

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-531534

(P2012-531534A)

(43) 公表日 平成24年12月10日 (2012. 12. 10)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
DO 1 F 6/72 (2006.01)	DO 1 F 6/72	4 J 0 3 4
CO 8 G 18/30 (2006.01)	CO 8 G 18/30 Z	4 L 0 3 5

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2012-517720 (P2012-517720)	(71) 出願人	506400292
(86) (22) 出願日	平成22年6月24日 (2010. 6. 24)		テキサス リサーチ インターナショナル
(85) 翻訳文提出日	平成24年2月21日 (2012. 2. 21)		, インク.
(86) 国際出願番号	PCT/US2010/039790		アメリカ合衆国 テキサス州 78733
(87) 国際公開番号	W02010/151645		-6201, オースティン, ビークレイブズ
(87) 国際公開日	平成22年12月29日 (2010. 12. 29)		ロード 9063
(31) 優先権主張番号	61/220, 354	(74) 代理人	100081422
(32) 優先日	平成21年6月25日 (2009. 6. 25)		弁理士 田中 光雄
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100084146
(31) 優先権主張番号	61/222, 292		弁理士 山崎 宏
(32) 優先日	平成21年7月1日 (2009. 7. 1)	(74) 代理人	100156122
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 佐藤 剛
		(74) 代理人	100165892
			弁理士 坂田 啓司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規なポリ尿素系繊維

(57) 【要約】

改善された弾性率、強さ、靱性および環境抵抗性を持つ芳香族ポリ尿素系繊維および合成方法。

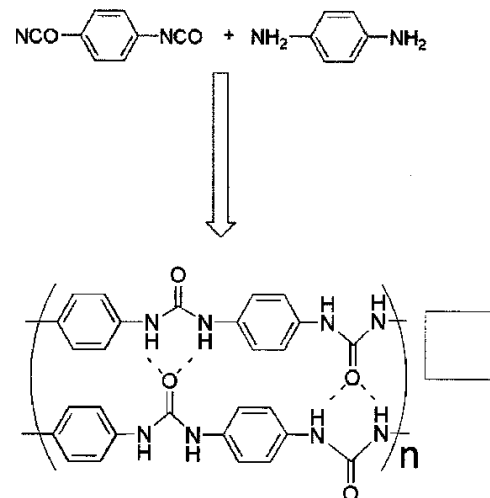


Figure 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

尿素結合を介して結合して、ポリマーを形成するパラフェニレン - ジイソシアネート (P P D I) およびパラフェニレンジアミン (P P D A) の単位を含む芳香族ポリ尿素系繊維。

【請求項 2】

パラフェニレン - ジイソシアネート (P P D I) およびパラフェニレンジアミン (P P D A) の単位が交互である請求項 1 記載の芳香族ポリ尿素系繊維。

【請求項 3】

ポリマーが約 10,000 g / モルを超える数平均分子量を有する請求項 1 記載の芳香族ポリ尿素系繊維。

【請求項 4】

ポリマーが約 25,000 g / モルを超える数平均分子量を有する請求項 1 記載の芳香族ポリ尿素系繊維。

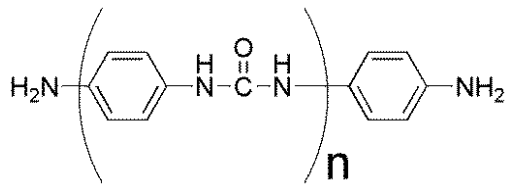
【請求項 5】

ポリマーが約 45,000 g / モルを超える数平均分子量を有する請求項 1 記載の芳香族ポリ尿素系繊維。

【請求項 6】

以下の構造：

【化 1】



[式中、n は約 50 以上である]

を含む芳香族ポリ尿素系繊維。

【請求項 7】

a) パラフェニレン - ジイソシアネート (P P D I) を無水 N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) に添加して、溶液 A を形成し；

b) パラフェニレンジアミン (P P D A) および脱水塩化カルシウムを無水 N M P に添加して、溶液 B を形成し；

c) 溶液 A および溶液 B を組み合わせて溶液 C を形成し、粘度の変化が溶液 C 中で生じるまで激しく混合し；

d) 溶液 C を無水エタノールの攪拌に添加して、溶液 D を形成し；次いで

e) 溶液 D を濾過して、芳香族ポリ尿素系繊維を集める

工程を含むことを特徴とする芳香族ポリ尿素系繊維の製造方法。

【請求項 8】

溶液 A における無水 N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 中のパラフェニレン - ジイソシアネート (P P D I) の濃度が、N M P に基づいて 10 重量 % ~ 50 重量 % の範囲にあることを特徴とする請求項 7 記載の製造方法。

【請求項 9】

溶液 A における無水 N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 中のパラフェニレン - ジイソシアネート (P P D I) の濃度が、N M P に基づいて 20 重量 % ~ 40 重量 % の範囲にあることを特徴とする請求項 7 記載の製造方法。

【請求項 10】

溶液 A における無水 N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 中のパラフェニレン - ジイソシアネート (P P D I) の濃度が、N M P に基づいて 20 重量 % ~ 25 重量 % の範囲にあることを特徴とする請求項 7 記載の製造方法。

【請求項 1 1】

溶液 B における無水 N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 中のパラフェニレンジアミン (P P D A) の濃度が、N M P に基づいて 5 重量 % ~ 1 5 重量 % の範囲にあることを特徴とする請求項 7 記載の製造方法。

【請求項 1 2】

溶液 B における無水 N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 中のパラフェニレンジアミン (P P D A) の濃度が、N M P に基づいて 5 重量 % ~ 1 0 重量 % の範囲にあることを特徴とする請求項 7 記載の製造方法。

【請求項 1 3】

溶液 B における無水 N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 中のパラフェニレンジアミン (P P D A) の濃度が、N M P に基づいて 5 重量 % ~ 8 重量 % の範囲にあることを特徴とする請求項 7 記載の製造方法。

10

【請求項 1 4】

溶液 B における無水 N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 中の塩化カルシウムの濃度が、N M P に基づいて 1 0 重量 % ~ 4 0 重量 % の範囲にあることを特徴とする請求項 7 記載の製造方法。

【請求項 1 5】

溶液 B における無水 N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 中の塩化カルシウムの濃度が、N M P に基づいて 2 0 重量 % ~ 3 0 重量 % の範囲にあることを特徴とする請求項 7 記載の製造方法。

20

【請求項 1 6】

溶液 B における無水 N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 中の塩化カルシウムの濃度が、N M P に基づいて 2 0 重量 % ~ 2 5 重量 % の範囲にあることを特徴とする請求項 7 記載の製造方法。

【請求項 1 7】

溶液 D におけるエタノールの濃度が、溶液 C の 4 0 倍を超えることを特徴とする請求項 7 記載の方法。

【請求項 1 8】

さらに、ケトンで芳香族ポリ尿素系繊維を濯ぐ工程を含むことを特徴とする請求項 7 記載の製造方法。

30

【請求項 1 9】

さらに、オープン中で芳香族ポリ尿素系繊維を乾燥させる工程を含むことを特徴とする請求項 7 記載の製造方法。

【請求項 2 0】

オープンの温度がほぼ約 3 0 を超えることを特徴とする請求項 1 9 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、新規な芳香族ポリ尿素系繊維材料および合成方法を提供する。

【0 0 0 2】

40

本願は、新規なポリ尿素系繊維を発明の名称とする、2 0 0 9 年 6 月 2 5 日付けで出願した米国仮特許出願第 6 1 / 2 2 0 , 3 5 4 号および 2 0 0 9 年 7 月 1 日付けで出願した米国仮特許出願第 6 1 / 2 2 2 , 2 9 2 号に対する優先権を主張し、その各々の全内容をここに出典明示して本明細書の一部とみなす。

【0 0 0 3】

(連邦政府による資金提供を受けてなされた発明に対する権利の記載)

本発明は、国防総省国防高等研究事業局 (D A R P A) により資金提供され、米国陸軍航空隊ミサイル軍の監督下 (受託番号 W 3 1 P 4 Q - 0 9 - C - 0 1 2 0) で管理された S B I R フェーズ I プロジェクトの形態において、部分的に D A R P A からの助成金により支援された研究でなされた。米国政府は本発明においてある種の権利を有し得る。本文

50

書は、米国連邦規制基準第 22 編第 120 ~ 130 部の国際武器取引規制 (ITAR) に規定される米国軍需品リスト (USML) の範囲下にある情報を含み、輸出管理されている。知識豊富な TRI 輸出管理者の具体的な承認なくして、または輸出許可 / 許可免除が米国国務省から得られるか / 入手可能でない限りは、それは米国における外国籍者または外国に移動されるべきではない。情報の公表または流通は輸出管理法下で制限されている。

【背景技術】

【0004】

I ポリ尿素

ジアミンおよびジイソシアネートからのポリ尿素的形成は記載されてきた。Billmeyer (1984) は脂肪族反応物からの脂肪族ポリ尿素系ポリマーを引用した。ポリマー繊維がウレタン、アミド、アクリル、エステルおよび他の多くのものの範囲にある合成材料から長く調製されてきたが、ポリ尿素から、特に、芳香族ポリ尿素から作り上げられた繊維はない。ポリ尿素形成化学およびそのポリマー生成物の物理的に硬いか強靱な性質は、これらの材料が 1980 年代前に入手可能な従来の製造技術に関して扱い難いという広く保持された結論に導いた。

【0005】

歴史上、ウレタンと比較して、ポリ尿素は高分子材料を製造するのに扱いにくい物質と長く考えられてきた。イソシアネートとのアミンの高い化学反応性は、通常の処理において制御するのが難しいが、より重要なことには、得られたポリ尿素生成物の高い結晶化度は、厳密に有用な生成物および材料へのさらなる処理を限定した。実行可能なポリ尿素材料を得る方法が利用可能になったことは、他のポリマークラスの処理への解決策として最初に向けられた一連の開発を介してのみであった。

【0006】

様々な同族ポリマーの融点について報告すれば、Hill は、1948 年に尿素結合ポリマーについての最も早期のかかるデータのいくらかを提供した [Billmeyer (1984), 図 3 に複製]。これらのデータは、反復単位中の鎖原子数の関数としてプロットし、外挿は、ある種のポリ尿素同族体が前記の対応するポリアミドおよびウレタンのかなり上の温度で溶解するであろうことを示唆した。これらの予測はより最近の調査により確認され、今日、本発明者らは、これらのデータが $\Delta E_{vap} / V_m$ として定義されるこれらのポリマーの凝集エネルギー密度 (CED) における傾向と一致していることを知っており、ここに、 ΔE_{vap} は揮発のエネルギーであって、 V_m はモル体積である。図 3 に複製された Hill の図において、CED は結合単位密度が増加するにつれて増加し、これらは、反復単位中の鎖原子数が減少するにつれて増加する。示された他のポリマーと比較して、ポリ尿素、ポリアミドおよびウレタンポリマーは、それらのかなりの程度の水素結合の結果として高い CED を有する。したがって、本発明者は、ある種の尿素結合ポリマーの CED が例外的に高く、結合のユニークな対称と一緒に、これは、他の商用エンジニアリング高分子材料により要求されたものを十分に超えた引張強度および他の機械的性質を有する材料を与えるであろうことを仮定した。

【0007】

Christian Weber of Bayer GmbH は、最適な反応性を持ち、かつ反応射出成型された (RIM) エラストマーを生成するのに有用であるジアミン鎖延長剤の特許を取得した。鎖延長剤は、ジエチルトルエンジアミンまたは DETDA (1980 年 8 月 19 日付けで発行された米国特許第 4,218,542 号) と呼ばれ、4,4'-メチレンビス (2-クロロアニリン) または MOCA に代わる代替物を見出すためにバイエル内の大きな研究努力の一部として発見された。MOCA は、その芳香族性および低減された反応性のためにキャストウレタンポリマー材料用の好ましい鎖延長剤であったが、1973 年に発癌物質として分類され、したがって、置換が求められた。

【0008】

Rice および Dominguez は、その Weber 特許で構築された特許を出願した。1984 年 2 月

10

20

30

40

50

21日に発行されたこの特許（米国特許第4,433,067号）は、RIMポリ尿素材料を特許請求する米国で最初に与えられたものであった。しかしながら、これらの初期の研究者の主要な焦点は、自動車産業のための大きな弾性成形部品の開発にあった。Weber特許におけるポリエーテルポリオール触媒パッケージはポリエーテル・ポリアミンと置換され、したがって、触媒は必要ではなかった。このポリ尿素系は、それがすべての垂直ボディパネルならびに正面およびリアのバンパーに用いた場合のRIM産業での標準となり、Pontiac Fieroで最高潮に達した。1980年代のTexaco Chemical Companyによる後期の開発は、ポリ尿素コーティング剤のスプレー適用に導いた。

【0009】

2004年には、Wilkesが、一連の同族ポリウレタンおよびポリ尿素材料からの熱機械的測定について報告し、硬ブロック中の1分子（それぞれメタ-またはパラ-フェニレンジイソシアネート）だけを図4に複製した。Wilkesの研究は、ウレタンおよびポリ尿素材料間の特性区別に関して尿素結合の役割を定量的に解明した最初の体系的な研究であった。驚くべきことには、ポリ尿素同族体、特にパラ材料は、1984年にRiceおよびDomingueにより示唆された特性である顕著な熱寸法安定性を示した。硬ブロックが1分子結合だけよりなったために、高レベルの熱寸法安定性はWilkesパラ尿素同族体において驚くべきであるものであった。これは、かかる小さな硬ブロックドメインの最初の発生を表し、かかる顕著な機械的安定性は広範囲の高温にわたった。

【0010】

ウレタンとは対照的に、ポリ尿素は、改善した耐熱性を有し、熱サイクル座屈または反りは有さず、また、より高い引張強度および弾性率を有した。ポリ尿素が爆風（blast）および弾道学的な力、耐摩耗性および燃料抵抗性に対するそれらの反応に望ましいことが示されるといふ、最近の証拠が出現した。ポリ尿素材料についての高CEDは、この挙動の多くを説明する。

【0011】

本発明は、一座配位（monodentate）水素結合から二座配位（bi-dentate）水素結合までの進行を表わす（図5）。ポリ尿素中の分子鎖間のより大きな水素結合密度は、類似したポリアミドを超える、これらの材料により大きなCEDを与える。

【0012】

II パラ-アラミド合成繊維

パラ-アラミド合成繊維（例えば、Kevlar（登録商標））の特性は、大部分は図1に示されるごとく一連の分子間の一座配位水素結合による。これらの水素結合の結合エネルギーは、約18.4 kJ/molであると見積もられている。パラ-アラミド合成繊維（例えば、Kevlar（登録商標））は、硫酸中の溶液から繊維に回転成型される。これは部分的にそれらの高コストを説明する。

【0013】

ポリアラミドは、2つの実際的な合成プロトコールによって商業上調製できる。第1は芳香族ジアミンと芳香族二酸とを反応させることにより達成される。実際には、この反応は遅すぎるので、商業的に実行可能ではない。商業的実践に用いられるものである第2の方法は、芳香族ジアミンと芳香族二酸塩化物とを反応させることにより達成される。この反応は非常に激しいので、保護手段が配置されている必要があり、これらはかなりの量まで製造コストを増加させる。これらの反応の双方は、副生成物の、第1では水および第2ではHClを生成する。これらの副生成物、特に設備および作業員の双方に対して腐食性であるHClは、対処するにはその2つのうちで最も困難で費用のかかるものである。他方、本発明の研究において、芳香族ポリ尿素、芳香族ジアミンおよび芳香族ジイソシアネートの合成に用いた試薬は、注意して取扱いことを必要とするが、酸塩化物と同じ脅威レベルを引き起こさない。また、尿素反応は副生成物がない重付加反応である。かくして、ガス状塩酸に関連した偶発的な災害から保護するために高価なシステムは必要とされない。アミン-ジイソシアネート反応のこれらのすべての特徴は、繊維の大規模生成の過程における非常に著しいコスト低減および利益増加に翻訳されるであろう。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 4 】

本発明は、一連の分子間の二座配位水素結合を含む新規な代替的ポリマー材料を提供する。図 2 は、本発明によって提供される代替的ポリマー材料の具体例を示す。これらの二座配位水素結合は、 21.8 kJ/mol であると思われる。さらに、この反応は、重付加により両生成物なくしてその 2 つの試薬の添加に際して非常に迅速に進む。したがって、この材料の繊維は、Kevlar (登録商標) のごときパラ - アラミド合成繊維の生成の妨害の場合のように、侵襲性溶媒の使用なくして、反応押出しできる。かかる材料は、パラ - アラミド合成繊維が現在適当である多数の有用な適用を見出すことができたが、後者のごとき高パルクを必要としないであろう。さらに、二座配位構造は、パラ - アラミド合成繊維よりはるかに高い剛性を持った繊維を生成するであろう。剛性は炭素繊維中で得られたものほど高くないかもしれないが、この特性におけるいずれの改良も、弾道学的保護および軽量構造複合物のごときパラ - アラミド合成繊維、例えば、Kevlar (登録商標) の多数の適用に関して望ましい。

10

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 5 】

本発明は、新規な芳香族ポリ尿素系繊維材料および合成方法を提供する。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 6 】

1 つの具体例において、本発明は、ポリマーを形成するために尿素結合を介して結合したパラフェニレン - ジイソシアネート (PPDI) およびパラフェニレンジアミン (PPDA) を含む芳香族ポリ尿素系繊維を含み得る。芳香族ポリ尿素ポリマーの数平均分子量は、約 $10,000 \text{ g/mol}$ ~ $50,000 \text{ g/mol}$ であり得る。

20

【 0 0 1 7 】

本発明のもう一つの実施例は、芳香族ポリ尿素系繊維材料の合成方法を提供する。この具体例において、方法は、無水 N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) 中のパラフェニレン - ジイソシアネート (PPDI) を、無水 NMP に対するパラフェニレンジアミン (PPDA) および脱水した塩化カルシウムに添加する工程を含む。次いで、粘度の変化が生じるまで、この溶液は激しく混合し、大過剰のエタノール中で攪拌 (vortex) し、濾過して芳香族ポリ尿素系繊維を集める。

30

【 0 0 1 8 】

以下の図面は、本明細書の一部を形成し、さらに本発明のある態様を示すために含まれている。本発明は、本明細書に示した特定の具体例の詳細な記載と組み合わせて、1 以上のこれらの図面を参照することにより、よりよく理解され得る。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 9 】

【 図 1 】 図 1 は、Kevlar (登録商標) の化学構造を示す；

【 図 2 】 図 2 は、Kevlar (登録商標) に対する合成方法および尿素代替物を示す；

【 図 3 】 図 3 は、Billmeyer (1984) から複製された、機能的な鎖結合間の反復単位中の鎖原子数の関数として選択された同族ポリマークラスの融点を示す；

40

【 図 4 】 図 4 は、類似したウレタンおよびポリ尿素材料の耐熱性の比較を示す；

【 図 5 】 図 5 は、ウレタンおよびポリ尿素中の鎖間水素結合特徴の比較を示す；

【 図 6 】 図 6 は、本発明の具体例におけるポリ尿素系繊維材料の合成方法を示す。本発明と一致する可能な化学反応図式を右側に示す；

【 図 7 】 図 7 は、生成物ピークの出現および成長に付随した特徴的な反応物吸収ピークにおける漸減を示すために、積み重ねた 3 つのフーリエ変換赤外分光 (FTIR) スペクトルを示す。これらの反応はパラ - ジオキサン中で行った；

【 図 8 】 図 8 は、パラフェニレンジイソシアネートおよびパラフェニレンジアミンの乾燥した等モルの混合物の示差走査熱量測定を示す。温度を 140.5 (イソシアナートの融点の直上) まで上げ、この時点にて 30 分間保持し、次いで 200 に上げた；

50

【図 9】図 9 は、本発明による水素結合ブロッキング剤 (CaCl_2) を含む、反応図式案を示す；

【図 10】図 10 は、水中での冷却に先立つ反応生成物溶液の例を示す。過剰な塩化カルシウムは、ボトルの内壁に付着する粒子状物質として右写真に明らかである。実験実施番号 35 (左) および 31 (右) を示す；

【図 11】図 11 は、脱イオン水中でゆっくり (左) および速い (中央および右) 冷却後の初期の反応生成物を示す。中央画像中の矢印は、約 200 × 倍率で得られた右画像中の顕微鏡写真のおおよその領域を示す；

【図 12】図 12 は、冷却沈殿 (頂部) および濾過後の関連した冷却溶液 (底部) の例を示す；

【図 13】図 13 は、3 つの異なる温度での水の攪拌における冷却後の反応媒体の視覚的外観を示す。示された実験番号：45、47 および 49；

【図 14】図 14 は、同族アルコール冷却からの繊維沈殿収率を示す。示された実験番号：69a、69b および 69c；

【図 15】図 15 は、エタノール層を介して実験ポリマー溶液番号 77 からの延伸プロセスにおける繊維を示す。矢印は、冷却媒体から張力において延伸されるポリマー鎖を示す；

【図 16】図 16 は、本発明による延伸繊維の構造を示す。左画像は 30 × 倍率で得た；中央は 200 ×；左画像は 700 × であった。実験番号 77 を示す；

【図 17】図 17 は、実験試行 89、91 および 93 に用いた構成装備を示す；

【図 18】図 18 は、空気および窒素中の本発明による 2 つの化合物の最初の熱重量分析を示す。また、比較については、Kevlar 49 (登録商標) (ポリパラフェニレンテレフタルアミド) の試料を熱 H_2SO_4 中での溶解に続いて水中の析出後に実行した；

【図 19】図 19 は、窒素中の実験番号 69 (左) および 73 (右) からの完全に乾燥した試料の熱重量分析を示す；

【図 20】図 20 は、実験番号 79 からの部分的に乾燥したフィルムキャストの熱重量分析スキャンを示す；

【図 21】図 21 は、実験試料番号 79 からのフィルムキャストの張力における動的機械分析を示す。引張貯蔵弾性率は約 600 MPa (約 87 kpsi) である。タンデルタ曲線中のピークは、約 255 のこの材料についての T_g を示唆する。

【図 22】図 22 は、本発明による NMP 中で芳香族ポリ尿素の微分分子量分布の比較を示す。実験番号 77P、79P、87 および 89 を示す (テーブル 4 参照)；

【図 23】図 23 は、合成中のポリマーに対するカルシウムイオン付着および N - メチル - ピロリドン (NMP) の水素結合の研究からの、本発明によるポリマー部分の短いセグメントモデルを示す。頂部モデル (A) はポリマーだけを示す。中央モデル (B) は、非結合電子対を介してカルボニル酸素に付着した Ca^{++} を示す。底部画像 (C) は、尿素プロトンに水素結合した Ca^{++} および NMP を含む。また、 Ca^{++} は、NMP カルボニル基に付着している；

【図 24】図 24 は、対称要素がアミド結合に存在しないことを示す Kevlar (登録商標) (ポリパラフェニレンテレフタルアミド) のモデルを示す。本発明の具体例 (左) および Kevlar (登録商標) (ポリパラフェニレンテレフタルアミド、右) の計算された近距離構造は、双方の材料が線形でないかまたは同一平面上にないことを示す。分子のトポロジーだけに基づいて、これらの 2 つの材料の結晶化度はおおよそ同様である；

【図 25】図 25 は、可能な中距離らせん構造および分子間水素結合を示す、本発明によるポリ尿素材料の 4 つの分子鎖の計算された構造を示す。軸方向図は A；側面図は B；傾斜側面図は C；また、複数の重なる水素結合を示す尿素結合中心の拡大図は D に示す；

【図 26】図 26 は、可能な中距離らせん構造および分子間水素結合を示す、Kevlar (登録商標) (ポリパラフェニレンテレフタルアミド) の 4 つの分子鎖の計算された構造を示す。軸方向図は A；側面図は B；傾斜した側面図は C；また、複数の重なる水素結合を示す尿素結合中心の拡大図は D に示す；

10

20

30

40

50

【図 2 7】図 2 7 は、同じ慣性基準座標系において平行な長軸で配向させた、Kevlar（登録商標）（ポリパラフェニレンテレフタルアミド）（頂部）および本発明によるポリ尿素材料（底部）の重複範囲表現を示す。双方のモデルは同数の繰り返し単位および分子鎖で構築された；

【図 2 8】図 2 8 は、単一芳香族オリゴマーのHyperchemモデル（左上）に続いて、これらの分子（右上、左下および右下）の集合体の 3 つの図を示す。左上：らせん状構造が媒体距離にわたり残ることを示唆する単一の 3 2 単位の芳香族ポリ尿素分子のモデル、しかしながら、全体構造は、全分子の範囲を横切りランダムである。このモデルは、翻訳移動度が利用可能である液体または溶液状態の「ポリマー」を表す。左下：3 つの異なる観点から示された各々 1 6 単位を含む 8 つの芳香族ポリ尿素分子の集合体のモデル。集合体構造は「固体」材料の大きな範囲にわたり秩序付けられたままである。

【図 2 9】図 2 9 は、本発明による「ポリマー溶液 7 7 c」のプロトン NMR スペクトルと一致する構造を示す；

【図 3 0】図 3 0 は、本発明による生成物の FT - IR スペクトルを示し、試料「ポリマー固体 5 7 a」は本明細書のテーブル 3 により調製した；

【図 3 1】図 3 1 は、本発明による生成物のプロトン核磁気共鳴スペクトルを示し、試料「ポリマー溶液 7 7 c」は、本明細書テーブル 3 により調製した；

【図 3 2】図 3 2 は、図 3 1 の 1 ~ 3 . 8 p p m の拡大部分を示す；

【図 3 3】図 3 3 は、図 3 1 の 4 . 5 ~ 1 0 . 5 p p m の拡大部分を示す；

【図 3 4】図 3 4 は、試料「ポリ溶液 7 7 c」（Chemir#590592）中のポリマーの MWD 曲線：相対的な面積 % および累積的面積 % - 対 - 対数 MW を示す；

【図 3 5】図 3 5 は、ポリマー試料「ポリ溶液 7 9 c」（Chemir#590593）の MWD 曲線：相対的な面積 % および累積的面積 % - 対 - 対数 MW を示す；および

【図 3 6】図 3 6 は、2 つのポリマー試料の MWD 曲線のオーバーレイを示す：相対的ピークは対数 MW に対する % である。

【発明を実施するための形態】

【0 0 2 0】

本発明は新規な芳香族ポリ尿素系繊維材料および合成方法を提供する。

【0 0 2 1】

芳香族ポリ尿素系繊維組成物

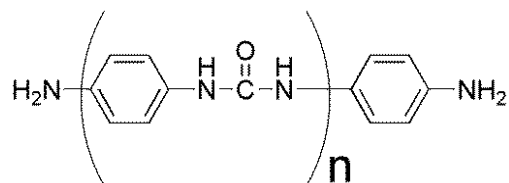
1 つの具体例において、本発明は、ポリマーを形成するために尿素結合を介して結合したパラフェニレン - ジイソシアネート（PPDI）およびパラフェニレンジアミン（PPDA）を含む芳香族ポリ尿素系繊維を含み得る。芳香族ポリ尿素系繊維の数平均分子量は、1 0 , 0 0 0 g / モルを超えてもよく、好ましくは 2 5 , 0 0 0 g / モルを超え、最も好ましくは 5 0 , 0 0 0 g / モルを超えてもよい。

【0 0 2 2】

もう一つの具体例において、芳香族ポリ尿素系繊維は、以下の構造：

【0 0 2 3】

【化 1】



【0 0 2 4】

[式中、n は約 5 0 以上、好ましくは約 1 0 0 以上、最も好ましくは約 2 0 0 以上である]

を含み得る。

【0 0 2 5】

本発明の具体例において、芳香族ポリ尿素系繊維材料は、一連の分子間水素結合を含む。この具体例において、水素結合は、 20 kJ/mol を超える、好ましくは約 21.8 kJ/mol を超えるエネルギーを有し得る。この具体例において、材料の繊維は押出反応で、パラ-アラミド合成繊維より高い剛性を持った繊維を生成できる。

【0026】

芳香族ポリ尿素系繊維の製造方法

本発明のもう一つの具体例は、芳香族ポリ尿素系繊維材料の合成方法を提供する。この具体例において、この方法は、a) パラフェニレン-ジイソシアネート (PPDI) を無水 N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に添加し、溶液 A の形成し； b) パラフェニレンジアミン (PPDA) および脱水塩化カルシウムを無水 NMP に添加して、溶液 B を形成し； c) 溶液 A および溶液 B を組み合わせて溶液 C を形成し、粘度の変化が溶液 C で生じるまで激しく混合し； d) 溶液 C を無水エタノールに添加して、溶液 D を形成し；次いで、e) 溶液 D を濾過して芳香族ポリ尿素系繊維を集める工程を含む。

10

【0027】

本発明の 1 つの実施例において、パラフェニレン-ジイソシアネート (PPDI) は、NMP に基づいて $10 \text{ 重量}\% \sim 50 \text{ 重量}\%$ 、好ましくは約 $20\% \sim 40\%$ 、最も好ましくは $20\% \sim 25\%$ の範囲の濃度にて、溶液 A 中に存在し得る。

【0028】

本発明のもう一つの具体例において、パラフェニレンジアミン (PPDA) は、NMP に基づいて約 $5 \text{ 重量}\% \sim 15 \text{ 重量}\%$ 、好ましくは約 $5 \text{ 重量}\% \sim 10 \text{ 重量}\%$ 、最も好ましくは $5 \text{ 重量}\% \sim 8 \text{ 重量}\%$ の範囲の濃度にて溶液 B 中に存在し得る。溶液 B 中の塩化カルシウムの濃度は、NMP に基づいて約 $10 \text{ 重量}\%$ から $40 \text{ 重量}\%$ 、好ましくは NMP に基づいて約 $20 \text{ 重量}\% \sim 30 \text{ 重量}\%$ 、最も好ましくは NMP に基づいて $20 \text{ 重量}\% \sim 25 \text{ 重量}\%$ であり得る。

20

【0029】

合成方法は、芳香族ポリ尿素系繊維をケトン、好ましくはアセトンで濯ぐ工程をさらに含むこともでき、また、好ましくは 30°C を超え、最も好ましくは約 110°C のオープン中で芳香族ポリ尿素系繊維を乾燥させる工程を含むこともできる。

【0030】

本発明の具体例において、芳香族ポリ尿素系繊維材料の合成は、図 6 に示した反応図式により進行し得る。理論に拘束されることは望まないが、反応図式は、図 6 の下部に示したごとく生じ得ると考える。

30

【0031】

実施例 1

試薬の精製および調製

所望の芳香族ポリ尿素ポリマーを生成するために用いる試薬は、芳香族ジアミンおよび芳香族ジイソシアネートを含む。本開示の発明に用いる試薬をテーブル 1 にリストする。これらの試薬は激しく反応する結果、発熱反応を生じる。物理的性質の最大化は十分に高分子量のポリマーのみで達成されることがポリマー技術においてよく知られている。これを達成するのに 3 つの合成必要条件が必要である。第 1 に、試薬の純度が非常に高くなければならない。ジイソシアネートは容易に昇華し、この特性を用いてそれを精製する。ジアミンは 99% を超える純度にて購入した。第 2 に、試薬および引き続いてのポリマーに適当な溶媒が、合成を行なうために存在しなければならない。生成物が高分子量に重合するために溶液中に残らなければならないので、ポリマー溶解度は重要である。第 3 に、 $1:1$ のモル比の達成を目的として、化学量論を制御することが必要である。

40

【0032】

【表 1】

テーブル1. 最初に入手した試薬, 溶媒および材料.

材料	供給源	量	
化学試薬			
1,2-フェニレンジアミン 製品コード: P23938-100G	Sigma-Aldrich St. Louis, MO	100グラム	10
1,3-フェニレンジアミン 製品コード: P23954-100G	Sigma-Aldrich St. Louis, MO	100グラム	
p-フェニレンジアミン 製品コード: 78430-50G	Sigma-Aldrich St. Louis, MO	50グラム	
p-フェニレンジアミン 製品コード: AC130575000	Fisher-Scientific	500グラム	
1,3-フェニレンジイソチオシアネート 製品コード: 568937-1G	Sigma-Aldrich St. Louis, MO	1グラム	
p-フェニレンジイソチオシアネート 製品コード: 258555-5G	Sigma-Aldrich St. Louis, MO	5グラム	20
1,3-フェニレンジイソチオシアネート 製品コード: 308234-5G	Sigma-Aldrich St. Louis, MO	5グラム	
1,4-フェニレンジイソチオシアネート 製品コード: 262242-100G	Sigma-Aldrich St. Louis, MO	100グラム	
溶媒			
4-クロロトルエン 製品コード: 26550-1L-F	Sigma-Aldrich St. Louis, MO	1リットル	30
n-メチルピロリドン 製品コード: AC12763-0010	Fisher-Scientific	1リットル	
ジメチルスルホキシド 製品コード: AC61042-0010	Fisher-Scientific	1リットル	
1, 4-ジオキサン 製品コード: AC11711-0010	Fisher-Scientific	1リットル	
テトラヒドロフラン 製品コード: AC18150-0010	Fisher-Scientific	1リットル	
ヘキサメチルホスホルアミド 製品コード: 52730	Sigma-Aldrich St. Louis, MO	100 mL	40
硫酸 99.999% 製品コード: 339741	Sigma-Aldrich St. Louis, MO	100 mL	
1-ペンタノール 製品コード: 398268-1L	Sigma-Aldrich St. Louis, MO	1リットル	
1-ブタノール 製品コード: B7906-500ML	Sigma-Aldrich St. Louis, MO	500 mL	
1-プロパノール 製品コード: 33538-1L-R	Sigma-Aldrich St. Louis, MO	1リットル	
補助供給			
DSC Cell (Aluminum Lids, Hermetic) 製品コード: 900794.901	TA Instruments New Castle, DE	200単位	
DSC Cell (Aluminum Pans, Hermetic) 製品コード: 900793.901	TA Instruments New Castle, DE	200単位	

イソシアネートは昇華により精製し、望ましくない二量化反応生成物からの本質的なジイソシアネートの分離を可能にした。

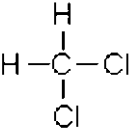
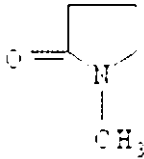
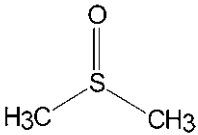
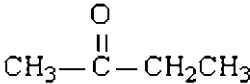
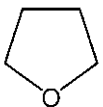
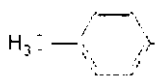
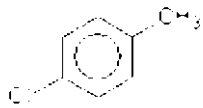
【 0 0 3 4 】

引き続いての予備的試みは、種々の有機非プロトン性溶媒中での主要な反応物の p - フェニレンジアミンおよび p - フェニレンジイソシアネートの溶解度の測定を含み、反応およびポリマー生成物用の担体媒体としてそれらの適合性を評価した。これらの溶媒は、トルエン、パラクロロトルエン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、パラ - ジオキサン、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン、n - メチルピロリドンおよびヘキサメチル - ホスホルアミドを含んでいた（テーブル 2 参照）。ジイソシアネートは、調べた溶媒のすべてにおいて可溶性であった。ジアミンは、トルエンおよびパラクロロトルエン以外のすべてにおいて可溶性であった。ジイソシアネートについての溶解度は、たとえすべての溶液がすべて 0 . 1 M 濃度に制限されたとしても、すべての成功した溶媒においてジアミンより大きいようであった。変色は大部分の場合にジアミンの溶解に際して観察されたが、ジイソシアネートでは観察されなかった。

【 0 0 3 5 】

【表 2】

テーブル2. 反応物溶解度試験の要約

溶媒の構造	名称	結果	
	ジクロロメタン(DCM)	双方の反応物が可溶 (0.1 M). 即時的反応. 生成物は迅速に蒸発し、沈殿残渣を残す.	
	1, 4-ジオキサン	双方の反応物が可溶(0.1 M). DCMとNMPとの間の中間反応速度 (次行を参照) . 溶媒を除去するために適度の加熱を必要とする	10
	N-メチルピロリドン(NMP)	双方の反応物が可溶(0.1 M) 予備的研究後、本発明者らは、反応物濃度を 8. 0 重量%のアミンおよび 7. 2 5 重量%のイソシアネートに切替えて、化学量論を平衡させた. ジクロロメタン中よりも明らかに遅い反応.	20
	ジメチルスルホキシド(DMSO)	生成物はゆっくり蒸発し、繊維沈殿残渣を残す 混合に先立ち、CaCl ₂ をアミン溶液側に予め溶解させる	
	メチルエチルケトン(MEK)	双方の反応物が可溶. スルホキシド基はイソシアネートと一晩反応し、明瞭なゲルを形成する反応は試みなかった. アミンは十分に可溶 (0.1 M). イソシアネートは部分的にのみ可溶. 反応は試みなかった.	30
	テトラヒドロフラン(THF)	双方の反応物が可溶 (0.1 M). 反応を試みたが、生成物は溶液中に残らなかった.	
	トルエン	アミンは可溶でない イソシアネートは部分的にのみ可溶. 反応は試みなかった.	40
	パラクロロトルエン	アミンは可溶でない イソシアネートは部分的にのみ可溶. 反応は試みなかった	

【0036】

実施例 2

反応物溶液の FTIR 分光分析

初期の混合反応を小規模にて行い、標準 (フーリエ変換赤外分光) FTIR 分光法を用

いて結果を観察できることを確認した。この場合、混合物は、3つの異なるモル比の反応物：過剰なイソシアネート、過剰なアミンおよび等モル量の2つの反応物でパラ - ジオキサン中で作成した。反応物溶液のこれらの3つの組合せからの赤外線スペクトルを図7において「積み重ね」様式で示す。

【0037】

ポリ尿素生成物の明白な形成以外に、これらのスペクトルの比較からの最も顕著な発見は、「等モル」混合物が実際には過剰のイソシアネートを有したことである。これは、3つの組合せの反応物について 2268 cm^{-1} のピーク強度の比較によって明らかである。スペクトル中のこのピークは、イソシアネート基($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$)の伸張に割り当てられる。このピークは過剰なアミンにつき生成されたスペクトルに存在せず、また万一、双方の反応物のすべてが消費されて生成物を形成する混合物により生成されたスペクトルに存在したとしても、それは2つの反応物の等モルの混合物からのものである。反応物純度が初期に高々約98%であって、これらの初期の試験に用いた小さな体積の材料であったとすると、2つの反応物についてのモル量の正確な一致は当然達成されなかった。

【0038】

ポリ尿素の形成は、アミドI(1634 cm^{-1})およびアミドII(1554 cm^{-1} および 1510 cm^{-1})カップリング振動による強力なカルボニルストレッチにより示された3つのすべてのケースにおいて明らかであった。これに加えて、 3294 cm^{-1} の強く広いピークは、水素結合関連のN-Hストレッチングによるものであった。N-Hの自由なストレッチングによるであろう 3450 cm^{-1} のシャープなピークの欠如は、事実上、これらのいずれもポリマー中に存在せず、水素結合により一緒に強力に結合するので、予測可能である。二座配位水素結合構造が、それらが試験管中で溶液混合され、激しく攪拌および振盪されるので、これらの混合物中で効率的に形成されたとは期待されない。かかる構造の傾向は、繊維を化学反応に伴って延伸または引き延ばす場合、張力において延伸されたポリマー鎖の適切な整列によって増加するであろう。

【0039】

尿素結合を介する潜在的な共振振動の分子モデリングは、多数の長距離スピンカップリングシナリオがパラ - パラポリ尿素材料内に実現可能であることを示した。これらの多数は、ベンゼン環中の種々の振動と結び付けられた窒素 - カルボニル - 窒素系のねじれまたは振り(wagging)運動の異なる組合せを含む複雑な振動である。すべては低頻度であり、 $1300\text{ cm}^{-1} \sim 900\text{ cm}^{-1}$ のスペクトルにおけるピークの縮小カスケードに割当て可能である。

【0040】

実施例3

反応物溶液の示差走査熱量測定分析

初期の研究は、反応物の細かく粉碎した粉末の混合物における示差走査熱量測定法を含んでいた。これらの活動から得られた一つのスキャンは、図8に示し、議論に値する。この場合、反応物は、乳棒を用いて乳鉢中で細かく粉碎し、等モルの割合で混合し、混合物の少量を気密示差走査熱量測定(DSC)パン中に密閉した。温度は、 10 C /分間にて 140 に上げ、このレベルに30分間保持し、次いで 200 に上げた。

【0041】

図8において、2つの大きくシャープな、ネガティブな方向のピークは、パラフェニレンジイソシアネートおよびパラフェニレンジアミンを各々、約6分および41分にて融解する吸熱トレースを示す。11~40分間の時点について、温度をジイソシアネートの融点を超えて一定に保持した。この温度プラトーの初めに、小さな発熱が生じた(約13分)。これはジアミンとのジイソシアネート反応によるものであると思われる。次いで、しかしながら、これがそうであるならば、ジアミンの引き続いての融合は生じず、また、41分での吸熱は存在しなかったであろう。約 150 でのジアミンの融解の結果、気密パン中の2つの反応物の融解した塊が生じ、また、これは2つの成分の化学反応に導くことができた。しかしながら、再度、小さな発熱ピークだけが、(180 付近の温度に対

応する) 約 47 分に明らかである。さらなる質問なくして、その 2 つの液体反応物が相互に単に部分的に混和し、これが反応の進行を抑制することは疑問に思われた。他方、2 つの化学成分の界面反応は、それらの間の不透過性の障壁を形成でき、これは、この特定の実験に用いた温度範囲において熱に抵抗した。

【0042】

実施例 4

合成反応に対する溶媒選択

他の初期の小規模実験は、生成物が直ちに、ジクロロメタンおよび p - ジオキサン中で直ちに沈殿することを示し、これらは直ちにこれらの反応に対する選択の初期の溶媒になった。文献調査は、ポリマー生成物の溶解度が、反応物を組み合わせる前に溶媒媒体に溶解する CaCl_2 のごとき水素結合ブロッキング剤で増加できることを示唆した。この概念は図 9 に要約される。

10

【0043】

n - メチルピロリドンにおける初期の試みは、このアプローチが暗褐色 ~ 琥珀色の透明な粘性溶液またはゲルの生成を可能であることを示した。実施例を図 10 に示す。

【0044】

水をこれらのゲルに添加し、添加速度に依存して細粒またはゼラチン状の塊のいずれかを形成した。反応生成物混合物が、余り急速に水中で急冷される場合、図 11 に示すゼラチン状の塊を形成した。この図中の左側の画像は、脱イオン水中でより遅い冷却に起因した細かく湿った沈殿である。細かく分割された生成物沈殿物の他の例および得られた冷却媒体の他の例を図 12 に示し、これらの初期の「手で混合した」実験において達成された色および粒子の範囲を示す。

20

【0045】

図 14 の中央の画像に示したゼラチン状の塊の目視検査は、細かな繊維構造が生成物のこの部分に存在することを示唆した。これは、水を加えて反応を冷却させる場合に混合容器の内部壁にフィルムとして形成した。繊維構造はデジタル顕微鏡で $200 \times$ 倍にてより綿密な検査にて確認した。図 11 の右側上の画像は、この構造を示すことを示す。中央画像における矢印は、より高倍率の画像が得られたおおよその位置を示す。これらの観察は、沈殿の繊維特徴が水撹拌中の反応溶液をよりゆっくり冷却することにより増加し得ることを示唆した。これは、次のシリーズの反応 (45、47 および 49 番) について行い、結果を図 13 および図 14 に視覚的に示す。冷却水の温度が沈殿粒子のサイズまたは外観比に影響し得ることが仮定された。反応 45 番は室温にて冷却し；反応 47 番は氷水中で冷却し；反応 49 番はほぼ熱湯中で冷却した。

30

【0046】

理論に拘束されることは望まないが、それは冷却プロセス間の水の曝露に際して、カルシウムイオンが溶媒和され、カルボニル基にてポリマー鎖に沿ってそれらのキレート化位置から取り除かれるということであり得る。これは、隣接した鎖上のアミン水素がポリマーを凝縮させるカルボニル酸素と結合するのを可能にし得る。かくして、冷却はカルシウムイオンのブロッキング効果を除去し、得られた水素結合したポリマーは得られた溶媒混合物に可溶ではない。

40

【0047】

図 13 における沈殿の視覚的出現は、温度が生成物の繊維収率に影響できるが、結果における高度の変動は、それをいずれの傾向も見ることが困難にしたことを示すようであった。これに留意し、一連の研究を冷却反応を遅くするために行なった。第 1 に、エタノールを水の代わりに用いた。これは、n - プロパノール、n - ブタノールおよび n - ペンタノールを含めた同族アルコール中の他の冷却に連続的に続いた。一般的に、沈殿の繊維画分のかなりの増加を水中およびアルコール中で冷却の間に見出した。しかしながら、種々のアルコール中の冷却は、それらの間の著しく少ない変化を示した。これらの結果を図 14 に示す。

【0048】

50

試料 5 5 は、以下の例外を除いて R. J. Gayman のプロトコール (1 8 番、後記参照) に従い合成した。反応物を振動攪拌機で攪拌し、第 2 の成分を N M P に溶解し、次いで、融解した液体の形態で添加するのに代えて添加し、反応を室温にて開始し、温度は自然に上昇させて、ポリマーを H_2O の代わりに $EtOH$ で沈殿させた。

Gayman は、彼が「砕けた塊」と記載したポリアラミドを生成した。他方、本開示のプロセスにより生成した生成物は粘性流体であった。本開示の生成物の芳香族ポリ尿素生成物が理論上結晶であるべきであり、より高度の水素結合を有するべきであるので、粘性溶液間の物理的な差は本明細書に教示され、Gayman の教示は生成物の分子量の差に関する。Gayman のプロトコール 1 8 番における反応は本開示の反応よりも速度論的により激しいかもしれない。試料 6 9 は、混合が回転台を用いて行うこと以外は、試料 5 5 と同様の方法で調製した。

10

【 0 0 4 9 】

Gayman のプロトコール 1 8 番に従う合成：小さなガラスバイアルに、5 . 8 9 5 9 g の N - メチルピロリドン中に懸濁させた 1 . 4 1 7 7 g の細かく粉碎し乾燥させた塩化カルシウム (2 4 重量パーセントの塩化カルシウム) を添加する。塩化カルシウムは固体状態で部分的に存在する。この懸濁液に、0 . 4 3 0 7 g の粉末の p - フェニレンジアミンを攪拌しつつ添加する。引き続いて、5 . 8 9 8 4 g の N - メチルピロリドンに溶解した 0 . 6 3 7 3 g の p - フェニレンジイソシアネートを急速に添加する。温度を上昇させつつ、攪拌を 3 0 分間継続する。1 . 0 6 8 g のポリ (p - フェニレン尿素 (9 重量パーセント)) を含む粘性溶液を形成する。そのポリマーの懸濁を激しい攪拌下でエタノールでの析出によって得る。濾過、洗浄および乾燥後に、ポリ - p - フェニレン尿素を得る。

20

【 0 0 5 0 】

試料 7 9 は、混合に先立つ反応物の希釈に基づいて、試料 5 5 とは異なって調製した。CaCl₂ - 対 - ポリ尿素のモル比は、試料 5 5 と比較して試料 7 9 においてより低い。また、試料 7 9 におけるジアミンは、ジイソシアネートと比較して、そのより低い溶解度により合計 N M P のより大きな部分に溶解する。また、この試料は回転台上で混合した。

【 0 0 5 1 】

図 1 3 および図 1 4 における画像の比較は、沈殿の繊維画分の著しい増加を示す。注目すべきことには、3 つのアルコールのうちエタノール冷却が、プロパノールおよびペンタノール中よりも高画分のより微細な繊維を生じたようである。水およびアルコール冷却で得た沈殿組成物の明確な差が、これらの異なる媒体中のカルシウムイオンの溶解度の差によるようであった。しかしながら、この溶解度差はより高い同族アルコール (プロパノールおよびペンタノール) 間でより小さく、したがって、同様のパルプ状外観の沈殿をプロパノールおよびペンタノール冷却から得た。

30

【 0 0 5 2 】

実施例 5

芳香族ポリ尿素の繊維延伸

水のものより低い双極子モーメントを有する攪拌媒体での冷却の結果、最も繊維性の沈殿をプロジェクトでのこの点にて観察した。理論に拘束されることは望まないが、その鎖を整列させるポリマー上の攪拌によって与えられた剪断力が、鎖に沿ったカルボニル基からのカルシウム除去とほとんど平衡したようである。これらの結果を考慮して、繊維を延伸する試みを行なった。この試験において、ポリマー溶液のほんの一部がエタノールの厚い層により覆われた。かぎ形のプローブを用いると、溶液およびエタノール間の界面のほんの一部を容器からゆっくり取り出した。これの結果、繊維塊は、図 1 5 に示したように容器から取り出された。

40

【 0 0 5 3 】

この繊維を室内条件で一晩乾燥させた後、顕微鏡写真をいくつかのセグメントから得て、その構造を見た。図 1 6 において、これらを 3 つの倍率で示す。明らかに、この繊維は、商用繊維において見出された寸法の均一性から遠いが、それは、その現在の状態のポリマーから繊維を取り出すのに必要な条件が容易に達成可能であることを示す。また、それは、十分なポリマー分子量を繊維を延伸するための現在の合成法によって得たことを示す

50

。

【0054】

実施例 6

芳香族ポリ尿素系繊維の合成

芳香族ポリ尿素系繊維を以下のように調製した：

I．反応物溶液の調製：

1 a．きれいなバイアルに、無水 N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 中の精製したパラフェニレン - ジイソシアネート (P P D I) の 23 . 4 重量 % を添加する。

2 a．イソシアネートが溶解する (無色透明な低粘性液体) まで、得られた混合物を激しく浸透させる。

1 b．きれいな反応容器に、粉碎した 7 . 5 重量 % の無水 N M P 中のパラ - フェニレンジアミン (P P D A) を添加する。

2 b．容器を箔で覆って、UV 曝露を低減する。溶解されるまで激しく浸透させる (4 ~ 5 分) 得られた溶液は紅梅色の透明な流体であろう。

3 b．N M P に基づき 17 . 6 重量 % の完全に脱水した CaCl_2 を前記の 2 b から の容器に添加する。懸濁液が形成される (5 分) まで浸透する。薄茶色になり、低粘性を保持するであろう。

【0055】

I I．ポリマー生成物を形成するための反応物溶液の組合せ：

1．溶液 A を反応容器 B に添加し、粘度における顕著な変化が観察されるまで激しく混合するのに続けて、回転台上でゆるやかに回転混合し (図 18 を参照)、 CaCl_2 の懸濁を維持する。

2．N M P で生成物溶液を所望の粘度の濃度まで希釈する。この方法による理論的濃度は、N M P 中の 12 . 6 重量 % の生成物であると预期される。

【0056】

I I I．ポリマー生成物の単離：

1．室温の大過剰 (40 ×) の無水エタノールにおいて、渦巻攪拌を創製する。

2．エタノール浴に生成物溶液を徐々に流し、完全に洗浄する。

3．ブフナー漏斗 (先に図 7 に示す) において乾燥まで沈殿を濾過するのに続いて、アセトンで短く濯ぎ、さらに乾燥させる。

4．生成物を集め、乾燥まで 110 のオープンに入れる。

【0057】

テーブル 3 は、鍵となるポリマー組成物、実験条件、および合成反应用の担体媒体としての n - メチルピロリドンおよび安定化剤としての塩化カルシウムを用いる決定後に得た一般的な結果の要約を提供する。テーブル 3 は左手カラムにおける実験連続番号によって編成する。第 2 および第 3 カラムは、合計 n - メチルピロリドン中のジイソシアネートおよびジアミンの濃度を与える。同様に、第 4 カラムは、最終混合物におけるポリマー生成物の预期された濃度を与え、第 5 カラムはパーセント過剰の塩化カルシウムを与える。第 6 カラムは、2 つの成分溶液を混合して生成物を形成する場合に用いた反応温度を示す。生成物溶液に対する目視観察を第 7 カラムに与える；冷却条件は第 8 カラムに与える。

【0058】

理論によって拘束されることを望むことなく、生成物の分子量における増加は、可能な限り長く溶液中に生成物を保持し、生成物および未反応ジアミンの溶液へのジイソシアネートの添加速度を遅らせ、反応媒体の穏やかだが連続的な攪拌混合を行うことにより、本明細書に報告した実験において観察した。99 % を超える純度の反応物および n - メチルピロリドンを確実にし、無水条件を維持することをこの溶媒および塩化カルシウムに関して確実にすることが、重要のようである。

【0059】

10

20

30

40

【表 3】

テーブル3. 溶液ベースの合成研究の要約。

実験番号	%PPDI	%PPDA	%Polyurea	%CaCl ₂	Rxn温度	生成物溶液の粘度	冷却剤	一般的注記
15	5.32	3.71	9.02	11.77	0°C	糖液	水 (撹拌なし@RT)	第1のCaCl ₂ 試験
21	5.40	3.59	8.99	11.66	0°C	ハチミツ	水 (撹拌なし@RT)	15の反復
23	2.71	1.82	4.53	6.00	0°C	水 薄い	水 (撹拌なし@RT)	両側のCaCl ₂
25	5.54	3.70	9.23	11.67	0°C	固体ケル	水 (撹拌なし@RT)	CaCl ₂ に代えてKBrを使用
29	5.50	3.64	9.14	11.97	0°C	糖液	水 (撹拌なし@RT)	両側のCaCl ₂
31	5.50	3.66	9.16	11.74	0°C	ハチミツ	水 (撹拌なし@RT)	両側のCaCl ₂
33	5.50	3.65	9.15	11.86	0°C	ハチミツ	水 (撹拌なし@RT)	キレート2.5%シオン(2.4-ベンザシオン)
35	5.51	3.64	9.15	11.70	0°C	ハチミツ	水 (撹拌なし@RT)	キレート2.5%シオン
37	5.41	3.70	9.11		0°C	クラッシュアウト	水 (撹拌なし@RT)	キレート2.5%シオン(CaCl ₂ なし)
41	5.41	3.63	9.04	12.07	RT	糖液	水 (撹拌なし@RT)	第1の室温反復
43	5.42	3.65	9.07	11.61	0°C	糖液、固体ケル	水 (撹拌なし@RT)	4再試験の1(冷)
45	5.37	3.63	9.00	11.77	0°C	@ 10分間、糖液厚い	水 (撹拌なし@RT)	4再試験の2(冷)
47	5.41	3.66	9.07	12.00	0°C	@ 10分間、ほぼケル状	水 (撹拌なし@RT)	4再試験の3(冷)
49	5.41	3.65	9.06	12.07	0°C	@ 5分間、ほぼケル状	水 (撹拌なし@RT)	4再試験の4(冷)
51	5.40	3.65	9.05	12.10	RT	@ 15分間、ハチミツ	1-プロパノール (撹拌@RT)	4再試験の1(室温)
53	5.41	3.66	9.07	11.84	RT	@ 15分間、ハチミツ	水 (撹拌なし@RT)	4再試験の2(室温)
55	5.40	3.65	9.06	12.02	RT	@ 5分間、ハチミツ	EtOH (撹拌@RT)	4再試験の3(室温)
57a	5.41	3.65	9.06	11.83	RT	@ 5分間、ハチミツ	EtOH (撹拌@RT)	4再試験の4(室温)
57b					RT	@ 5分間、ハチミツ	EtOH (撹拌@RT)	7凝固した「溶解中の針状
57c					RT	@ 5分間、ハチミツ	EtOH (撹拌@RT)	撹拌に可能な限り緊密な針状
59	5.40	3.64	9.04	11.83	RT	@ 5分間、ハチミツ	n-ブタノール (撹拌@RT)	上清は山吹色
59a	5.36	3.61	8.97	11.79	RT	@ 5分間、ハチミツ	n-ブタノール (撹拌@RT)	上清は山吹色
59b	5.40	3.66	9.05	12.00	RT	@ 5分間、ハチミツ	EtOH (撹拌@RT)	第1の回転実験(以下反復)
59c					RT	@ 5分間、ハチミツ	1-プロパノール (撹拌@RT)	
60c					RT	@ 5分間、ハチミツ	n-ブタノール (撹拌@RT)	
71	5.40	3.65	9.06	11.88	0°C	@ 5分間、ハチミツ	EtOH (撹拌@RT)	回転台上で反復冷却
73	5.45	3.66	9.11	11.65	80°C	固体ケル	EtOH (撹拌@RT)	回転台上で熱反復
75	5.39	3.64	9.03	12.12	RT	@ 5分間、ハチミツ	フルムをEtOH中で冷却	これからは新しいNMPホル
77	5.42	3.66	9.08	12.01	RT	@ 5分間、ハチミツ	フルムをEtOH中で冷却	スケールアップ反復
79	7.52	5.10	12.63	11.97	RT	@ 5分間、ハチミツ	フルムをEtOH中で冷却	不均衡反復
81	5.40	3.65	9.05	12.17	RT	灰色弾性の塊	溶液から沈殿せず	予備的THF

【0060】

実施例 7

芳香族ポリ尿素系繊維の第1の代替合成方法

得られた生成物溶液に対する一定で完全な混合の影響を試験するために、実施例 4 に提供した方法に対する代替方法を実行した。

【0061】

第1の代替方法の実験番号 87 において、「Drink Master」電気混合機を用いて、いずれの早期実験の手順よりも高エネルギー撹拌を引き起こした。すべての反応物を実施例 4 に記載した量で滴下し、15分後に、高度に凝集した生成物を生じた。この時点にて、50%を超える n-メチルピロリドンを追加して生成物溶液を希釈し、材料を注ぐかまたは移すことができた。この溶液でさえ、その希釈後に全く粘性であると考えられた。混合の最終の瞬間において、ミキサーモーターは非常に粘性の溶液により機能しなくなった。より高パワーの携帯型混合ドリルを用いてその手順を繰り返した。試料 93 を図 17 に示す。

【0062】

実施例 8

芳香族ポリ尿素系繊維の第2の代替合成方法

実施例 4 に提供した方法に対する第2の代替方法を実行した。

【0063】

第2の代替方法の実験番号 89 は、不必要な重合の終わりに引き続いての希釈を行うた

めの試みにおいてパラ - フェニレンジアミンの初期の希釈を含んでいた。添加溶媒のために、反応は、より長時間より高エネルギーにて容易に混合可能であった。しかしながら、この溶液は実験 87 番においてほど粘性にならなかった。この実験手順を繰り返して、有効性を確実にした (試料 91)。

【0064】

実施例 5 および実施例 6 (各々、実験番号 91 および 93) に記載した 2 つの代替方法を繰り返す際に、単に希釈プロトコールにおいて異なった 2 つの溶液を得た。これらの実験の結果、約 8000 センチポイズの 2 つの生成物溶液間の粘度差を生じ、これは、第 1 の反応につきより高分子量が得られたことを示す (n - メチル - ピロリドンに比較して、反応物がより大きな質量濃度で存在した場合)。かくして、反応の初期段階中に存在する溶媒量は、最終生成物の粘度およびしたがって見掛けの分子量に対する直接効果を有する。

10

【0065】

実施例 9

芳香族ポリ尿素系繊維の特性

実験試行番号 55 (テーブル 3 を参照) から得られた重合体生成物を熱重量分析 (TGA) に付した。TGA は、試料の温度が上昇するにつれて、減量を測定および追跡する。これらの分析のプロットにおける減量スケールは、より高温度が達成されるまで材料が分解せず、減量を開始しないので、100% にて出発する。かくして、温度が増加するにつれて、材料の残存パーセントは減少する。これはトレース標識「試料」から見ることで、図 18 のプロットの減少曲線によって示される。

20

【0066】

これらの曲線の勾配における突然の変化は、より低温で蒸発した材料より熱安定性である新しい熱状態 (regime) の開始を表す。空气中で試行された試料番号 55 (図 18 (頂部)) は、減量曲線の勾配における 6 未満の変化を示し、その誘導体のプロットにより示され、トレース標識「誘導体」によりマークした。第 1 のこれらの「工程」は、付着した残留水の蒸発を表し; 第 2 には、この特定のポリマーの合成における溶媒として用いた n - メチルピロリドンの損失を表した。一緒に、水および NMP は、20% を超える試料重量を表した。試料重量における最大の液滴は、300 を超えて生じ、加熱および蒸発を介して約 15%、20% および次いで 30% の試料を連続的に損失させた。これらは、明らかにポリマー自体の分解を表し、ポリマーの 3 つの異なる画分が生成物試料中に存在したことを示唆する。500 を超えると、水平になるまで温度が上昇するにつれて、試料は減量を続け、600 にて約 5% の炭残渣であった。

30

【0067】

その分析は、実験番号 55 の第 2 の試料で窒素雰囲気中で繰り返し、この熱分解でなされた範囲の空気酸化を測定した。一般的なパターンの減量および誘導体トレースは、約 25% の炭残渣が 600 を超えて得られた以外は、空气中で得られたものと同じであった (図 18 の中央プロットを参照)。明らかに、本明細書に開示された芳香族ポリ尿素系繊維組成物は、600 まで酸化に安定し、それを超える温度では、ほとんどの残渣が酸化し蒸発する。

40

【0068】

同じ分析は、Kevlar 49 (登録商標) (ポリパラフェニレンテレフタルアミド) で繰り返した。予期されるごとく、400 を超える温度に達するまで、熱分解減量の証拠はほとんどなく、次いで、減量は突然かつ即座であった。600 を超える温度にて、分析が窒素中で行なわれた場合、約 20% の炭残渣が残った。明らかに、Kevlar 49 (登録商標) 中の多くのこの高耐熱性は、試料を調製するために用いた延伸繊維の高結晶化度によるものであった。これに留意して、分析を少ない結晶の Kevlar (登録商標) で繰り返し、結果は、本明細書に開示された芳香族ポリ尿素系繊維 (試料 55) により経験したプロセス歴をより反映したであろう。すなわち、本明細書に開示された繊維は、回転延伸 (spun-drawn) および熱伸張せずに、Kevlar (登録商標) が有するように、結晶化度および熱 - 物

50

理的性質を最適化する。Kevlar 49 (登録商標) の試料を、高純度 99 % の熱硫酸中で溶解するのに続けて、攪拌において、室溫水中でゆっくり冷却した。得られた繊維塊を一晩空気乾燥させ、次いで、100 にて 24 時間オープン乾燥させた。次いで、この後処理したパラ結晶の Kevlar 49 の試料を前記のごとき同じ熱比重計手順を用いて分析した。窒素中の分析のプロットした結果を図 18 の底部に示す。再び、200 未満にて、トレースは、残余の硫酸からの残留水および恐らくガス状 SO_2 の損失を表す。本開示の芳香族ポリ尿素系繊維の試料番号 55 でのように、ほとんどのポリマー分解が 300 を超えて生じ；2 つの材料中の一般的なパターンの熱分解減量は、300 ~ 450 でおおよそ類似した。2 つの区別は、実験合成番号 55 からパラ結晶 Kevlar 49 および本開示の芳香族ポリ尿素系繊維からのプロット間で明らかであった。これらは、450 を超える誘導体スペクトル中の異なるピークに見られる。パラ結晶 Kevlar 49 (登録商標) は、約 520 にてピークに達する、おおよそひずんだ減量を示した。各分析の初めの 2 つの試料の出発物質中のアミドおよび尿素結合のために、化学的に異なる 2 つの材料からのほぼ炭残渣を表すことが可能である。

10

20

30

40

50

【0069】

継続的な研究は、前記の番号 55 の合成後に、ポリ尿素生成物の分子量を増加させることに集中した。2 つのこれらの実験番号 69 および 73 の熱分析を図 19 にプロットする。図 19 の 2 つのプロットと、本発明の具体例の図 18 中のプロットとの最も顕著な区別は、早期の連続的な段階的分解がほとんど 350 を超える単一分解工程に崩壊したことである。分析は実験番号 69 の試料から 2 回行い、それを赤色で示したそれらの対応する誘導体と一緒に、プロット中の 2 つのほとんど重複する青色減量トレースにより示した。これらの双方の分析は、番号 69 の約 320 での熱分解の開始を示し、これは 380 にて強度においてピークに達した。芳香族ポリ尿素系繊維材料の分子量を増加させる引き続いての試みの結果、実験番号 73 につき熱安定性における付随的な増加を生じた。この後者のポリマーについては、熱分解は約 350 にて始まり、ほとんど 430 にてピークに達した。

【0070】

前記の繊維沈殿に対する熱分析的評価に続いて、本発明者らは、次にポリマー生成物の延伸フィルムを検討した。これらの場合において、試料フィルムは、それをきれいなガラス板上に注いだ後、生成物溶液 (NMP 中) の計測端を延伸することにより調製した。計測端は、均一の厚さの溶液がガラス上で得られることを確実にした。その後、ガラスおよびポリマー溶液フィルムをアルコール (例えば、エタノール、n-プロパノール) に緩やかに沈め、カルシウムイオンおよび NMP を溶解および除去した。この結果、ポリマーはゲル化した。この組合せの緩やかな回旋 (swirling) をゲル化フィルムがガラス板から離れているまで続けた。これに続いて、フィルムを室溫にて 12 ~ 24 時間、次いで、100 にて一晩連続的に空気乾燥させた。得られたフィルムは壊れやすく、収縮により様々に反った。

【0071】

これらのフィルムのいくつかの試料を構造分析のために送り、1 つの試料 (実験番号 79) は熱重量分析により熱安定性につき評価した。再び、残存溶媒損失を 230 未満で観察した。しかしながら、この温度を超えて、4 つのかなり大きいポリマー画分は、330、390、530 および 600 にて試料塊中のかなりの液滴から明らかであった。625 を超える温度にてほとんどまたは全く炭は残らなかった。ガラス板上の均一な溶液フィルムを得るための計測端の延伸は、溶液中のポリマー分子を整列させる傾向があるであろう。一旦計測端が特定のポリマー分子を通過するならば、それはそれ自体に巻きつくためのその内部傾向に依存して、様々な範囲まで縮め得るが；これは、隣接鎖の間の分散的引力の結果として、ますます高分子量ポリマーで減少する傾向があるであろう。しかしながら、図 20 中の試料番号 79 に観察したパターンは、図 18 および図 19 について初期に記載した沈殿したサンプル結果とは顕著に異なり、これは、それらの調製の異なる方法、またはそれらの分子量分布における差であり得る。

【 0 0 7 2 】

次に、動的機械分析は実験番号 7 9 から得た試料フィルムに対して行った。試料が約 2 8 5 にて機能しなくなった場合に、直線破損が生じた。この分析は張力中に試料を保持し、1 H z の頻度を用いた。試料の機能しない温度までの貯蔵弾性率およびタンデルタ (タンデルタ) の測定のプロットした結果を図 2 1 に示す。「張力貯蔵弾性率」プロットは、試料が 1 7 0 を超える温度に達するまで、約 6 0 0 M P a の付近の相対的一定値の貯蔵弾性率を示す。連続的なより高温の結果、約 4 5 0 M P a まで下がった貯蔵弾性率を生じた。「タンデルタ」トレース中のピークは、ガラス転移温度 (T g) が試料番号 7 9 につき約 2 5 5 であったことを示唆する。

【 0 0 7 3 】

N M P 溶液中の選択された実験のポリ尿素の分子量を Polymer Solutions, Inc に送った。そこで、分子量をポリスチレン標準に対するゲル透過クロマトグラフィーを用いて測定した。数値結果をテーブル 4 に要約する。データのプロットはほぼ正規分布を示し、より低重量への少しの歪みを有した (図 2 2 を参照)。

【 0 0 7 4 】

【表 4】

テーブル 4 : Polymer Solutions, Inc から得た G P C 分子量データの総括表。報告番号 6 7 7 6 (参考のため表 2 . 3 . 2 を参照)

TRI 試料同定	再現試料	分子量平均(g/モル)			
		M _n	M _w	M _z	M _w /M _n
77P	1	44,754	228,759	638,530	5.11
	2	50,480	228,746	627,864	4.53
	平均	47,617	228,753	633,197	4.82
	標準偏差	4,049	9	7,542	0.41
79P	1	24,704	135,514	334,154	5.49
	2	24,300	135,307	329,095	5.57
	平均	24,502	135,411	331,625	5.53
	標準偏差	286	146	3,577	0.06
87	1	26,467	150,240	373,867	5.68
	2	25,144	151,670	393,795	6.03
	平均	25,806	150,955	383,831	5.85
	標準偏差	936	1,011	14,091	0.25
89	1	13,761	84,402	357,354	6.13
	2	12,904	81,915	334,292	6.35
	平均	13,333	83,159	345,823	6.24
	標準偏差	606	1,759	16,307	0.15

【 0 0 7 5 】

テーブル 4 において、M n は数平均分子量、M w は重量平均分子量であり、M w / M n はその多分散性として知られている分布における広がり の尺度である。Billmeyer (1984) によれば、商業用ポリマーの数平均分子量は、1 0 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 の範囲にあり、ほとんどの場合に、M n が約 1 0 , 0 0 0 未満であるならば、典型的な高重合体に関連した物理的性質をうまく発生しない。

【 0 0 7 6 】

注目すべきことには、テーブル 4 に示す多分散性の値は、フリーラジカルメカニズムのごとき自己促進経路によって合成されたポリマーの範囲にある。これらは、通常、ゲル効果として知られている分子量での反応速度の増加が特徴であり、これは速度の制限が粘性媒体中のポリマーの拡散に起因する場合に生じる。本発明者らは現在のポリ尿素成形反応のメカニズムがフリーラジカル重合によって進行すると考えないが、生成物溶液はますます

す、経時的に粘性になる。理論によって拘束されることを望むことなく、溶媒（NMP）の第三級アミンおよびポリマー骨格上の窒素プロトン間の高度の水素結合が、粘度における発明者らの観察した増加を担い、これが自己促進の特性に導き、それは化学的メカニズムの点から誤解を招きやすいかもしれないことが非常にあり得る。

【0077】

試料を分子量測定のためにPolymer Solutions, Inc.に送付した場合、それらを溶液に懸濁させたままとし、塩化カルシウムで安定させた。試料は、単に生成物の約4重量%までさらなるNMPで希釈した。分子量を前記のテーブル4で報告し、図22は、カルボニル酸素を介してポリマー骨格にキレートした多数のカルシウムイオンを含む。かくして、これらの分子量は、ポリマー骨格に結合したカルシウム量に代表的な因子により、下方への調節を必要とする。カルシウムのキレート密度が何かはまだ正確に知られていないので、すべてのカルボニル基がそれに結合したカルシウムを有することが仮定されなければならない。この上限は、繰り返し単位分子量 - 対 - カルシウムにキレートした繰り返し単位のもの比から見積もることができ、それは0.84である。テーブル4に報告した最小の数平均分子量は、実験番号89から測定され、13,333であった。カルシウムキレート化についてのこの値の補正は11,200を与える。最も高いものは実験番号77Pから得た47,617であり、カルシウムについて補正される場合39,998に調節する。これらの見積りから、本発明による芳香族ポリ尿素系繊維はこの範囲の分子量を達成したと考えられる。Yang (1991)によれば、PPD-Tの典型的な数平均分子量(M_n)は約20,000のオーダーにあり、これは84の重合度および108nmの鎖繰り返しの長さに対応する。これは、発明者らの単純な実験室の手法によって、本発明者らが、商業上重要なポリマー材料の分子量を達成したかまたは上回ったことを示唆する。その分子量がKevlar（登録商標）（ポリパラフェニレンテレフタルアミド）と同じ高さかまたはそれより高くない限りは、ポリ尿素の物理的性質がKevlar（登録商標）（ポリパラフェニレンテレフタルアミド）のものと同じかそれを上回らないので、これは非常に重要である。

【0078】

また、Kevlar（登録商標）（ポリパラフェニレンテレフタルアミド）につき報告したものに對して、本発明の芳香族ポリ尿素系繊維につき前記にリストした多分散性の発明者らの測定値を比較することが注目される。再び、Yang (1991)によれば、M_w/M_nは2~3の範囲である。これは発明者らのポリ尿素につき測定した値の約半分であり、これは分子量におけるその分布がKevlar（登録商標）（ポリパラフェニレンテレフタルアミド）につき達成したものよりはるかに広いことを示している。

【0079】

実施例10

芳香族ポリ尿素系繊維の分子モデリング

反応物、潜在的な中間体およびオリゴマー生成物の分子モデリングをHypercubeからのHyperChem（登録商標）バージョン5.0を用いて行った。これらの試みの目的は、実験観察および分析結果から始まった推定を支援し、かつパラフェニレンジイソシアネートおよびパラフェニレンジアミンに由来した予期されるポリ尿素ポリマーの首尾一貫した写真を構築するために反応化学および生成物特性に対する洞察を獲得することであった。かくして、重合反応がn-メチルピロリドンにおいて進行する場合にオリゴマートポロジーを理解するために、初期モデルを構築した。後のモデルは、最終生成物構造の潜在的な構成を含み；これらは、Kevlar（登録商標）（ポリパラフェニレンテレフタルアミド）分子構造の同時の構成により支援または確認した。

【0080】

本開示の芳香族ポリ尿素ポリマーにおいて最適の物理的性質を達成するためには、分子量が最大化されなければならないと考えられている。このようなかかる反応系において、高分子量の達成は必ずしも容易に達成可能な目標ではない。成長している分子は、急速に混乱し結ばれるようになることができ、これは、さらなる反応物によって反応末端基へのアクセスを限定する。かくして、n-メチルピロリドンは、溶媒としての論理的な選択と

なり、安定化キレート剤としての塩化カルシウムの添加となった。

【 0 0 8 1 】

図 2 3 は、2 つの尿素結合を含む潜在的なオリゴマーモデルを示す。この画像は、再現された「スティックおよびドット」図とし、これがすべての原子中心、結合および周囲の「電子雲」を与えるために、最も明瞭な図を与えるからである。これおよび引き続いてのモデル画像において、赤色は、それらの 2 組の非結合電子を持ったカルボニル酸素を示し；紺色は窒素中心を示し（各々に対する単一非結合電子対はこれらの画像において見るのが難しいが、それらは存在している）；水色はカルボニルおよびベンゼン環の炭素を示し；また、白線はプロトンを示す。これらの特別な表現は二重結合をよく示さないが、それらはカルボニルおよびベンゼン環群上に存在する。

10

【 0 0 8 2 】

図 2 3 - B は、カルシウムイオン (Ca^{++} 、黄色) がカルボニル酸素の非結合対に結合した後の同一のモデルを示し；このカルシウムイオン結合は、ポリマー骨格に沿ったカルボニル基、および NMP で生じる。これらは、一時的な付着であり、これはカルボニル基の二重結合構造に対して効果をほとんど有しないようである。図 2 3 C は、後者のプロトンからの水素結合を介して尿素水素に NMP の第三アミン窒素の結合後の B からのモデルを示す。かくして、B および C は、成長しているポリマーが NMP 中でどのように安定し得たかを示唆し；水素結合のすべての潜在的な部位は、 Ca^{++} および NMP によって一時的にブロックされる。これらの各ブロッキング剤は、他の近くのポリマーとの潜在的な相互作用の低減によりポリマーを懸濁液中に保つ。 Ca^{++} および水素結合した NMP がそれらのより強い引力によって水またはアルコールの上の水酸基へ移される場合、ポリマー間水素結合を容易に形成し、ポリマーは場合に依りて、繊維またはフィルムとして溶液から容易に滴下する。

20

【 0 0 8 3 】

関連する態様の研究は、尿素結合に分子的幾何学の緊密な評価を含んでいた。類似した Kevlar (登録商標) (ポリパラフェニレンテレフタルアミド) 部分の同時の評価は、それらの構造の差に基づいて、これらの 2 つの材料の熱および機械的性質における潜在的な差を理解するように教示していた。かくして、図 2 4 は、各々 2 つの結合単位にわたる 2 つのポリマーのオリゴマーを示す。本発明による尿素は、頂部画像にて示され、そのアラミドは、底部画像に示される。

30

【 0 0 8 4 】

ポリ尿素は、隣接したポリマー鎖のカルボニル酸素に二座配位水素結合ができる。アラミドは単に一座配位水素結合ができる。図 2 4 に捕捉したモデリングからの観察について著しいものは、Kevlar (登録商標) (ポリパラフェニレンテレフタルアミド) における結合と比較して、尿素結合中のさらなる窒素中心が、全体的な構造の形態論に対してほとんど効果を有しないようである。双方のオリゴマーは、断面積のおよそ同一サイズのままであり、双方は、同じ程度にねじられるかまたは「回旋状」のようである。尿素結合において、 $\pi/2$ 回転対称は明らかであるが、アラミドのアミド結合中においては明らかではない。

40

【 0 0 8 5 】

次の 2 つの図において、本発明に従うポリ尿素 (図 2 5) および Kevlar (登録商標) (ポリパラフェニレンテレフタルアミド) (図 2 6) の潜在的な長距離 (long-range) のポリマー構造を示す。これらのモデルは、4 つのポリマー鎖の各々だけから構築され、各鎖は各々わずか 16 の結合単位しか含んでいない。双方のポリマーモデルは、長距離の構造がコルクスクリューのらせん状トポロジーによって表し得ることを示す。2 つの図の各々において、A は、鎖成長軸に沿ったポリマー構造体を示し；B は、軸から約 90° の角度からの側面図を示し；C は、明白な栓抜きスパイラルを持った側面の斜図を示し；および D は、尿素およびアラミド中の結合中心のクラスターの接近図を示す。後者の図 (各ケースでの D) において、二座配位水素結合構造は、ポリアラミド中の一座配位水素結合であるので、ポリ尿素に明らかである。

50

【 0 0 8 6 】

理論によって拘束されることを望むことなく、他の形態の水素結合が双方のポリマー構造体；すなわち、隣接した鎖上の窒素間の水素結合において可能のようである。今まで、分子間水素結合の可能性だけが考慮され、これは様相であり、それにより、鎖は繊維またはポリマー鎖中で一緒に結合できた。また、これらのモデルは、分子間水素結合が形成された場合に鎖が結ばれ絡むようになり得ることを示唆した。これらは、それらのより大きな数により、窒素中心間でより多く存在するようであるが、窒素中心およびカルボニル間にもより多く存在するようであり、後者の形成もさらに幾何学的な制約によって可能性において制限されている。しかしながら、カルボニルへの水素結合は、これらのモデルに基づいて窒素中心間でよりも熱力学的により好ましいようである。

10

【 0 0 8 7 】

図 27 において、ポリ尿素およびポリアミドを重複する球体表現を用いて側面図に示す。ここで、ここまで示されたモデルが四鎖構造に基づくが、長距離構造における他の潜在的な差は明らかであり得る。実際に有望なシナリオである一緒に結合したより多くの鎖は、これらの鎖をかなり変更できた。しかしながら、図 27 に示すモデルは、2 つのポリマー材料の物理的特性における差を生じることができる、長距離の分子構造における潜在的で微妙な差を暗示する。これらの差は、主としてさらに後記のそれらのらせん状トポロジにおけるわずかな変化の結果になるであろう。尿素結合中の第 2 の窒素中心の結果、二座配位水素結合の潜在的な利益を生じさせることが注目される。また、しかしながら、第 2 の中心は、約 4 のさらなるアミド繰り返し単位が「巻き返し (catch up)」することを必要とするポリマー骨格において、第 2 のターンを誘導する。それは尿素骨格のさらなるねじれであり、これは、2 つのらせんの差が観察されたトポロジおよびおそらく長距離のポリマー構造についての理由であり得る。

20

【 0 0 8 8 】

図 27 に示すモデルは、同数の尿素およびアミドの繰り返し単位から構築した。それらの間のただ一つの差は、尿素の各繰り返し単位における第 2 の窒素中心である。アミドの区域はより短く、これはすべての第 2 の窒素中心の不存在により説明できたが、それは相応して短くない。アミドらせん状 (corkscrew) らせんの約 1.5 の期間にわたる距離において、ほとんど 2 つの期間のポリ尿素渦巻をカバーする。これに加えて、ポリ尿素期間はアミドのものより「短く」、その振幅はわずかに大きい。換言すれば、ポリ尿素らせんは、サイクルを完了するために長い軸距離を必要とし、そのサイクルの直径はアミドで見られたものより大きい。これらの幾何学的な差だけが、張力に対するこれらの 2 つの「スプリング」の機械的な応答の差に寄与する。

30

【 0 0 8 9 】

C 2 対称要素は尿素結合に明らかでありが、対称要素はアミド結合中に存在しない。この区別は、ポリアミドのものと比較して、本開示の芳香族ポリ尿素系繊維の有益な物理的性質を支持する構造的意味を有する。

【 0 0 9 0 】

集合構造内の小さな対称の存在さえ、集合内の長距離秩序の可能性を増加させると一般的に考えられている。これは、対称要素が反復である場合では、なおさらそのケースである。ポリマーの繰り返し単位における対称要素の反復は、分子鎖の長距離の空間的構造に対する秩序効果を有する。これは、今度は分子間の散発的接触および水素結合の改善により、ポリマーの集合内のより高い秩序を与える。したがって、尿素結合における C 2 対称要素、および同族アミド中の対称の不存在は、芳香族ポリアミドと比較して、芳香族ポリ尿素に長距離秩序の有益な差異を供給できた。

40

【 0 0 9 1 】

ポリマー内の長距離の構造化秩序に形を変える対称要素のこの概念は、液体 - 対 - 固体水に対するアナロジーによって例示し得る。また、この場合、水は C 2 対称要素を有する。その液体形態において、分子が熱エネルギーを有し、自由に移動するため、いずれの構造化秩序も短い範囲にあり一時的である。固相において、対称は、「ロックされる」よう

50

になり、また、長距離秩序は拡散的であり、しばしば明らかである。また、ポリ尿素のコンピュータモデルのうちのいくつかの結果を考慮すると、図28に示すごとく、この傾向は実現可能のようである。このケースにおいて、単一のオリゴマーのモデリングは、分子内の短い範囲のらせん状構造だが、その全長にわたるより多くのランダム構造を示唆する。これらの分子の集合を収集して、その固体形態におけるポリマーを表わす場合、長距離の構造は明らかになる。

【0092】

実施例11

ポリ尿素試料の特徴付け

フーリエ変換赤外分光法 (FTIR)、プロトン核磁気共鳴分光法 (NMR)、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) および元素分析を行い、本発明による実験77c、79c および57aからのポリマー試料を特徴付けた。

【0093】

試料77cのプロトンNMRスペクトルは、大量のN-メチルピロリドン (NMP) 溶媒中の少量のp-フェニレンジイソシアネート (PPDI) およびp-フェニレンジアミン (PPDA) ベースの芳香族ポリ尿素と一致する。ポリマー部分の化学シフトのプロファイルは、10 ppm [尿素群、-NH-C(=O)-NH-] および7.5 ppm (芳香族位置) の近くの2つの広い単一化学シフトを示す。プロトンNMRスペクトル中で示された末端基からの非常に弱い化学シフトは、p-フェニレンジアミンと一致する。ポリマー中の近くの末端Ar-アミン基は、約12.3 ± 1.2 % である。

【0094】

試料57aについての元素 (C、H、N、O) 分析結果 (テーブル3) および計算された元素結果との比較 (末端基なし) をテーブル4に示す。

【0095】

【表5】

テーブル4. 試料「ポリマー固体57A」の元素分析結果

元素	結果 (重量%)	再現(重量%)	計算結果(重量%)
炭素	59.54	58.91	62.68
水素	4.97	4.96	4.48
窒素	19.23	19.53	20.90
酸素	14.00	13.85	11.94

【0096】

2つの液体試料用の相対的分子量 (ポリスチレンに対する) をGPCで比較し、N-メチルピロリドン (NMP) を溶離剤として用いた。GPC分析結果の要約をテーブル5に提供する。

【0097】

【表6】

テーブル5. 2つの「ポリマー溶液試料77c」および「ポリマー溶液試料79c」のGPC分析結果の要約

試料ID (Chemir #)	Mn	Mw	Mz	Mp	Mw/Mn (Disp.)
ポリマー溶液77c (590592)	53384	237237	618345	156433	4.44
ポリマー溶液79c (590593)	46614	158840	348288	135824	3.41

【0098】

F T - I R 分析

フーリエ変換赤外分光 (F T - I R) 分光法は、材料同定の選択ツールである。F T - I R において、赤外線吸収バンドは特徴的な官能基に割り当てる。多数のかかるバンドの存在に基づいて、考慮中の材料を同定できる。公知化合物のスペクトルの有効性はポジティブな同定を行う可能性を増加させる。水平減衰全反射 (H A T R) - F T - I R は、ポリマーフィルムにおける深さでの分子構造を精査する。

【 0 0 9 9 】

「受け取られた」試料「ポリマー固体 5 7 a」の (H A T R) - F T - I R スペクトルを図 3 0 に提供する。

【 0 1 0 0 】

10

¹ H N M R 分析

N M R 分析は有機材料特徴付けの重要な方法である。分子中の原子核の化学シフト (N M R シグナル) は、N M R の活性核の磁気環境、およびそれらが経験する局所場に依存する。活性核の化学シフトが局所磁界によって決定されるので、N M R 法は原子スケールでの価値ある情報を提供する。

【 0 1 0 1 】

「受け取られた」試料「ポリマー固体 7 7 a」のプロトン N M R スペクトルを図 3 1 に提供する。重水素ジメチルホルムアミド (D M F - d 7) を溶媒として用いた。1 . 9、2 . 2、2 . 7 5 および 3 . 3 5 p p m 付近に位置した優勢な化学シフトは、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 溶媒と一致している。3 . 6 1 p p m のシャープな一重項は N M P 中の水による。図 3 2 および図 3 3 は、弱い化学シフトの詳細について 1 ~ 3 . 8 p p m および 4 ~ 1 1 p p m の Y 軸領域において図 3 1 に拡大する。図 3 2 に示す弱いシャープな多数のピークは、おそらく N M P 溶媒の異性体または不純物によるようである。図 3 3 は、この試料中のポリマー部分を示し、これは p - フェニレンジイソシアネート (P P D I) および p - フェニレンジアミン (P P D A) ベースの芳香族ポリ尿素と一致している。7 . 5 付近に中心がある比較的強く広い単一ピークを芳香族プロトンに合理的に割り当て、一方、1 0 p p m 付近のピークは尿素構造中のプロトンと一致している。4 . 8 (- N H ₂)、6 . 6 および 7 . 2 5 (A r プロトン)、9 . 7 および 9 . 9 5 p p m (尿素プロトン) 付近の非常に弱い化学シフトは、末端芳香族アミンに割り当てる。割り当ては、文献において利用可能な同様の化学種の化学シフトに基づき、それを図 3 3 に印す。この試料中の末端基のおよその比率は、特徴的な化学シフトでのピーク面積の統合に基づいて見積もるであろう。その計算を以下に示す：

20

30

【 0 1 0 2 】

末端 A r - アミン基上の繰り返したポリ尿素の比率 : 8 0 0 / 8 : 5 6 / 4 ~ 1 0 0 : 4

【 0 1 0 3 】

末端 A r - アミン % : 約 1 4 / 1 1 4 × 1 0 0 % = 1 2 . 3 %

【 0 1 0 4 】

1 . 2 % の偏差は、特に末端基についてのかかる弱い化学シフトのために、統合の偏差を考慮して結論として報告した。

40

【 0 1 0 5 】

元素分析

元素分析は、化合物中の元素量 (典型的には重量パーセントとして) を決定する測定法である。多数の異なる元素が存在すると同時に、元素組成を決定するための多数の異なる方法が存在する。最も一般的なタイプの元素分析は、炭素、水素および窒素 (C H N 分析) のためのものである。このタイプの分析は、有機化合物 (炭素 - 炭素結合を含む化合物) に特に有用である。

【 0 1 0 6 】

元素分析は、試料「ポリマー固体 5 7 a」につき行った。燃焼法を用いて、合計の炭素、水素および窒素を決定した。熱分解は、この試料中の酸素含量を決定するために用いた

50

方法であった。分析は二連で行い、結果をテーブル 6 に要約する。

【0107】

【表 7】

テーブル 6. 試料「ポリマー固体 57a」の元素分析結果

元素	結果(重量%)	再現(重量%)	計算結果(重量%)
炭素	59.54	58.91	62.68
水素	4.97	4.96	4.48
窒素	19.23	19.53	20.90
酸素	14.00	13.85	11.94

10

【0108】

GPC 分析

ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて、ポリマー分布の分子量を決定する。GPC 分析において、ポリマーの溶液は多孔質ゲルを詰めたカラムを通過させる。試料は、分子サイズに基づいて分離し、より大きな分子は、より小さな分子よりも速く溶出する。各成分の保持時間を検出し、校正曲線と比較し、次いで得られたデータを用いて、試料用の分子量分布を計算する。

【0109】

ユニークな分子量よりむしろ分子量の分布が、すべてのタイプの合成ポリマーに特徴的である。この分布を特徴づけるために、統計的平均を用いる。最も一般的なこれらの平均は、「数平均分子量」(Mn)および「重量平均分子量」(Mw)である。これらの2つの値の比率(Mw/Mn)は多分散性指数(PI)という。PIが大きくなればなる程、分子量分布はより分散する。PIが有することができる最小値は1であり、これは、分布におけるすべての分子が同一分子量である単分散した試料を表す。また時々、ピーク分子量Mpが含まれる。ピーク分子量値は、分子量分布の様式として定義される。それは、分布中における最も豊富な分子量を示す。また、この値は、分子量分布に対する洞察を与える。

20

【0110】

大部分のGPC測定は公知のポリマー標準(通常ポリスチレン)に対してなされる。結果の正確さは、その分析されるポリマーの特性が、用いた標準のものどどのように一致するか依存する。別々に校正した異なるシリーズの測定間の再現性における期待誤差は、約5~10であり、限られた精度のGPC測定に特徴的である。したがって、異なる試料の分子量分布間の比較が同一シリーズの測定中になされた場合、GPC結果は最も有用である。

30

【0111】

GPC分析パラメーターおよび条件の要約を以下に提供する：

ポンプ：Waters 590

流速：0.75 mL/min

注入器：Waters 717+ WISP

注入体積：100uL

検出器1：Waters 481 UV @265nm

検出器2：Waters 410dRI @ 16x

40

データ：NECコンピューターでのMillenium2.10 サンプルング速度：1秒当たり1.0ポイント

溶離剤：N-メチルピロリジノン

カラム：Jordi Mixed Bed Linear 250x10mm 製品#15025 #11060802

試薬：NMP Aldrich [872-50-4] 270458 ロット#02047BH

塩化リチウム Aldrich [7447-41-8] 213233 ロット#MKAA0678

標準：10 Polystyrene Standards (1220 Mp - 1090000 Mp)

曲線適合：Linear Correl = -0.9990

試料：NMP中のポリ尿素

温度：85

試料濃度：0.15%

試料調製：溶離剤で1:100に希釈

50

結果およびプロット：三連注入 参照：なし

【 0 1 1 2 】

結果をテーブル 7 に提供する。2 つの試料の検量線および MWD 曲線を図 3 4、図 3 5 および図 3 6 に提供する。

【 0 1 1 3 】

【表 8】

テーブル 7. ポリマー溶液試料 7 7 c およびポリマー溶液試料 7 9 c の GPC 分析結果の要約。

試料 ID (Chemir #)	Mn	Mw	Mz	Mp	Mw/Mn (Disp.)	10
ポリマー溶液 77c (590592)	53384	237237	618345	156433	4.44	
ポリマー溶液 79c (590593)	46614	158840	348288	135824	3.41	

【 0 1 1 4 】

【表 9】

テーブル 8. 計測

科学機器	製造者/モデル	目的	20
フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)	Nicolet/Magna 550	化学組成分析	
核磁気共鳴分光計 (NMR)	Varian/Mercury 400B	物質の特徴付けおよび組成分析	
ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)	Waters/590 ポンプ 717+WI SP 481 UV 検出器	MW および MWD 測定	

【 0 1 1 5 】

参考文献

以下の参考文献を、それらが本明細書に記載したものに補足的な典型的手順および他の詳細を提供する範囲まで、特にここに出典明示して本明細書の一部とみなす。

米国特許文献 30

米国特許文献

Ukihashi らが発明者として挙げられた、1980 年 8 月 19 日付けで発行された米国特許第 4,218,542 号。

Rice らが発明者として挙げられた、1984 年 2 月 21 日付けで発行された米国特許第 4,433,067 号。

Spiewak らが発明者として挙げられた、1977 年 7 月 12 日付けで発行された米国特許第 4,035,344 号。

Yosizato らが発明者として挙げられた、1995 年 5 月 9 日付けで発行された米国特許第 5,414,118 号。

Kurtz らが発明者として挙げられた、1995 年 3 月 23 日付けで発行された米国特許第 5,401,825 号。 40

Drysdale らが発明者として挙げられた、1996 年 7 月 30 日付けで発行された米国特許第 5,541,346 号。

【 0 1 1 6 】

外国特許文献

Sasaki らが発明者として挙げられた、1982 年 1 月 19 日付けで発行された日本国特許第 57002810 号。

Wander らが発明者として挙げられた、1965 年 10 月 13 日付けで発行された GB 1007334。

Hirt らが発明者として挙げられた、1972 年 7 月 31 日付けで公開された CH 525 50

8 9 8。

Hirtらが発明者として挙げられた、1969年10月15日付けで公開されたCH479557。

Raabらが発明者として挙げられた、1966年3月31日付けで公開されたDE1213553。

Hirtらが発明者として挙げられた、1972年3月31日付けで公開されたCH520657。

Nakanishiらが発明者として挙げられた、1997年1月14日付けで公開されたJP09013068。

Fukuokaらが発明者として挙げられた、1998年2月17日付けで公開されたJP10044618。 10

Seidenfadenらが発明者として挙げられた、1954年3月11日付けで公開されたDE906213。

発明者が挙げられていない、1982年3月10日付けで公開されたJP57042717。

Yasudaらが発明者として挙げられた、2004年5月27日付けで公開されたJP2004149626。

【0117】

非特許文献

Billmeyer, F.W. 1984, Textbook of Polymer Science, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York. 20

Gaymans R.J., 2003, Polyamides in Synthetic Methods in Step-Growth polymers, Chapter 3: 135-195, Edited by M.E. Rogers and T.E. Long Wiley-Interscience

Higashi, F., Goto M. and Kikinoki, H. 1980, Synthesis of Polyamides by a New Direct Polycondensation Reaction Using Triphenyl Phosphite and Lithium Chloride J. Polym Sci.: Polym. Chem. Ed. 18:1711-1717.

Higashi, F. Goto M. and Nakano, Y. 1980, Wholly Aromatic Polyamides by the Direct Polycondensation Reaction Using Triphenyl Phosphite in the Presence of Poly (4-Vinylpyridine), J. Polym Sci.: Polym. Chem. Ed. 18:851-856. 30

Katzhendler, J.; Cohen, S.; Rahamim, E.; Weisz, M.; Ringel, I.; Deutsch, J. 1989, The Effect of Spacer, Linkage, and Solid Support on the Synthesis of Oligonucleotides Sch. Pharm., Hebrew Univ. Jerusalem, Jerusalem, 91120, Israel. Tetrahedron 45(9): 2777-92.

Lewis, F. D.; Delos, S.; Grace, B. ; Liu, W. 2005, Convergent Synthesis of Nonsymmetric π -Stacked Protophanes Assembled with Urea Linkers Journal of Organic Chemistry 70(8): 2974-79.

Macosko, C.W. 1989, RIM, Fundamentals of Reaction Injection Molding, Hanser Publishers, Munich. 40

【0118】

National Materials Advisory Board (NMAB Opportunities for DoD-Sponsored Research) 2005, High-Performance Structural Fibers for Advanced Polymer Matrix Composites.

Patel, H.S. 1995, Novel Terpolymers: poly(keto-amine-ureas), International Journal of Polymeric Materials 28(1-4):161-9.

Petersen, S. 1949, Polyurethans. V. Low-molecular conversion products of diisocyanates. Justus Liebigs Annalen der Chemie 562:205-29.

Preston, J. and Hofferbert, W.L. 1979, Preparation of Polyamides via the Phosphorylation Reaction. II. Modification of Wholly Aromatic Polyamides with Trifunctional 50

onal Monomers. J. Appl. Polym. Sci. 24:1109-1113.

Vollbracht, L. 1989, Aromatic Polyamides, Chapter 22 in Comprehensive Polymer Science: the Synthesis, Characterization, Reactions, Allen, G. ed., Pergamon Press.

Sheth, J.P., Klinedinst, D.B. Wilkes, G.L. Yilgor, I., and Yilgor, E. 2005, Role of chain symmetry and hydrogen bonding in segmented copolymers with monodisperse hard segments, Polymer 46:7817-7322.

Yang, H.H. 1991, Kevlar Aramid Fiber, John Wiley & Sons, New York.

Zabicky, J. 1970, The Chemistry of Amides, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, London.

10

【 図 1 】

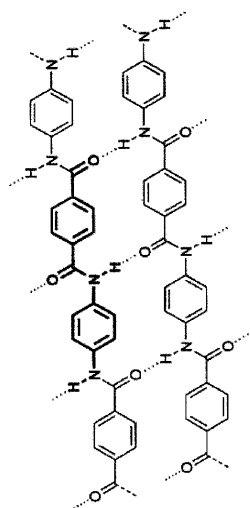


Figure 1

【 図 2 】

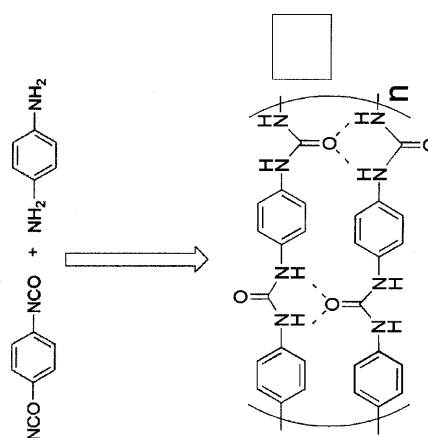
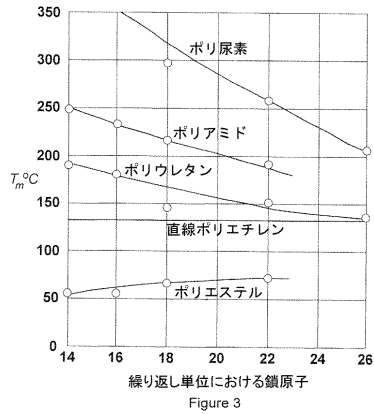
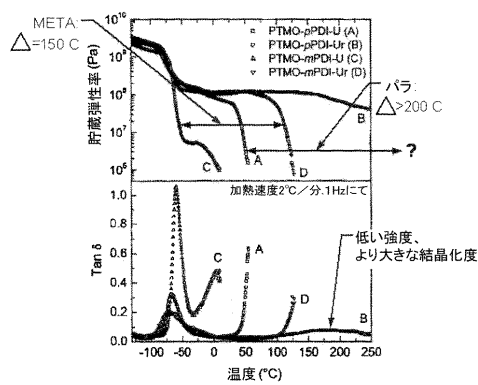


Figure 2

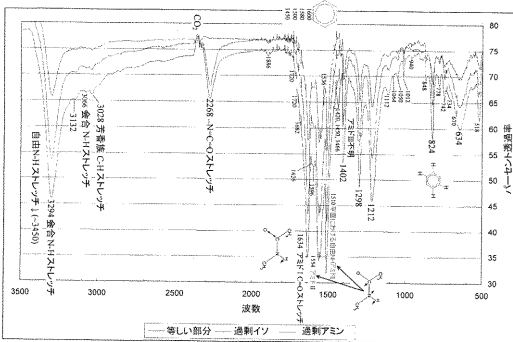
【図 3】



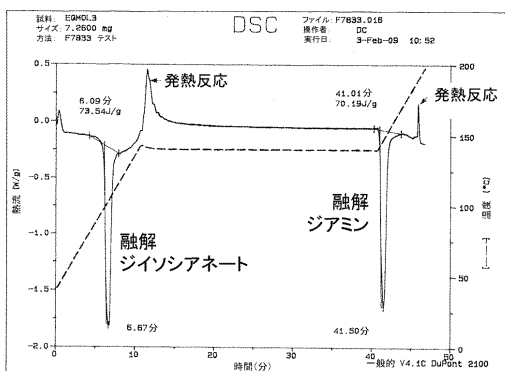
【図 4】



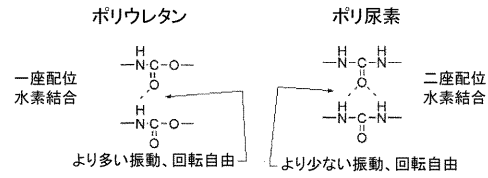
【図 7】



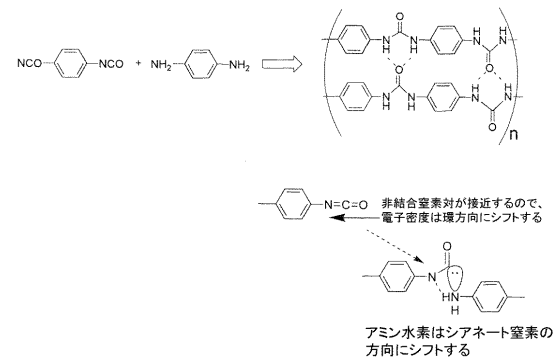
【図 8】



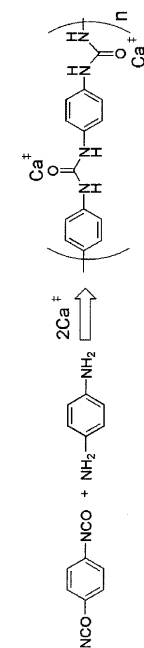
【図 5】



【図 6】



【図 9】



【図 10】



Figure 10

【図 11】

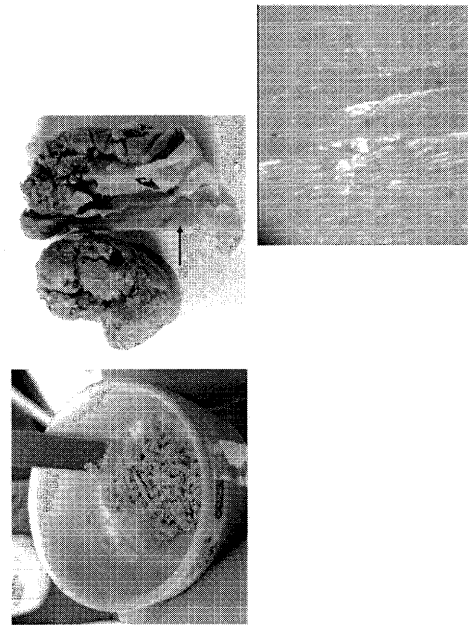


Figure 11

【図 12】



Figure 12

【図 13】

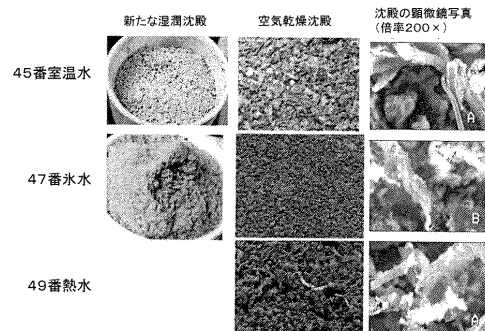


Figure 13

【図 14】

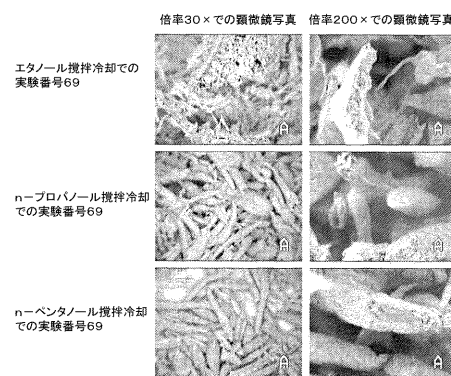


Figure 14

【図 15】

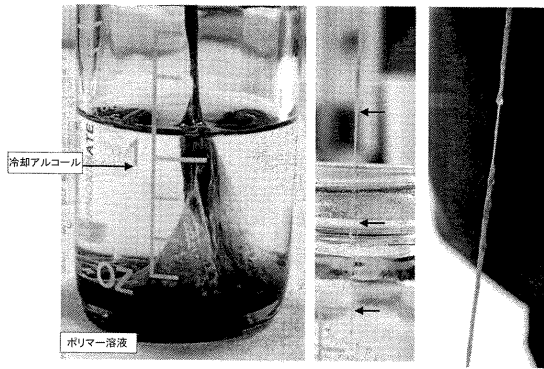


Figure 15

【図 16】

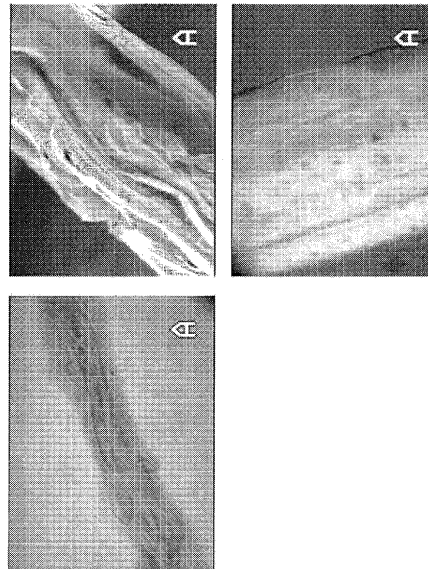


Figure 16

【図 17】

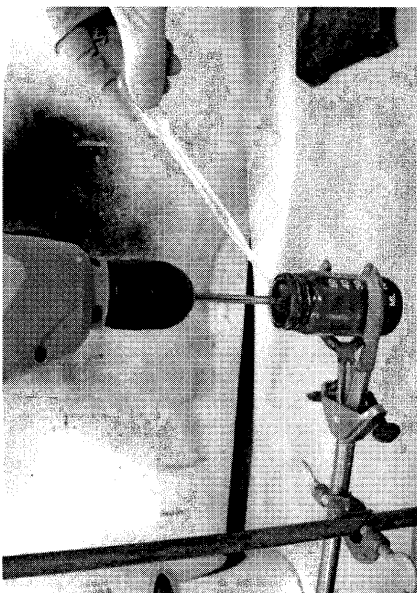


Figure 17

【図 18】

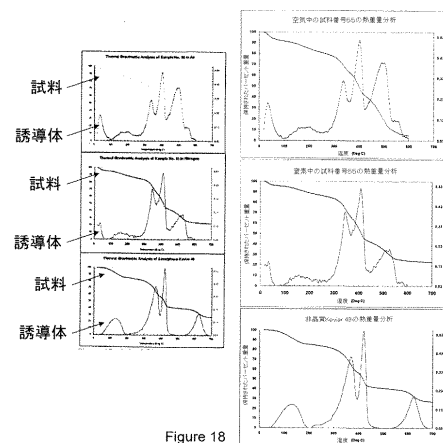


Figure 18

【図 19】

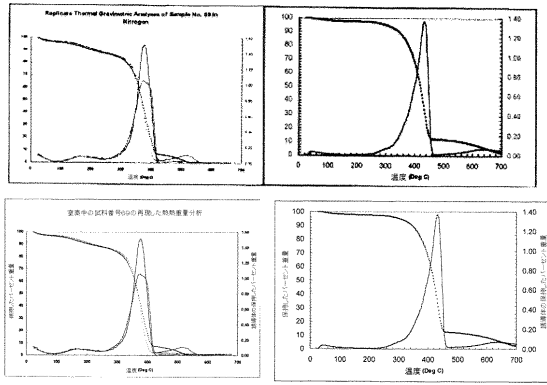


Figure 19

【図 20】

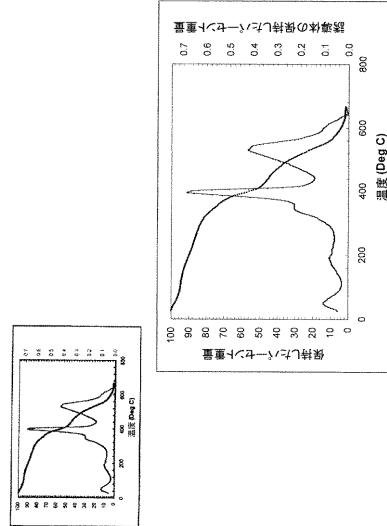


Figure 20

【図 21】

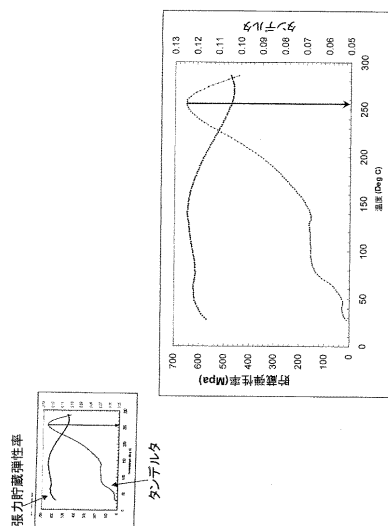


Figure 21

【図 22】

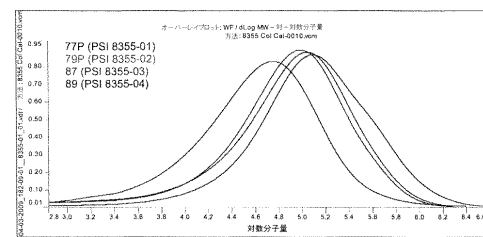


Figure 22

【図 23】

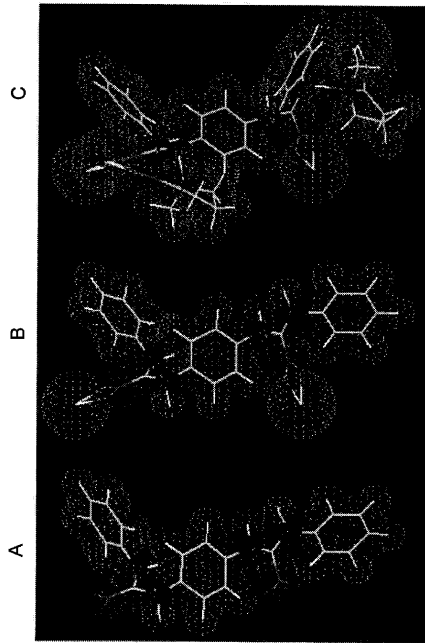
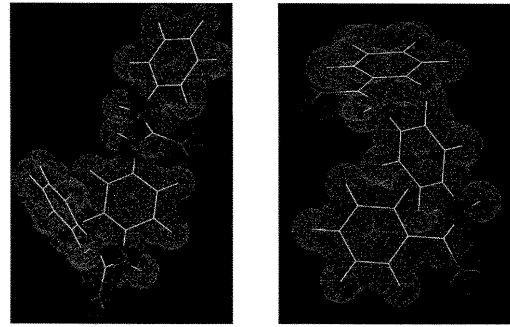


Figure 23

【図 24】

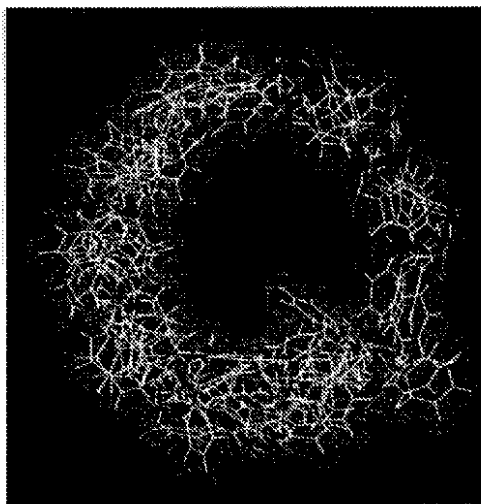


TRI/Austinポリ原子: $\pi/2$ 回転対称要素は、要素結合に明らかである

Kevlar: アミド結合内に対称要素は存在しない。

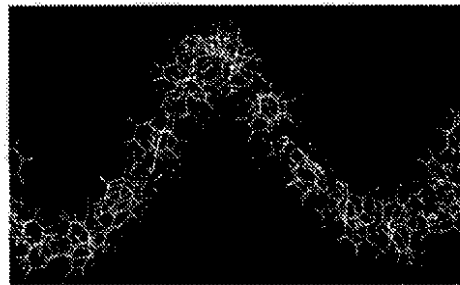
Figure 24

【図 25 A】



A

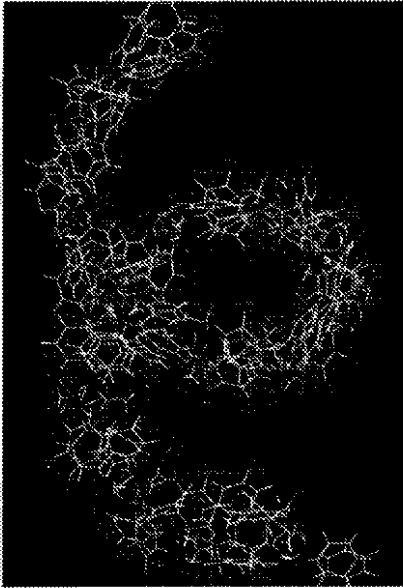
【図 25 B】



B

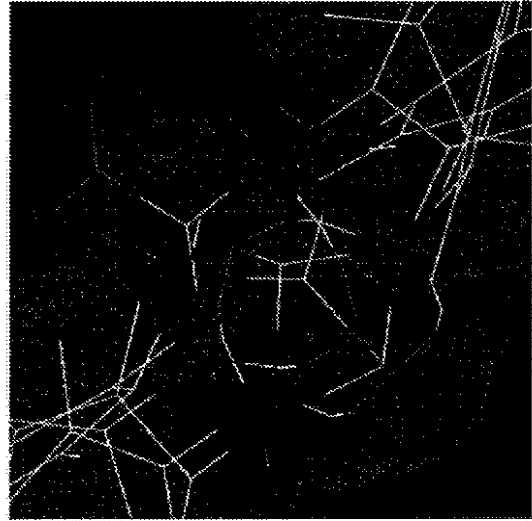
【図 2 5 C】

C



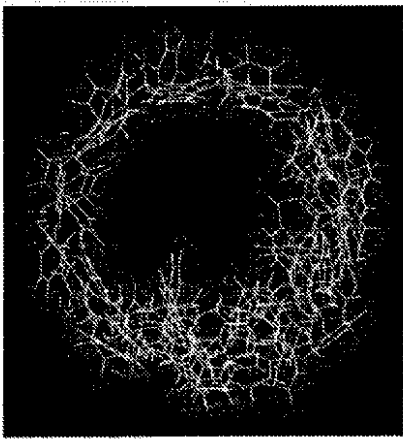
【図 2 5 D】

D



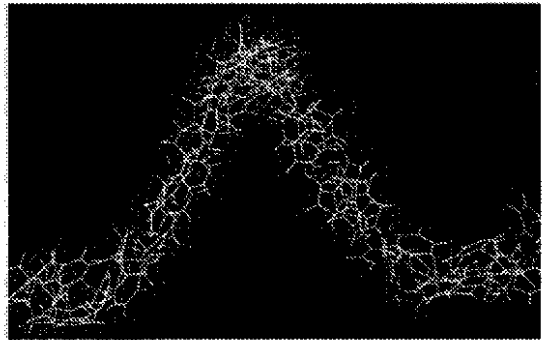
【図 2 6 A】

A

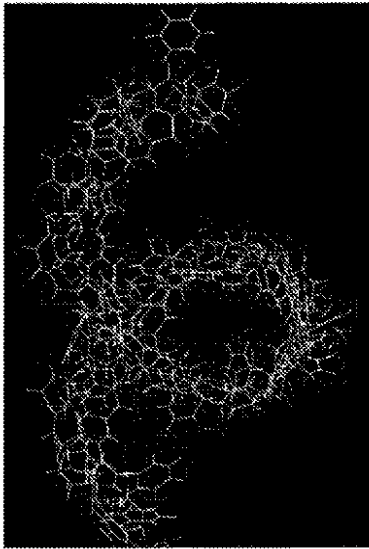


【図 2 6 B】

B

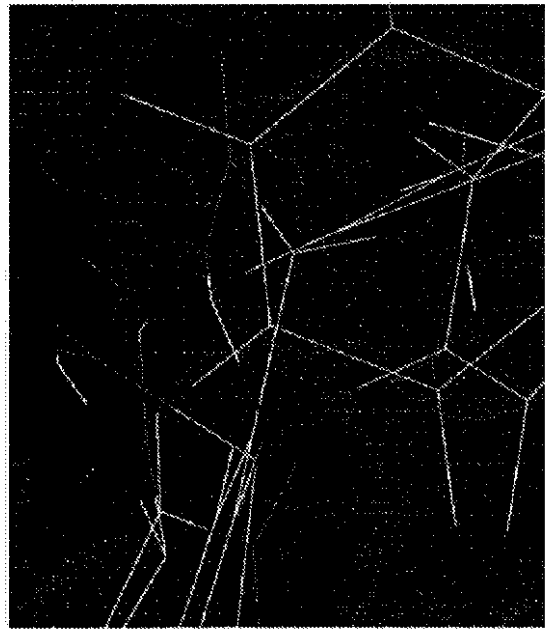


【図 26 C】



C

【図 26 D】



D

【図 27】

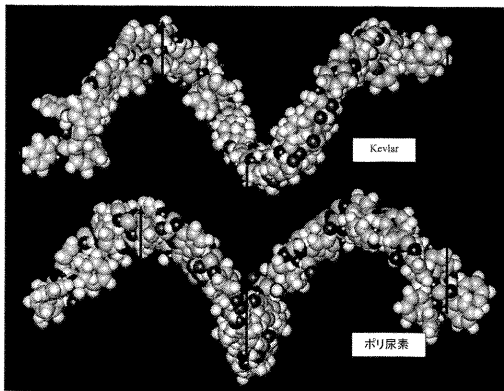


Figure 27

【図 28】

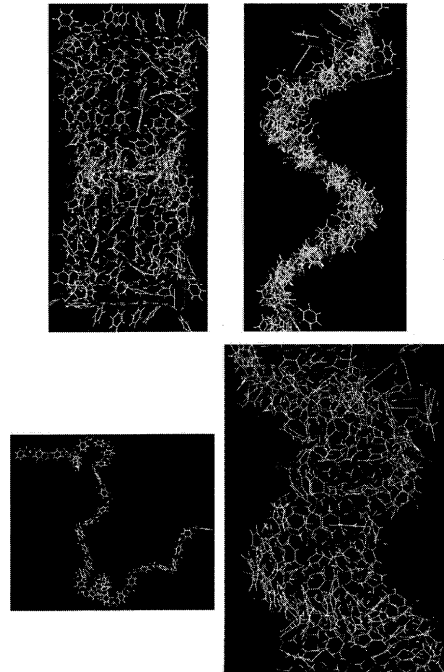


Figure 28

【図 29】

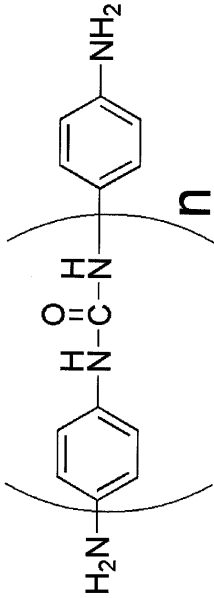


Figure 29

【図 30】

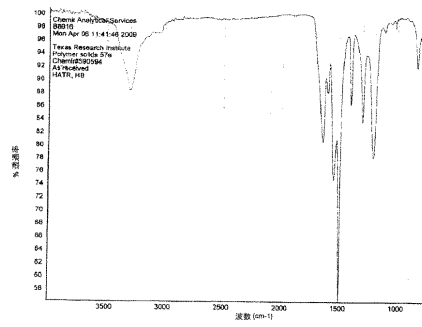


Figure 30

【図 31】

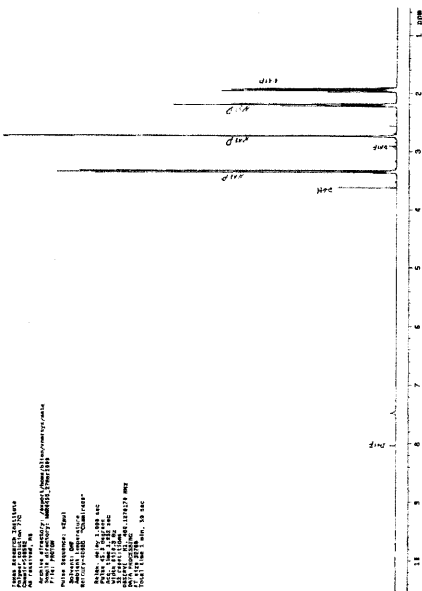


Figure 31

【図 32】

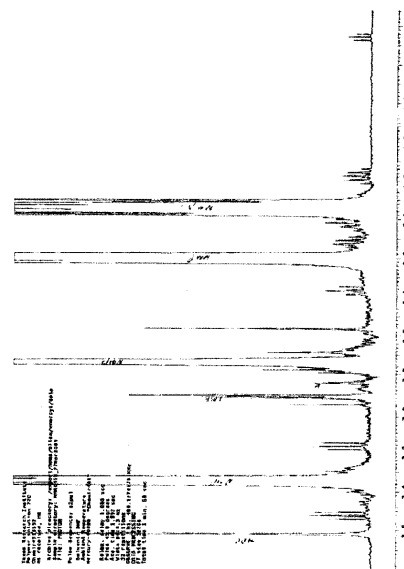


Figure 32

【図 3 3】

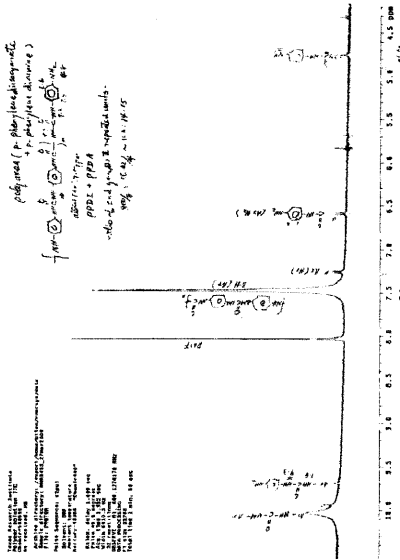


Figure 33

【図 3 4】

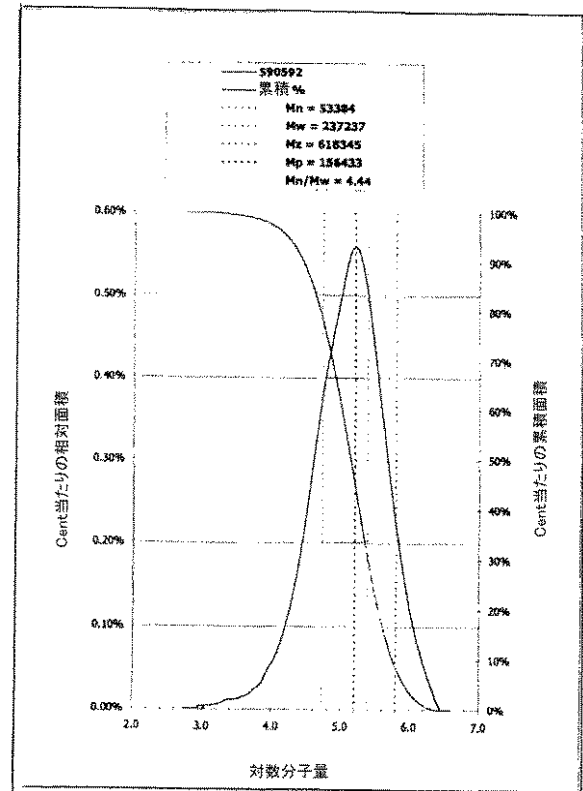


Figure 34

【図 3 5】

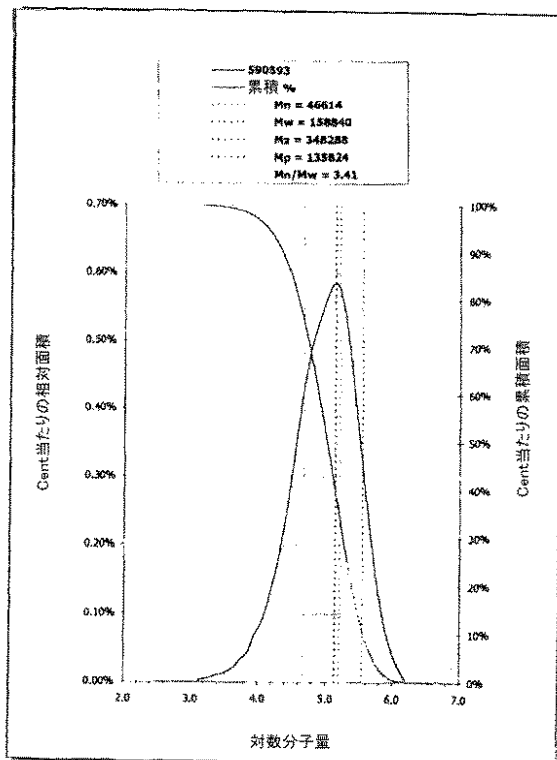


Figure 35

【図 3 6】

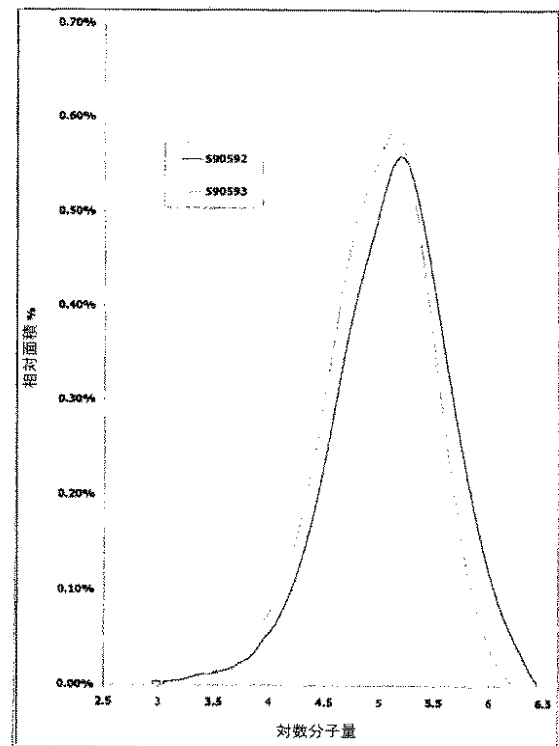


Figure 36

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2010/039790

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. D01D5/40 D01F6/72 C08G18/32 C08G18/76 ADD.		
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) D01D D01F C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EP0-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2 813 775 A (WALTER STEUBER) 19 November 1957 (1957-11-19) examples 1-5 column 6, line 60 - column 7, line 2 -----	1-6
Y	US 2 284 896 A (HANFORD WILLIAM E ET AL) 2 June 1942 (1942-06-02) example IX page 4, column 1, lines 44-49 page 4, column 2, line 73 - page 5, column 1, line 19 -----	1-6
A	US 3 671 542 A (KWOLEK STEPHANIE LOUISE) 20 June 1972 (1972-06-20) examples 37-39 ----- -/-	1-20
☒ 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 document 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. *G* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 August 2010		Date of mailing of the international search report 30/08/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Verschuren, Johan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2010/039790

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 932 365 A (PENISSON RENE) 13 January 1976 (1976-01-13) claim 1 examples 1-8	7-20
A	EP 0 722 987 A1 (TEIJIN LTD [JP]) 24 July 1996 (1996-07-24) page 3, lines 6-24 page 6, line 24 - page 7, line 1 examples 7-11 claims 1-9	7-20
A	US 3 597 398 A (DAVIS BURNS ET AL) 3 August 1971 (1971-08-03) example D	1-20
A	US 3 388 100 A (WILHELM THOMA ET AL) 11 June 1968 (1968-06-11) claim 1 column 4, lines 17-56	1-20
A	GB 876 491 A (DU PONT) 6 September 1961 (1961-09-06) the whole document	1-20
A	US 5 414 118 A (YOSIZATO AKIHIKO [JP] ET AL) 9 May 1995 (1995-05-09) cited in the application column 10, lines 34-52	1-6
A	US 3 154 609 A (CIPRIANO CIPRIANI) 27 October 1964 (1964-10-27) column 3, lines 12-29	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2010/039790

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2813775	A	19-11-1957	US RE24691 E	
US 2284896	A	02-06-1942	GB 656643 A	29-08-1951
US 3671542	A	20-06-1972	NONE	
US 3932365	A	13-01-1976	CA 1017486 A1	13-09-1977
			CH 576534 A5	15-06-1976
			DD 105812 A5	12-05-1974
			DE 2340400 A1	21-02-1974
			GB 1383129 A	05-02-1975
			IT 993724 B	30-09-1975
			JP 49085193 A	15-08-1974
			LU 68185 A1	16-10-1973
			NL 7309044 A	12-02-1974
EP 0722987	A1	24-07-1996	US 5723568 A	03-03-1998
US 3597398	A	03-08-1971	BE 665998 A	18-10-1965
			DE 1494587 A1	30-04-1969
			DE 1570514 A1	19-02-1970
			DE 1292404 B	10-04-1969
			GB 1118731 A	03-07-1968
			GB 1118732 A	03-07-1968
			GB 1118734 A	03-07-1968
			GB 1118737 A	03-07-1968
			NL 6508294 A	30-12-1965
			NL 6508298 A	30-12-1965
			US 3386942 A	04-06-1968
US 3388100	A	11-06-1968	BE 650935 A	16-11-1964
			DE 1544864 A1	21-05-1970
GB 876491	A	06-09-1961	NL 229891 A	
US 5414118	A	09-05-1995	NONE	
US 3154609	A	27-10-1964	DE 1469058 A1	07-11-1968
			GB 1037381 A	27-07-1966
			NL 290764 A	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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

(72)発明者 ジョージ・フィリップ・ハンセン

アメリカ合衆国 7 8 7 0 4 テキサス州オースティン、パートン・スカイウェイ 2 7 0 7 番

(72)発明者 リチャード・ジェイ・ジー・ドミンゲス

アメリカ合衆国 7 8 7 5 9 テキサス州オースティン、スウィート 1 4 5、スパイスウッド・スプリングス 8 6 5 0 番、ピービーエム 4 2 0

(72)発明者 ネイサン・シー・ホップンズ

アメリカ合衆国 7 8 7 3 5 テキサス州オースティン、ウエスト・ウィリアム・キャノン・ドライブ 6 6 3 6 番、アパートメント 1 2 2 4

(72)発明者 エリック・エス・シールズ

アメリカ合衆国 7 8 7 5 9 テキサス州オースティン、ナンバー 1 0 3 1、ストーンレイク・ブルバード 9 8 0 1 番

(72)発明者 ジョン・ウェルナー・ブルック

アメリカ合衆国 7 8 6 6 9 テキサス州スパイスウッド、ストウ・サークル 2 2 2 1 2 番

(72)発明者 ロック・オースティン・ラッシング

アメリカ合衆国 7 8 6 6 9 テキサス州スパイスウッド、ターベット 5 0 0 番

F ターム(参考) 4J034 BA01 CA15 CC12 CC61 CC65 HA07 HA11 HC12 HC61 HC71

JA02 KA01 KD11 KE02 RA09 SA06

4L035 AA04 BB02 BB06 BB66 CC01 HH01