g		150 万個/g		150 万個/g	
TPU ショア A 硬度	86		86		86	
成形方法	スパンボンド		スパンボンド		スパンボンド	
融着方法	熱エンボス		熱エンボス		熱エンボス	
目付け	70 g/m ²		137 g/m ²		104 g/m ²	
平均最小繊維径 (μm)	26		26		26	
糸切れ回数(回/5 分)	0		0		0	
融着回数(回/5 分)	0		0		0	
引張強度(gf/目付)	21		15		63	
残留ひずみ (%)	16		18		30	
延伸処理後の触感	A		A		A	

〔実施例 7〕

- TPU-1 の代わりに TPU-4 を用い、目付けを 60 g/m² に変更し、
- 5 延伸倍率を 150 % に変更した以外は、実施例 4 と同様の成形機を使用して、流れ方向 (MD) 5. 0 cm、横方向 (CD) 2. 5 cm の伸縮性不織布を製造した。

この伸縮性不織布を、チャック間 30 mm、引張速度 30 mm/min で 50 % 延伸し、延伸倍率 50 % の状態で 40 °C で 120 分間保持した。

- 10 この伸縮性不織布の応力保持率は、延伸倍率 50 %、保持時間 120 分の条件で 56. 5 % であった。

〔比較例 5〕

TPU-4 の代わりにスチレン系エラストマーの SEBS (スチレン/ (エ

チレンーブチレン) /スチレンブロック共重合体) を用いた以外は、実施例 7 と同様にして伸縮性不織布を製造し、この伸縮性不織布の応力保持率を求めた。応力保持率は、延伸倍率 50 %、保持時間 120 分の条件で 32.7 %であった。

5 [実施例 8]

(1) 不織布積層体の調製

実施例 1 と同様にして TPU-1 からなる繊維 A と熱可塑性ポリマー B-1 からなる繊維 B とを含む混合繊維を捕集面上に堆積させ、ウェブを調製した。次いで、MFR (ASTM D1238 に準拠し、温度 230℃、荷重 2.1
10 6 kg で測定) 15 g / 10 分、密度 0.91 g / cm³、融点 160℃のプロピレンホモポリマー (以下、「PP-2」と略す) をコアに用い、PP-1 を
シースに用いて、コアとシースの重量比が 10 / 90 の同芯の芯鞘型複合溶融
紡糸をスパンボンド法により行ない、上記混合繊維からなるウェブ上に堆積
させた。

15 この 2 層からなる堆積物を 120℃でエンボス加工 (エンボス面積率: 7 %、
エンボスロール径: 150 mm φ、刻印ピッチ: 縦方向および横方向 2.1 m
m、刻印形状: ひし形) して目付けが 140 g / m² のスパンボンド不織布積
層体を製造した。

(2) 延伸処理前の積層体の触感評価

20 上記のように調製した不織布積層体の触感を実施例 1 と同一の基準で評価し
た。

(3) 延伸処理

上記 (1) で得た不織布積層体から、流れ方向 (MD) 5.0 cm、横方向
(CD) 2.5 cm の積層体 5 枚を切り取った。この積層体を、チャック間 3

0 mm、引張速度 30 mm/min、延伸倍率 100% の条件で延伸した後、直ちに同じ速度で原長まで回復し、伸縮性不織布を有する積層体を得た。その際、引張荷重が 0 gf になった時点で、ひずみを測定し、5 枚の試験片についての平均値を残留歪み（単位：%）として評価した。

5 （４）積層体の評価

上記（３）で得た積層体の触感を実施例 1 と同一基準で評価した。

上記（３）の延伸処理で歪みを測定した後、引き続いて、そのまま、再度、同一条件で 100% 延伸し、このときの荷重を測定した。この測定を 5 枚の積層体について実施し、その平均値を目付けで除算した値を引張強度（単位：g
10 f / 目付け）とした。

上記（３）で得た積層体から、幅が 25 mm の短冊状に試験片を切り取った。この試験片の端から長手方向にその一部分を不織布層間で剥離し、その剥離した両端を試験機（イソテスコ社製 MODEL 2005 型）の治具にチャック間距離 50 mm となるように T 字状に装着した（180 度剥離）。23℃、相対
15 湿度 50% の雰囲気下、剥離速度 100 mm / 分で不織布層を剥離して、不織布層間の接着強度（単位：g / 25 mm）を測定した。

これらの評価結果を表 3 に示す。

〔比較例 6〕

混合繊維の代わりに、TPU-1 を用いて単独繊維を熔融紡糸した以外は、
20 実施例 8 と同様にして積層体を製造した。得られた積層体について、実施例 8 と同様にして評価した結果を表 3 に示す。この積層体は層間接着強度が弱く、伸縮部材として使用するには不十分な接着強度であった。

表 3

		実施例 8		比較例 6	
第 1 層	繊維形状	混合繊維		単繊維	
		繊維 A	繊維 B	—	
	重量割合 (%)	42	58	100	
	ポリマー (重量%)	TPU-1 (100)	PP-1 (96)	TPU-1 (100)	
		—	HDPE (4)	—	
第 2 層	繊維形状	同芯芯鞘型複合繊維		同芯芯鞘型複合繊維	
		芯部	鞘部	芯部	鞘部
	重量割合 (%)	10	90	10	90
	ポリマー (重量%)	PP-2 (100)	PP-1 (100)	PP-2 (100)	PP-1 (100)
延伸処理前の触感		A		A	
接着強度 (g/25mm)		70.0		20.0	
引張強度 (gf/目付)		2.6		2.6	
残留ひずみ (%)		25		19	
延伸処理後の触感		A		A	

産業上の利用可能性

- 本発明に係る伸縮性不織布は、生産性、触感、ヒートシール性に優れ、残留歪みが小さく、かつ高弾性であることから、衛生材料、産業資材、衣料、スポーツ材料として利用することができる。

請 求 の 範 囲

1.

示差走査熱量計（DSC）により測定される凝固開始温度が65℃以上であり、細孔電気抵抗法に基づく粒度分布測定装置に100μmのアーチャーを装着して測定される極性溶媒不溶分の粒子数が300万個/g以下である熱可塑性ポリウレタンエラストマーを含むポリマーAからなる繊維Aと、前記熱可塑性ポリウレタンエラストマー以外の熱可塑性ポリマーBからなる繊維Bとを含む混合繊維。

10

2.

前記繊維Bが非伸縮性繊維であることを特徴とする請求項1に記載の混合繊維。

15 3.

前記ポリマーAが前記熱可塑性ポリウレタンエラストマーを50重量%以上含有することを特徴とする請求項1または2に記載の混合繊維。

4.

20 前記熱可塑性ポリウレタンエラストマーが、

示差走査熱量計（DSC）により測定される、ピーク温度が90℃以上140℃以下の範囲にある吸熱ピークから求められる融解熱量の総和（a）と、ピーク温度が140℃を超えて220℃以下の範囲にある吸熱ピークから求められる融解熱量の総和（b）とが、下記式（1）

$$a / (a + b) \times 100 \leq 80 \quad (1)$$

の関係を満たすことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の混合繊維。

5.

- 5 請求項1～4のいずれかに記載の混合繊維をウェブ状に堆積し、該堆積物を部分的に融着した後、延伸加工して得られる伸縮性不織布。

6.

請求項5に記載の伸縮性不織布からなる層を少なくとも1層含む積層体。

10

7.

請求項5に記載の伸縮性不織布を含む衛生材料。

8.

- 15 (I) 示差走査熱量計(DSC)により測定される凝固開始温度が65℃以上であり、細孔電気抵抗法に基づく粒度分布測定装置に100μmのアパーチャーを装着して測定される極性溶媒不溶分の粒子数が300万個/g以下である熱可塑性ポリウレタンエラストマーを含むポリマーAと、前記熱可塑性ポリウレタンエラストマー以外の熱可塑性ポリマーBとを、それぞれ独立に溶融する工程と、

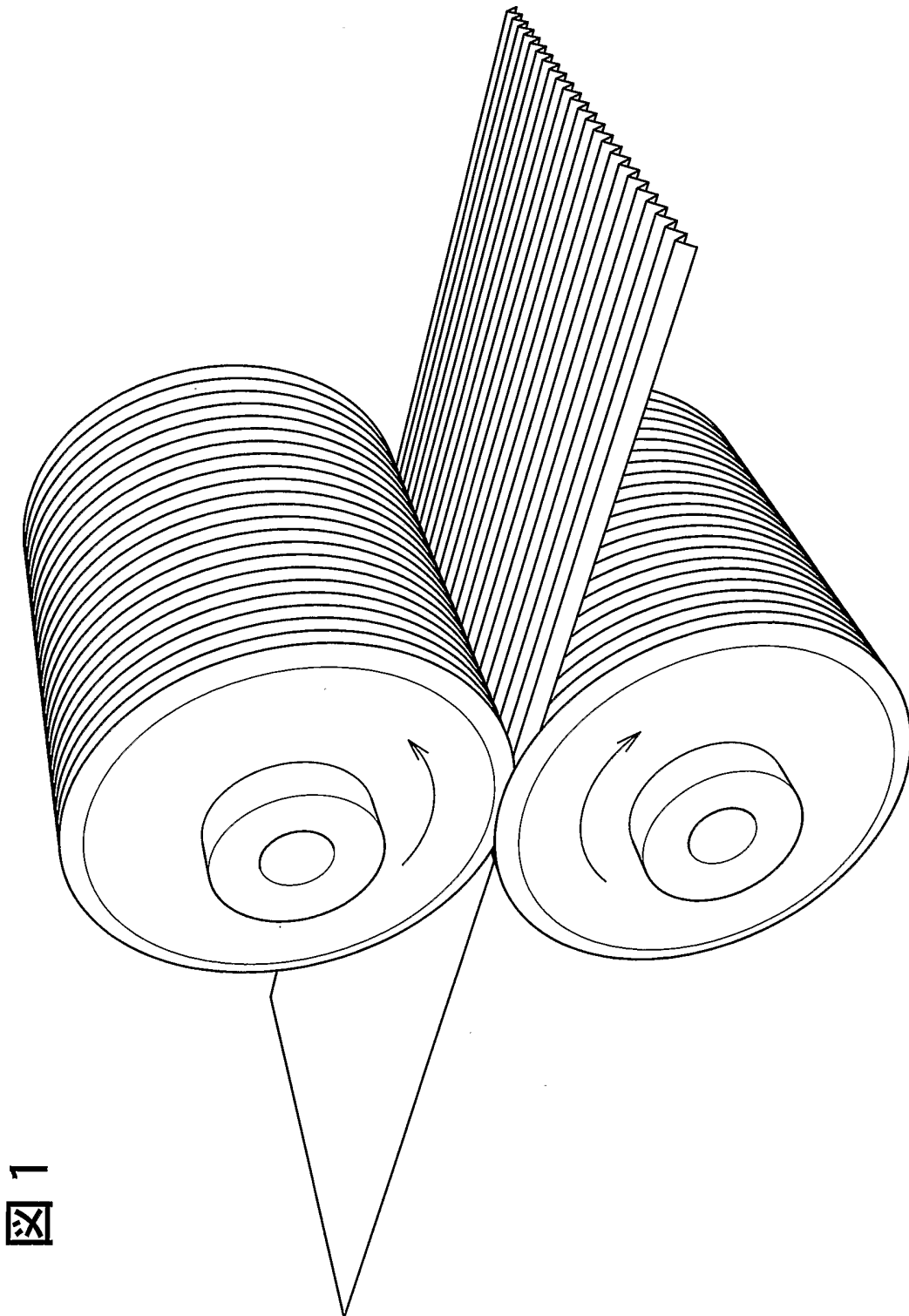
20

(II) 前記ポリマーAとポリマーBとをそれぞれ独立に、同一ダイに配設された異なるノズルから同時に押出し、紡糸して混合繊維をウェブ状に堆積する工程と、

(III) 前工程で得られた堆積物を部分的に融着する工程と、

(IV) 前工程で部分的に融着された堆積物を延伸加工する工程と
からなる伸縮性不織布の製造方法。

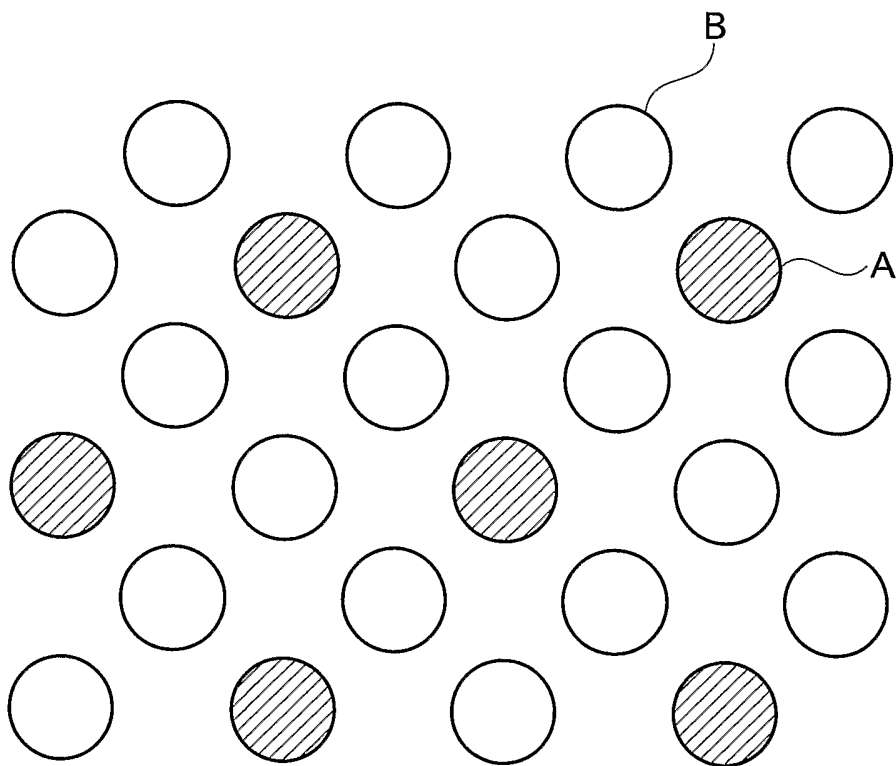
1/2



1
図

2/2

図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D04H3/00

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)

Int.Cl⁷ D04H1/00-18/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

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

WPIL D04H3/00, D04H3/16

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-87358 A (Toyobo Co., Ltd.), 31 March, 1997 (31.03.97), Full text (Family: none)	1-8
Y	WO 99/39037 A1 (Kanebo, Ltd.), 05 August, 1999 (05.08.99), Full text & EP 99039037 A & US 6429159 B1	1-8
Y	EP 125494 A2 (KURARAY CO., LTD.), 21 November, 1984 (21.11.84), Full text; Figs. 1 to 2 & US 4515854 A1 & JP 59-211664 A	1-8

☒ 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

"I" 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

14 April, 2004 (14.04.04)

Date of mailing of the international search report

11 May, 2004 (11.05.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000573

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 47-38914 B (Kuraray Co., Ltd.), 02 October, 1972 (02.10.72), Full text (Family: none)	1-8
Y	JP 2002-242069 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 28 August, 2002 (28.08.02), Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none)	8
A	JP 9-188951 A (Kanebo, Ltd.), 22 July, 1997 (22.07.97), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 5-321119 A (Kanebo, Ltd.), 07 December, 1993 (07.12.93), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 59-223347 A (Kanebo, Ltd.), 15 December, 1984 (15.12.84), Full text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D04H3/00

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.Cl⁷ D04H1/00-18/00

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 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004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)

WPIL D04H3/00 D04H3/16

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 請求の範囲の番号
Y	JP 9-87358 A (東洋紡績株式会社) 1997.03.31, 全文 (ファミリーなし)	1-8
Y	WO 99/39037 A1 (鐘紡株式会社) 1999.08.05, 全文 & EP 99039037 A & US 6429159 B1	1-8
Y	EP 125494 A2 (KURARAY CO., LTD) 1984.11.21, 全文, FIG.1-2 & US 4515854 A1 & JP 59-211664 A	1-8

☒ 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

14.04.2004

国際調査報告の発送日

11.5.2004

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)

山崎 利直

4S

2932

電話番号 03-3581-1101 内線 3472

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 請求の範囲の番号
Y	JP 47-38914 B (株式会社クラレ) 1972. 10. 02, 全文 (ファミリーなし)	1 - 8
Y	JP 2002-242069 A (三井化学株式会社) 2002. 08. 28, 全文, 第1-4図 (ファミリーなし)	8
A	JP 9-188951 A (鐘紡株式会社) 1997. 07. 22, 全文 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 5-321119 A (鐘紡株式会社) 1993. 12. 07, 全文 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 59-223347 A (鐘紡株式会社) 1984. 12. 15, 全文 (ファミリーなし)	1 - 8