

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 17 年 6 月 16 日 (2005.6.16)

【公開番号】特開 2000-17041 (P2000-17041A)

【公開日】平成 12 年 1 月 18 日 (2000.1.18)

【出願番号】特願 平 10-190228

【国際特許分類第 7 版】

C 0 8 G 18/66

C 0 8 G 18/42

C 0 8 G 18/48

D 0 1 F 6/70

【F I】

C 0 8 G 18/66 Z

C 0 8 G 18/42 Z

C 0 8 G 18/48 Z

D 0 1 F 6/70 Z

【手続補正書】

【提出日】平成 16 年 9 月 17 日 (2004.9.17)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 6】

このような中、特開平 3 - 2 2 0 3 1 1 号公報には、3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオールを含むジオールと炭素数 6 ~ 1 2 の脂肪族ジカルボン酸成分の反応によって得られるポリエステルジオールを有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤と共に用いてポリウレタンを製造し、そのポリウレタンから繊維を製造すると、それにより得られるポリウレタン弾性繊維は、耐塩素性、耐水性、耐かび性、弾性回復性、耐熱性、耐熱水性、伸度などに優れることが開示されている。さらに、特開平 9 - 4 9 1 2 0 号公報では、ポリエステルポリオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を反応させて得られるポリウレタンからなるポリウレタン弾性繊維において、ポリエステルポリオールなどのポリウレタン原料の組成を特定なものとすることで、前記した各種性能を保持したまま繊維の均一性が向上することが開示されている。しかしこれらのポリウレタン弾性繊維では、耐熱性や耐熱水性はある程度改善されているが、これらの性能をより一層改善することが望まれている。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 0】

そして、本発明の熱可塑性ポリウレタンを構成するポリエステルポリオール (A - 1) の数平均分子量は、1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 の範囲内である。ポリエステルポリオール (A - 1) の数平均分子量が 1 0 0 0 未満であると、得られる熱可塑性ポリウレタンひいてはポリウレタン弾性繊維の耐熱性、耐熱水性が低下し、一方、数平均分子量が 5 0 0 0 を越えるとポリウレタン弾性繊維を製造する際の紡糸安定性が悪化し、得られるポリウレタン弾性繊維は均質性に欠けたものとなる。ポリエステルポリオールの数平均分子量は、1 5 0 0 ~ 3 5 0 0 の範囲内が好ましい。なお、本明細書でいうポリエステルポリオール (A -

1) および後記するポリエーテルポリオール (A - 2) の数平均分子量は、いずれも J I S K - 1 5 5 7 に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 9】

ポリエステルポリオール (A - 1) の製造に好ましく用いられる上記した分岐鎖状ジカルボン酸としては、分岐状飽和脂肪族炭化水素鎖または分岐状不飽和脂肪族炭化水素鎖を有し、その炭化水素鎖の両端にカルボキシル基がそれぞれ結合している炭素数 5 ~ 1 4 の分岐鎖状ジカルボン酸、またはそのエステル形成誘導体が好ましく用いられる。そのような分岐鎖状ジカルボン酸の好ましい例としては、2 - メチルコハク酸、3 - メチルグルタル酸、2 - メチルアジピン酸、3 - メチルアジピン酸、2 - メチルオクタン二酸、3, 7 - ジメチルセバシン酸、3, 8 - ジメチルセバシン酸、またはそれらのエステル形成誘導体などを挙げることができ、これらの分岐鎖状ジカルボン酸は単独で使用しても、または 2 種以上を併用してもよい。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 2】

また、ポリエステルポリオール (A - 1) の製造に当たっては、上記した分岐鎖状 1 級ジオールとともに、直鎖状ジオールおよび環状ジオールからなるジオールを必要に応じて使用してもよく、そのような他のジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、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 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオールなどの直鎖状ジオール；1, 4 - シクロヘキサジメタノールなどの脂環式ジオールなどを挙げることができ、これらの他のジオールは、単独で使用しても 2 種以上を併用してもよい。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 7】

ポリエステルポリオール (A - 1) を製造する際の重縮合反応は、触媒の存在下に行うことができ、その場合の触媒としては、チタン系触媒、スズ系触媒が好ましく用いられる。チタン系触媒の例としては、チタン酸、テトラアルコキシチタン化合物、チタンアシレート化合物、チタンキレート化合物などを挙げることができ、より具体的には、テトライソプロピルチタネート、テトラ - n - ブチルチタネート、テトラ - 2 - エチルヘキシルチタネート、テトラステアリルチタネートなどのテトラアルコキシチタン化合物、ポリヒドロキシチタンステアレート、ポリイソプロポキシチタンステアレートなどのチタンアシレート化合物、チタンアセチルアセトネート、トリエタノールアミンチタネート、チタンアンモニウムラクテート、チタンエチルラクテートなどのチタンキレート化合物などを挙げることができる。スズ触媒の例としては、ジアルキルスズジアセテート、ジアルキルスズジラウレート、ジアルキルスズビスメルカプトカルボン酸エステル塩などを挙げることができ、より具体的にはジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチル

スズビス（３－メルカプトプロピオン酸エトキシブチルエステル）塩などを挙げることができる。

【手続補正６】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００３５

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００３５】

本発明における熱可塑性ポリウレタンの製造に用いられる鎖伸長剤（Ｃ）としては特に制限はなく、通常の熱可塑性ポリウレタンの製造に従来から使用されている鎖伸長剤のいずれを使用してもよく、イソシアネート基と反応し得る活性水素原子を分子中に２個以上有する分子量３００以下の低分子化合物を用いるのが好ましい。そのような低分子化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサジオール、１，４－ビス（－ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、１，４－シクロヘキサジメタノール、ビス（－ヒドロキシエチル）テレフタレート、キシリレングリコールなどのジオール類；ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、イソホロンジアミン、ピペラジンおよびその誘導体、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなどのジアミン類；アミノエチルアルコール、アミノプロピルアルコールなどのアミノアルコール類などが挙げられる。これらの鎖伸長剤は単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、炭素数２～１０の脂肪族ジオールを用いるのが好ましく、１，４－ブタンジオールを用いると耐熱性、耐熱水性に優れた熱可塑性ポリウレタンひいてはポリウレタン弾性繊維を得ることができるのでより好ましい。

【手続補正７】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００３６

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００３６】

本発明における熱可塑性ポリウレタンの製造法は、特に制限されず、上記のポリエステルポリオール（Ａ－１）、ポリエーテルポリオール（Ａ－２）、有機ジイソシアネート（Ｂ）、鎖伸長剤（Ｃ）および必要に応じて他の成分を使用して、従来から用いられている方法のいずれもが使用できる。そのような方法としては、例えば熔融重合、溶液重合などの公知のウレタン化反応技術を利用した、プレポリマー法、ワンショット法などの方法を挙げることができる。中でも、実質的に溶媒の存在しない条件下で熔融重合を行って熱可塑性ポリウレタンを製造する方法が、重合を簡単にかつ円滑に行うことができる点から好ましく、特にその熔融重合を多軸スクリュウ型押出機を用いる連続熔融重合法によって行うと、生産性も高くなり好ましい。また、本発明における熱可塑性ポリウレタンの製造に当たっては、スズ系ウレタン化触媒を用いてポリウレタン形成反応を行うことができ、特に、熱可塑性ポリウレタン原料の合計重量に基づいてスズ系ウレタン化触媒をスズ原子に換算して０．５～１０ｐｐｍの割合で用いてポリウレタンを製造すると分子量の高い熱可塑性ポリウレタンを製造することができ、そしてそのような熱可塑性ポリウレタンを用いてポリウレタン弾性繊維を製造すると、紡糸巻き取り性が良好になり、かつ繊維同士の膠着が少なくなる。さらに、そのような高分子量の熱可塑性ポリウレタンを用いて繊維を製造することによって、耐熱性などの諸性能に優れるポリウレタン弾性繊維を得ることができる。その際のスズ系ウレタン化触媒としては、例えばジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズビス（３－メルカプトプロピオン酸エトキシブチルエステル）塩などを挙げることができる。

【手続補正８】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 3

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 4 3 】

〔 ポリオールの数平均分子量 〕

J I S K 1 5 5 7 に準拠して測定した水酸基価に基づいてポリオールの数平均分子量を算出した。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 4 9 】

〔 ポリウレタン弾性繊維の耐熱性 〕

ポリウレタン弾性繊維からなる試料を木枠を使用して 2 0 0 % 伸長した状態で固定し、熱風乾燥機を用いて 1 4 0 で 1 分間熱処理することにより、処理前の糸長さを基準として 3 0 0 % 伸長時の強度保持率を下式により求めることで耐熱性の指標とした。

$$3 0 0 \% \text{伸長時の強度保持率}(\%) = (M / M_0) \times 1 0 0$$

(式中、M は処理後の 3 0 0 % モジュラス、M₀ は処理前の 3 0 0 % モジュラスを表す。)

【手続補正 1 0】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 5 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 5 7 】

B D : 1 , 4 - ブタンジオール

M P D : 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール

T M P : トリメチロールプロパン

A D : アジピン酸

S b : セバシン酸

M D I : 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート

P T M G : ポリテトラメチレングリコール

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 6 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 6 5 】

【表 3】

比較例	ポリエステル ポリオール (モル)	ポリエーテル ポリオール (モル)	水酸基平均 官能基数	有機 ジイソシアネート (モル)	鎖伸長剤 (モル)	b/(a+c)	紡糸 安定性	対数粘度 [dl/g]	耐熱性 [%]	耐熱水性 [%]	弾性 回復率 [%]	伸度 [%]	糸の 均質性
1	D (0.5)	X (0.5)	2.05	MDI 7.40	BD 6.2	1.03	△	不溶	61	55	95	500	△
2	B (0.5)	X (0.5)	2.05	MDI 3.21	BD 2.2	0.99	○	1.15	27	30	93	490	○
3	B (0.5)	X (0.5)	2.05	MDI 3.69	BD 2.2	1.14	X	不溶	40	46	88	350	X
4	H (0.5)	X (0.5)	2.00	MDI 3.34	BD 2.2	1.03	○	1.25	31	30	85	420	○
5	I (0.5)	X (0.5)	2.05	MDI 3.34	BD 2.2	1.03	○	不溶	60	56	82	410	○
6	F (0.8)	X (0.2)	2.16	MDI 3.34	BD 2.2	1.03	X	不溶	60	50	86	450	X
7	E (0.5)	X (0.5)	2.00	MDI 3.34	BD 2.2	1.03	○	1.25	33	45	95	450	○
8	B (0.5)	Z (0.5)	2.05	MDI 3.34	BD 2.2	1.03	X	不溶	61	57	85	300	X
9	B (1.0)	- (0.0)	2.10	MDI 2.12	BD 1.1	1.03	○	不溶	40	47	94	480	○

X:三菱化学(株)製PTMG1500(数平均分子量が15000のPTMG)

Y:三菱化学(株)製PTMG2000(数平均分子量が20000のPTMG)

Z:三菱化学(株)製PTMG3000(数平均分子量が30000のPTMG)