

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 19 年 4 月 26 日 (2007.4.26)

【公表番号】特表 2006-525410 (P2006-525410A)

【公表日】平成 18 年 11 月 9 日 (2006.11.9)

【年通号数】公開・登録公報 2006-044

【出願番号】特願 2006-509189 (P2006-509189)

【国際特許分類】

C 0 8 G 18/50 (2006.01)

D 0 1 F 6/70 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 18/50 Z A B Z

D 0 1 F 6/70 A

【手続補正書】

【提出日】平成 19 年 3 月 2 日 (2007.3.2)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の (a) および (b) の工程を含むポリウレタンウレアを製造する方法であって：
工程 (a) が、ポリエーテルグリコールおよびポリエステルグリコールよりなる群から選択される少なくとも 1 種の高分子グリコールを、少なくとも約 78 モルパーセントの 4, 4' - MDI および少なくとも約 5 モルパーセントの 2, 4' - MDI を含むジイソシアネート混合物と接触させる工程であって、ジイソシアネートの全モル数に対する前記少なくとも 1 種のグリコールのモル比が約 1 : 1.5 ~ 約 1 : 2 である工程であり；

工程 (b) が、工程 (a) の生成物を、以下の (1)、(2) および (3) を含む組成物と接触させてポリマーを形成させる工程であって、

(1) が、N, N - ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N, N - ジメチルピロリジノン、およびそれらの混合物よりなる群から選択される溶媒であり；

(2) が、エチレンジアミンおよび、任意選択的に第 2 の連鎖延長剤 (chain extender) を含む少なくとも 1 種の連鎖延長剤混合物であって、エチレンジアミンが連鎖延長剤の全モル数の少なくとも約 90 モルパーセントである連鎖延長剤混合物であり；

(3) が、少なくとも 1 種の連鎖停止剤であり；

ここで、前記ポリマーの紡糸前 IV (pre-spun IV) が約 0.65 ~ 約 0.90 dl / g であり、第一級アミンの含量が約 25 ~ 約 55 meq / Kg であることを特徴とする方法。

【請求項 2】

以下の (a)、(b) 及び (c) の反応によって形成されるポリウレタンウレアポリマーであって：

(a) が、ポリエーテルグリコールおよびポリエステルグリコールよりなる群から選択される少なくとも 1 種の高分子グリコールであり；

(b) が、少なくとも約 78 モルパーセントの 4, 4' - MDI および少なくとも約 5 モルパーセントの 2, 4' - MDI を含むジイソシアネート混合物であって、ジイソシ

アネートの全モル数に対する前記少なくとも１種のグリコールのモル比が、約 1 : 1.5 ~ 約 1 : 2 であるジイソシアネート混合物であり；

(c) が、以下の (1) 及び (2) を含む組成物であって、

(1) が、エチレンジアミンおよび、任意選択的に第 2 の連鎖延長剤を含む少なくとも 1 種の連鎖延長剤混合物であって、エチレンジアミンが連鎖延長剤の全モル数の少なくとも約 90 モルパーセントである連鎖延長剤混合物であり；

(2) が、少なくとも 1 種の連鎖停止剤を含む組成物であり；

ここで、得られるポリウレタンウレアポリマーが、約 0.65 ~ 約 0.90 dl / g の紡糸前 IV と、約 25 ~ 約 55 meq / Kg の第一級アミン含量を有することを特徴とする、ポリウレタンウレアポリマー。

【請求項 3】

以下の (a) 及び (b) の工程を含むスパンデックス繊維を製造する方法であって：

工程 (a) が、以下の (1) 及び (2) を含むポリマー溶液を調製する工程であり：

(1) が、N, N - ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N, N - ジメチルピロリジノン、およびそれらの混合物よりなる群から選択される溶媒であり；

(2) が、ポリウレタンウレアであって、前記ポリマー溶液中の前記ポリウレタンウレアの固形分含量が 38 重量パーセントより高く、かつ 50 重量パーセントより低いポリウレタンウレアであり；

工程 (b) が、前記ポリマー溶液を乾式紡糸してスパンデックス繊維を形成させる工程であって、前記スパンデックス繊維が 40 デニールの場合に：IV が 1.1 dl / g より大；靱性 (tenacity) が少なくとも 40 g；負荷力 (load power) が 7 g 未満；無負荷力 (unloaded power) が少なくとも 0.9 g；そして CDV が 15 未満である；という性質を有することを特徴とする方法。

【請求項 4】

以下の (a)、(b) 及び (c) の反応によって形成されるポリウレタンウレアポリマーから調製されるスパンデックスであって：

(a) が、ポリエーテルグリコールおよびポリエステルグリコールよりなる群から選択される少なくとも 1 種の高分子グリコールであり；

(b) が、少なくとも約 78 モルパーセントの 4, 4' - MDI および少なくとも約 5 モルパーセントの 2, 4' - MDI を含むジイソシアネート混合物であって、

ジイソシアネートの全モル数に対する前記少なくとも 1 種のグリコールのモル比が、約 1 : 1.5 ~ 約 1 : 2 であり；

(c) が、以下の (3) および (4) を含む組成物であって：

(3) が、エチレンジアミンおよび、任意選択的に第 2 の連鎖延長剤を含む少なくとも 1 種の連鎖延長剤混合物であって、エチレンジアミンが連鎖延長剤の全モル数の少なくとも約 90 モルパーセントであり；

(4) が、少なくとも 1 種の連鎖停止剤であり；

ここで、前記スパンデックスを製造するために使用される、前記ポリウレタンウレアポリマーが、約 0.65 ~ 約 0.90 dl / g の紡糸前 IV を有し、かつ、約 25 ~ 約 55 meq / Kg の第一級アミン含量を有することを特徴とするスパンデックス。

【請求項 5】

以下の (a) および (b) を含む工程によって調製されるスパンデックスであって：

(a) が、以下の (1) および (2) を含むポリマー溶液を調製する工程であり：

(1) が、N, N - ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N, N - ジメチルピロリジノン、およびそれらの混合物よりなる群から選択される溶媒であり；

(2) が、ポリウレタンウレアであって、前記ポリマー溶液中の前記ポリウレタンウレアの固形分含量が 38 重量パーセントより高く、かつ 50 重量パーセントより低いポリウレタンウレアであり；

(b) が、前記ポリマー溶液を乾式紡糸する工程であり；

ここで、製造された前記スパンデックスが 40 デニールの場合に：IV が 1.1 dl/g より大；靱性が少なくとも 40 g；負荷力が 7 g 未満；無負荷力が少なくとも 0.9 g；そして CDV が 15 未満である；という性質を有することを特徴とするスパンデックス。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

実施例に用いたジイソシアネート混合物は、アイソネート (ISONATE, 登録商標) MDR (ダウ・ケミカル・カンパニー (Dow Chemical Co.) 製) とモンジュール (MONDUR, 登録商標) ML (バイエル・AG (Bayer AG) 製) とを、適当な比率で混合することにより調製し、所望の 2, 4'-MDI レベルを得た。アイソネート (ISONATE, 登録商標) MDR は、少量の 2, 4'-MDI (約 1.9%) を含む 4, 4'-MDI である。モンジュール (MONDUR, 登録商標) ML は、4, 4'-MDI (約 53.2%)、2, 4'-MDI (約 44.9%) および 2, 2'-MDI (約 2.2%) の混合物である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0064】

実施例 9 ではさらに、従来技術システムを使用した場合よりは、本発明を使用することにより、より高い巻取り速度、従ってより高い生産性でスパンデックスを調製することが可能であることが示されている。本発明 (実施例 9) を使用して 807 ypm で調製したスパンデックスは市場で受け入れられるが、それに対して、672 ypm で調製した従来技術の実施例 7 のスパンデックスでは、市場で受け入れられる性質が得られなかった (CDV > 15) という点に注目されたい。実施例 7 の従来技術プロセスは、受け入れられるレベルのスパンデックスの性質を得るためには、さらに低い速度で紡糸しなければならないであろう。

以下に本明細書に開示される発明を列記する。

1. 以下の (a) および (b) の工程を含むポリウレタンウレアを製造する方法であって：

工程 (a) が、ポリエーテルグリコールおよびポリエステルグリコールよりなる群から選択される少なくとも 1 種の高分子グリコールを、少なくとも約 78 モルパーセントの 4, 4'-MDI および少なくとも約 5 モルパーセントの 2, 4'-MDI を含むジイソシアネート混合物と接触させる工程であって、ジイソシアネートの全モル数に対する前記少なくとも 1 種のグリコールのモル比が約 1:1.5 ~ 約 1:2 である工程であり；

工程 (b) が、工程 (a) の生成物を、以下の (1)、(2) および (3) を含む組成物と接触させてポリマーを形成させる工程であって、

(1) が、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルピロリジノン、およびそれらの混合物よりなる群から選択される溶媒であり；

(2) が、エチレンジアミンおよび、任意選択的に第 2 の連鎖延長剤 (chain extender) を含む少なくとも 1 種の連鎖延長剤混合物であって、エチレンジアミンが連鎖延長剤の全モル数の少なくとも約 90 モルパーセントである連鎖延長剤混合物であり；

(3) が、少なくとも 1 種の連鎖停止剤であり；

ここで、前記ポリマーの紡糸前 IV (pre-spun IV) が約 0.65 ~ 約 0.90 dl / g であり、第一級アミンの含量が約 25 ~ 約 55 meq / Kg であることを特徴とする方法。

2. (i) 前記高分子グリコールが、約 1600 ~ 約 2500 の数平均分子量を有するポリエーテルグリコールであり；(ii) ジイソシアネートの全モル数に対する前記少なくとも 1 種のグリコールのモル比が、約 1 : 1.6 ~ 約 1 : 1.8 であり；(iii) 前記ジイソシアネート混合物が、約 80 ~ 約 95 モルパーセントの 4, 4' - MDI を含み、さらに約 7 ~ 約 20 モルパーセントの 2, 4' - MDI を含み；並びに(iv) 少なくとも 1 種の連鎖停止剤が第二級アミンであることを特徴とする前記 1. に記載の方法。

3. (i) 前記ポリエーテルグリコールが、約 1800 ~ 約 2000 の数平均分子量を有し、ポリエチレンエーテルグリコール、ポリトリメチレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレン - co - 2 - メチル - テトラメチレンエーテル) グリコール、ポリテトラメチレン - co - テトラエチレンエーテルグリコール、およびそれらの混合物よりなる群から選択され；(ii) 少なくとも 1 種の第 2 の連鎖延長剤が存在して、それが 2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジアミンおよび 1, 2 - プロパンジアミンから選択され；並びに(iii) 少なくとも 1 種の連鎖停止剤が、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ピペリジン、およびジブチルアミンよりなる群から選択されることを特徴とする前記 2. に記載の方法。

4. (i) 前記ポリエーテルグリコールが、約 1800 の数平均分子量を有するポリテトラメチレンエーテルグリコールであり；(ii) 前記ジイソシアネート混合物が、約 83 ~ 約 91 モルパーセントの 4, 4' - MDI を含み、さらに約 9 ~ 約 17 モルパーセントの 2, 4' - MDI を含み、さらに 1 モルパーセント未満の 2, 2' - MDI を含み；(iii) 前記少なくとも 1 種の連鎖停止剤がジエチルアミンであり；並びに(iv) 前記溶媒が N, N - ジメチルアセトアミドであることを特徴とする前記 3. に記載の方法。

5. (i) 前記紡糸前 IV が約 0.70 ~ 約 0.80 dl / g であり；かつ(ii) 前記第一級アミン含量が約 35 ~ 約 45 meq / Kg であることを特徴とする前記 1. に記載の方法。

6. (i) 前記紡糸前 IV が約 0.75 であり；かつ(ii) 前記第一級アミン含量が約 40 meq / Kg であることを特徴とする前記 5. に記載の方法。

7. 以下の (a)、(b) 及び (c) の反応によって形成されるポリウレタンウレアポリマーであって；

(a) が、ポリエーテルグリコールおよびポリエステルグリコールよりなる群から選択される少なくとも 1 種の高分子グリコールであり；

(b) が、少なくとも約 78 モルパーセントの 4, 4' - MDI および少なくとも約 5 モルパーセントの 2, 4' - MDI を含むジイソシアネート混合物であって、ジイソシアネートの全モル数に対する前記少なくとも 1 種のグリコールのモル比が、約 1 : 1.5 ~ 約 1 : 2 であるジイソシアネート混合物であり；

(c) が、以下の (1) 及び (2) を含む組成物であって、

(1) が、エチレンジアミンおよび、任意選択的に第 2 の連鎖延長剤を含む少なくとも 1 種の連鎖延長剤混合物であって、エチレンジアミンが連鎖延長剤の全モル数の少なくとも約 90 モルパーセントである連鎖延長剤混合物であり；

(2) が、少なくとも 1 種の連鎖停止剤を含む組成物であり；

ここで、得られるポリウレタンウレアポリマーが、約 0.65 ~ 約 0.90 dl / g の紡糸前 IV と、約 25 ~ 約 55 meq / Kg の第一級アミン含量を有することを特徴とする、ポリウレタンウレアポリマー。

8. (i) 前記高分子グリコールが、約 1600 ~ 約 2500 の数平均分子量を有するポリエーテルグリコールであり；(ii) ジイソシアネートの全モル数に対する前記少なくとも 1 種のグリコールのモル比が、約 1 : 1.6 ~ 約 1 : 1.8 であり；(iii)

前記ジイソシアネート混合物が、約 80 ~ 約 95 モルパーセントの 4, 4' - MDI を含み、さらに約 7 ~ 約 20 モルパーセントの 2, 4' - MDI を含み；並びに (i v) 少なくとも 1 種の連鎖停止剤が第二級アミンであることを特徴とする前記 7. に記載のポリウレタンウレアポリマー。

9. (i) 前記ポリエーテルグリコールが約 1800 ~ 約 2000 の数平均分子量を有し、ポリエチレンエーテルグリコール、ポリトリメチレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレン - co - 2 - メチル - テトラメチレンエーテル) グリコール、ポリテトラメチレン - co - テトラエチレンエーテルグリコール、およびそれらの混合物、よりなる群から選択され；(ii) 少なくとも 1 種の第 2 の連鎖延長剤が存在して、それが 2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジアミンおよび 1, 2 - プロパンジアミンから選択され；並びに (iii) 少なくとも 1 種の連鎖停止剤が、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ピペリジン、およびジブチルアミンよりなる群から選択されることを特徴とする前記 8. に記載のポリウレタンウレアポリマー。

10. (i) 前記ポリエーテルグリコールが、約 1800 の数平均分子量を有するポリテトラメチレンエーテルグリコールであり；(ii) 前記ジイソシアネート混合物が、約 83 ~ 約 91 モルパーセントの 4, 4' - MDI を含み、さらに約 9 ~ 約 17 モルパーセントの 2, 4' - MDI を含み、さらに 1 モルパーセント未満の 2, 2' - MDI を含み；並びに (iii) 前記少なくとも 1 種の連鎖停止剤がジエチルアミンであることを特徴とする前記 9. に記載のポリウレタンウレアポリマー。

11. (i) 前記紡糸前 IV が約 0.70 ~ 約 0.80 dl / g であり；かつ (ii) 前記第一級アミン含量が約 35 ~ 約 45 meq / Kg であることを特徴とする前記 7. に記載のポリウレタンウレアポリマー。

12. (i) 前記紡糸前 IV が約 0.75 であり；かつ (ii) 前記第一級アミン含量が約 40 meq / Kg であることを特徴とする前記 11. に記載のポリウレタンウレアポリマー。

13. 以下の (a) 及び (b) の工程を含むスパンデックス繊維を製造する方法であって：

工程 (a) が、以下の (1) 及び (2) を含むポリマー溶液を調製する工程であり：

(1) が、N, N - ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N, N - ジメチルピロリジノン、およびそれらの混合物よりなる群から選択される溶媒であり；

(2) が、ポリウレタンウレアであって、前記ポリマー溶液中の前記ポリウレタンウレアの固形分含量が 38 重量パーセントより高く、かつ 50 重量パーセントより低いポリウレタンウレアであり；

工程 (b) が、前記ポリマー溶液を乾式紡糸してスパンデックス繊維を形成させる工程であって、前記スパンデックス繊維が 40 デニールの場合に：IV が 1.1 dl / g より大；靱性 (tenacity) が少なくとも 40 g；負荷力 (load power) が 7 g 未満；無負荷力 (unload power) が少なくとも 0.9 g；そして CDV が 15 未満である；という性質を有することを特徴とする方法。

14. 前記固形分含量が約 40 ~ 約 48 重量パーセントであることを特徴とする前記 13. に記載の方法。

15. 前記固形分含量が約 45 重量パーセントであることを特徴とする前記 14. に記載の方法。

16. 前記溶媒が N, N - ジメチルアセトアミドであることを特徴とする前記 15. に記載の方法。

17. 以下の (a)、(b) 及び (c) の反応によって形成されるポリウレタンウレアポリマーから調製されるスパンデックスであって：

(a) が、ポリエーテルグリコールおよびポリエステルグリコールよりなる群から選択される少なくとも 1 種の高分子グリコールであり；

(b) が、少なくとも約 78 モルパーセントの 4, 4' - MDI および少なくとも約 5

モルパーセントの 2, 4'-MDI を含むジイソシアネート混合物であって、

ジイソシアネートの全モル数に対する前記少なくとも 1 種のグリコールのモル比が、約 1 : 1.5 ~ 約 1 : 2 であり；

(c) が、以下の (3) および (4) を含む組成物であって：

(3) が、エチレンジアミンおよび、任意選択的に第 2 の連鎖延長剤を含む少なくとも 1 種の連鎖延長剤混合物であって、エチレンジアミンが連鎖延長剤の全モル数の少なくとも約 90 モルパーセントであり；

(4) が、少なくとも 1 種の連鎖停止剤であり；

ここで、前記スパンデックスを製造するために使用される、前記ポリウレタンウレアポリマーが、約 0.65 ~ 約 0.90 dl / g の紡糸前 IV を有し、かつ、約 25 ~ 約 55 meq / Kg の第一級アミン含量を有することを特徴とするスパンデックス。

18. (i) 前記高分子グリコールが、約 1600 ~ 約 2500 の数平均分子量を有するポリエーテルグリコールであり；(ii) ジイソシアネートの全モル数に対する前記少なくとも 1 種のグリコールのモル比が、約 1 : 1.6 ~ 約 1 : 1.8 であり；(iii) 前記ジイソシアネート混合物が、約 80 ~ 約 95 モルパーセントの 4, 4'-MDI を含み、さらに約 7 ~ 約 20 モルパーセントの 2, 4'-MDI を含み；並びに (iv) 少なくとも 1 種の連鎖停止剤が第二級アミンであることを特徴とする前記 17. に記載のスパンデックス。

19. (i) 前記ポリエーテルグリコールが約 1800 ~ 約 2000 の数平均分子量を有し、ポリエチレンエーテルグリコール、ポリトリメチレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレン - co - 2 - メチル - テトラメチレンエーテル) グリコール、ポリテトラメチレン - co - テトラエチレンエーテルグリコール、およびそれらの混合物よりなる群から選択され；(ii) 少なくとも 1 種の第 2 の連鎖延長剤が存在して、それが 2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジアミンおよび 1, 2 - プロパンジアミンから選択され；並びに (iii) 少なくとも 1 種の連鎖停止剤が、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ピペリジン、およびジブチルアミンよりなる群から選択されることを特徴とする前記 18. に記載のスパンデックス。

20. (i) 前記ポリエーテルグリコールが、約 1800 の数平均分子量を有するポリテトラメチレンエーテルグリコールであり；(ii) 前記ジイソシアネート混合物が、約 83 ~ 約 91 モルパーセントの 4, 4'-MDI を含み、さらに約 9 ~ 約 17 モルパーセントの 2, 4'-MDI を含み、さらに 1 モルパーセント未満の 2, 2'-MDI を含み；並びに (iii) 前記少なくとも 1 種の連鎖停止剤がジエチルアミンであることを特徴とする前記 19. に記載のスパンデックス。

21. (i) 前記紡糸前 IV が約 0.70 ~ 約 0.80 dl / g であり；かつ (ii) 前記第一級アミン含量が約 35 ~ 約 45 meq / Kg であることを特徴とする前記 17. に記載のスパンデックス。

22. (i) 前記紡糸前 IV が約 0.75 であり；かつ (ii) 前記第一級アミン含量が約 40 meq / Kg であることを特徴とする前記 21. に記載のスパンデックス。

23. 以下の (a) および (b) を含む工程によって調製されるスパンデックスであって：

(a) が、以下の (1) および (2) を含むポリマー溶液を調製する工程であり：

(1) が、N, N - ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N, N - ジメチルピロリジノン、およびそれらの混合物よりなる群から選択される溶媒であり；

(2) が、ポリウレタンウレアであって、前記ポリマー溶液中の前記ポリウレタンウレアの固形分含量が 38 重量パーセントより高く、かつ 50 重量パーセントより低いポリウレタンウレアであり；

(b) が、前記ポリマー溶液を乾式紡糸する工程であり；

ここで、製造された前記スパンデックスが 40 デニールの場合に：IV が 1.1 dl / g より大；靱性が少なくとも 40 g；負荷力が 7 g 未満；無負荷力が少なくとも 0.9 g

；そしてC D V が 1 5 未満である；という性質を有することを特徴とするスパンデックス
。

2 4 . 前記固形分含量が約 4 0 ~ 約 4 8 重量パーセントであることを特徴とする前記
2 3 . に記載のスパンデックス。

2 5 . 前記固形分含量が約 4 5 重量パーセントであることを特徴とする前記 2 4 . に
記載のスパンデックス。

2 6 . 前記溶媒が N , N - ジメチルアセトアミドであることを特徴とする前記 2 5 .
に記載のスパンデックス。