

【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-ジメチルビロリジノン、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(pree-spun IV)が約0.65~約0.90d1/gであり、第一級アミンの含量が約25~約55meq/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 d l / g の紡糸前 I V と、約 25 ~ 約 55 m e q / K g 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： I V が 1 . 1 d l / g より大； 韧性(t e n a c i t y)が少なくとも 40 g ； 負荷力(l o a d p o w e r)が 7 g 未満； 無負荷力(u n l o a d p o w e r)が少なくとも 0 . 9 g ； そして C D V 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 ' - M D I および少なくとも約 5 モルパーセントの 2 , 4 ' - M D I 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 d l / g の紡糸前 I V を有し、かつ、約 25 ~ 約 55 m e q / K g 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 d1/g より大；韌性が少なくとも 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 で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つた (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つて：

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つて、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つて、

(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つて、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(p r e - s p u n I V)が約0.65～約0.90d1/gであり、第一級アミンの含量が約25～約55meq/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-*c*o-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-*c*o-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0.80d1/gであり；かつ(ii) 前記第一級アミン含量が約35～約45meq/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40meq/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0.90d1/gの紡糸前IVと、約25～約55meq/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(iii)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-c₀-2-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-c₀-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0.80d_{l/g}であり；かつ(ii) 前記第一級アミン含量が約35～約45m_{eq}/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40m_{eq}/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1.1d_{l/g}より大；韌性(tenacity)が少なくとも40g；負荷力(load power)が7g未満；無負荷力(unload power)が少なくとも0.9g；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 ' - M D I 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 d l / g の紡糸前 I V を有し、かつ、約 25 ~ 約 55 m e q / K g 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 2 , 4 ' - M D I を含み、さらに約 7 ~ 約 20 モルパーセントの 2 , 4 ' - M D I 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 2 , 4 ' - M D I を含み、さらに約 9 ~ 約 17 モルパーセントの 2 , 4 ' - M D I を含み、さらに 1 モルパーセント未満の 2 , 2 ' - M D I 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 I V が約 0 . 70 ~ 約 0 . 80 d l / g であり；かつ(ii) 前記第一級アミン含量が約 35 ~ 約 45 m e q / K g 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 I V が約 0 . 75 であり；かつ(ii) 前記第一級アミン含量が約 40 m e q / K g 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つて：

(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： I V が 1 . 1 d l / g より大；韌性が少なくとも 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。