

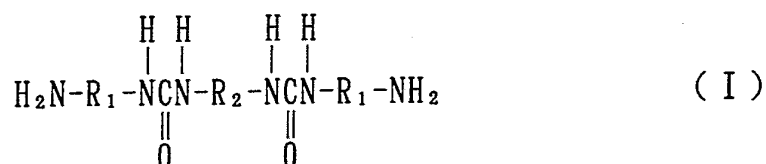


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C07C 275/14, 275/24, 275/26 C07C 275/40, C08G 18/32 C08G 18/65		A1	(11) 国際公開番号 WO 92/18468
		(43) 国際公開日 1992年10月29日 (29. 10. 1992)	
(21) 国際出願番号 (22) 国際出願日 PCT/JP92/00458 1992年4月10日 (10. 04. 92)			
(30) 優先権データ 特願平3/106496 1991年4月12日 (12. 04. 91) JP			
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP)			
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 吉里明彦 (YOSIZATO, Akihiko) [JP/JP] 〒524 滋賀県守山市二町町30-61 Shiga, (JP) 古別府聡 (FURUBEPPU, Satoshi) [JP/JP] 〒524 滋賀県守山市今宿町260 旭化成薬水寮 Shiga, (JP)			
(74) 代理人 弁理士 青木 朗, 外 (AOKI, Akira et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)			
(81) 指定国 CA, DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), KR, NL (欧州特許), US.			
添付公開書類		国際調査報告書	
(54) Title : DIAMINOUREA COMPOUND AND PRODUCTION THEREOF, AND HIGHLY HEAT-RESISTANT POLY-URETHANE-UREA AND PRODUCTION THEREOF			
(54) 発明の名称 ジアミノウレア化合物及びその製法並びに高耐熱性ポリウレタンウレア及びその製法			
$\begin{array}{ccccccc} & & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} \\ & & & & & & \\ \text{H}_2\text{N}-\text{R}_1 & -\text{NCN}- & \text{R}_2 & -\text{NCN}- & \text{R}_1 & -\text{NH}_2 \\ & & & & & & \\ & & \text{O} & & \text{O} & & \end{array}$ (I)			
(57) Abstract			
A diaminourea compound represented by general formula (I) and a highly heat-resistant polyurethane-urea derived therefrom, wherein R ₁ and R ₂ represent each independently C ₂ to C ₈ linear or branched alkylene, C ₆ to C ₁₅ cycloalkylene, phenylene optionally substituted by C ₁ to C ₄ alkyl or C ₁ to C ₄ mono- or dialkylene, or methanediiphenylene.			

ジアミノウレア化合物及びその製法並びに
高耐熱性ポリウレタンウレア及びその製法

1. 式 (I) :



(式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、炭素原子数 2 ～ 8 の直鎖状または分岐状アルキレン基、炭素原子数 6 ～ 15 の脂環状アルキレン基、フェニレン基、炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル置換フェニレン基、炭素原子数 1 ～ 4 のモノまたはジアルキレン置換フェニレン基またはメタンジフェニレン基を示す)

で表されるジアミノウレア化合物及びその製法並びにこのジアミノウレア化合物から誘導される高耐熱性ポリウレタンウレア。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハンプレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
AU	オーストラリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
BB	バルバドス	GA	ガボン	MW	マラウイ
BE	ベルギー	GN	ギニア	NL	オランダ
BF	ブルキナ・ファソ	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	RO	ルーマニア
BR	ブラジル	IE	アイルランド	RU	ロシア連邦
CA	カナダ	IT	イタリア	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SN	セネガル
CH	スイス	KR	大韓民国	SU	ソウリエト連邦
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	TD	チャード
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TG	トーゴ
CS	チェコスロバキア	LU	ルクセンブルグ	UA	ウクライナ
DE	ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
ES	スペイン	ML	マリ		

明 細 書

ジアミノウレア化合物及びその製法並びに 高耐熱性ポリウレタンウレア及びその製法

技術分野

本発明は、高耐熱性ポリウレタンウレアの成形品（例えば弾性繊維及び、フィルム）の鎖伸長剤、及び高分子量化添加剤、又はエポキシ樹脂の硬化剤として有用な新規なジアミノウレア化合物とその製法に関し、更にその新規なジアミノウレア化合物を鎖伸長剤として用いた耐熱性に優れたポリウレタンウレア及びその製造方法並びに該ジアミノウレア化合物を高分子量化添加剤として用いた耐熱性に優れたポリウレタンウレアの製造法に関する。

背景技術

有機ジアミンは、ポリウレタンウレア製造時の鎖伸長剤、樹脂用中間原料、エポキシ樹脂製造時の硬化剤等に一般に使われているが、両末端に活性水素をもちかつウレア基を2個以上含む構造をもったジアミンの例は知られていない。本発明のジアミノウレア化合物は、文献未載の新規物質であり、その構造は、式（I）で表されるように分子中に2個のウレア基を持ち両末端がアミノ基である構造になっている。この化合物を合成しようとした場合、ジイソシアネート化合物の両末端にジアミン化合物の片末端のみを反応させ、ウレア基を形成させて、ジアミノウレア化合物を合成する方法が考え

られる。しかし、過剰なジアミン化合物の中にジイソシアネート化合物を少量ずつ滴下していく方法では、反応生成物の活性アミノ基が直ちに未反応イソシアネート基と反応して高分子量化してしまい、単量体として取り出すことは困難であった。そのため、これまでにその物理特性及びその有用性について知ることはなかった。

一般的なポリウレタンウレアの製法は、有機ジオールに過剰モルのジイソシアネートを反応させて両末端がイソシアネート基の中間重合体を合成し、そこに、鎖伸長剤として有機ジアミンを加え、高分子量化させる。中間重合体は、有機ジオールに過剰モルのジイソシアネート化合物を反応させるため有機ジオールがジイソシアネート化合物によって連結したもの（両末端イソシアネート基で、以後、プレポリマーと呼ぶ）と、未反応のジイソシアネート化合物から成る。そこへ、有機ジアミンを添加しアミノ基とイソシアネート基が反応することにより、ウレア基をもったハードセグメントを形成する。ポリマー中のハードセグメントはウレア基の分子間水素結合によりハードドメインを形成し、そこがポリマー全体の物理的架橋点となりポリウレタンウレアの耐熱性に大きな影響を与える。

その際、ハードセグメントの大きさは未反応のジイソシアネート化合物の存在により、分布を生じる。ハードセグメントの最小構成単位は、未反応のジイソシアネート化合物は関与せず、添加したジアミン化合物がプレポリマーと直接連結した場合に生ずる。その構造は、2分子のジイソシアネート

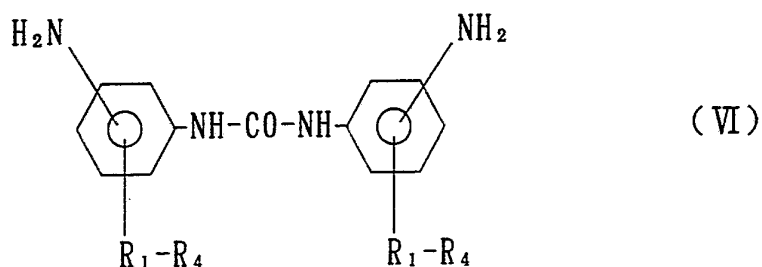
化合物を1分子のジアミン化合物が連結した構造をとる（ここの2分子のジイソシアネート化合物はプレポリマーの末端のジイソシアネート化合物である）。この時、この最小構成単位のハードセグメントは、その構造中にウレア基が2個存在する（以後、U2ハードと略す）。U2ハードに次いで大きい構成単位は、未反応のジイソシアネート化合物1分子を中間に介し2分子のジアミン化合物によりプレポリマーを連結したもので、3分子のジイソシアネート化合物を2分子のジアミン化合物が連結した構造をとる。この時、ウレア基はハードセグメント中に4個存在する（以後、U4ハードと略す）。同様に、順次分子量の高いハードセグメントが存在する（以後、U6ハード、U8ハード・・・と略す）。ポリウレタンウレアの従来の一般的な製造法においては、ハードセグメント全体のうち最小構成単位であるU2ハードが大きな割合をしめる。

ポリウレタンウレアの耐熱性を向上させるには、ハードセグメントの分子量を大きくすることにより、ハードセグメント中により多くのウレア基を導入し分子間の水素結合力を高める事が考えられる。すなわち、ウレア基を2個しかもたないために分子間水素結合力の弱いU2ハードの割合を少なくし、水素結合力の比較的強いU4ハード、U6ハード・・・の割合を多くする。具体的には、中間重合体にさらにジイソシアネート化合物を添加した後、イソシアネート基に対する当量のジアミン化合物で鎖伸長する。しかし、この場合、同時に、U6ハード、U8ハード・・・と比較的高分子量のハ

ードセグメントも形成される。この様な方法でハードセグメントを高分子量化すると、U 6 ハード、U 8 ハードが溶媒への溶解性が低いために、ハードセグメントがハードドメインを形成する際、ポリマー原液の経時的な粘度安定性が悪くなり、ひどい場合はゲル化してしまう傾向があった。そのため、この様な方法でのハードセグメントの分子量の制御には、限界があった。

この様に、ポリウレタンウレアの耐熱性能に大きな影響を及ぼすハードセグメントの分子量の制御に関しては、これまで分子量分布の制御は十分ではなく、平均分子量の制御がそのポリマー原液の粘度安定状態の限界範囲内でなされるのみであった。

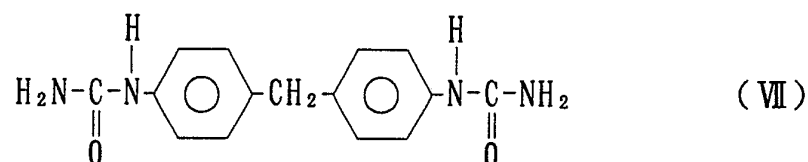
本発明のジアミノウレア化合物に類似したウレア基を含む化合物をポリウレタンウレア重合の鎖伸長剤に用いる例がある。すなわち、下記式 (VI)



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、水素または $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、そして式の中のアミノ基は尿素に対してメタ位および/またはパラ位にある) を用いた耐熱性ポリウレタン尿素エラストマーの製法が開示されている (特開平 1-110520 号公報参照)。しかしながら、

上記式（Ⅵ）で表されるジアミノジフェニール尿素化合物は、室温下での溶媒に対する溶解性が低いため、この化合物をポリマー製造時の鎖伸長剤として用いた場合、均一な重合反応は期待できない。また、上記ジアミノジフェニール尿素化合物の場合、その構造中にウレア基の数が1分子中に1個でありそのため耐熱性も未だ十分とは言えない。

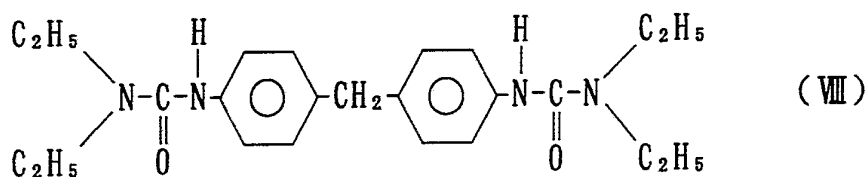
また、本発明の化合物と類似した化合物に下記式（Ⅶ）で表される化合物がある。



特開平 3 -27351号公報の中にメチレンジフェニレンジイソシアネートおよびポリメチレンポリフェニレンポリ（イソシアネート）製造時の中間体として示されているが、両末端がアミノ基ではなくウレア基となっているため反応性が低く、ポリウレタンウレアの鎖伸長剤、高分子量化添加剤、及びエポキシ樹脂の硬化剤等の使用に適さない。

また、耐熱性を向上させる別の方法として、ポリウレタンウレアを高分子量化する試みが、従来から行われて来た。しかし、単に、ポリマー製造（重合）時に高分子量化した高粘度原液を用いた場合、成形工程への送液時、配管での圧損が大きくなったり、紡糸曳糸性が低下し、紡筒内部での糸切れが多発したりする問題があった。そこで、これらの問題を改善する方法として、イソシアネート末端の中間重合体と活性水素を有する2官能性及び1官能性化合物の過剰量を重合反

応させたポリマー原液を紡糸する方法や、その糸をさらに熱
 で後処理することで高分子量化を図る方法が提案された（特
 公昭40-3717号公報、特公昭47-13789号公報、特開昭60-
 149623号公報、特開昭60-173117号公報参照）。しかしなが
 ら、これらの技術でも、特開平1-170648号公報第3頁に記
 載されている様に、ポリマー原液粘度が貯蔵タンク内や送液
 配管内で、経時的に上昇し、安定性に欠ける為、安定した生
 産が困難であった。そこで、低分子化合物、具体的な代表例
 として、例えば4,4'-ジフェニールメタンジイソシアネ
 ート1モルとジアルキルアミン2モルとの反応生成物である
 下記式（Ⅷ）で表されるN,N'-(メチレンジ-4,1-
 フェニレン)ビス(ジエチル)-ウレアをポリウレタンウレ
 アに添加混合し、熱処理し、高分子量化する試みが、記載さ
 れている（特開昭59-129257号公報、特開平1-170648号公
 報参照）。



しかしながら、この式（Ⅷ）で表される化合物を用いた公知技術で製造したポリウレタンウレア成形品は、

- (1) 弾性機能や耐熱性の改善効果が未だ充分でない。
- (2) 結節強力が低い。
- (3) 紡糸中、紡筒内部での糸切れが多い（紡糸原液の曳糸性が低い）。

などの不満足な点があった。

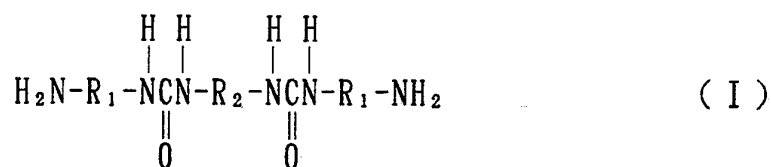
さらに、式（Ⅷ）で表される芳香族ジウレア化合物は、本発明の式（Ⅰ）と異なり、両末端基が、活性水素基を持たず、化学的な活性が低い。よってポリウレタンウレアの鎖伸長剤、高分子量化添加剤、及びエポキシ樹脂の硬化剤等の使用に適さない。

発明の開示

従って、本発明の目的は、高耐熱性ポリウレタンウレア用の鎖伸長剤、高分子量化添加剤として有用な両末端基に活性水素を有し2個のウレア基を含む新規なジアミノウレア化合物を提供することにある。

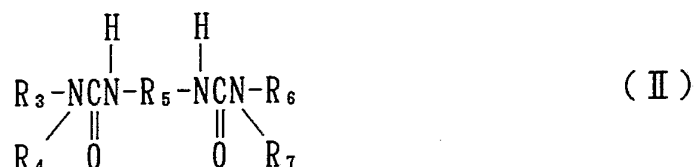
本発明の別の目的は前記ジアミノウレア化合物を高純度かつ高収率で製造し、そしてこれを用いて高耐熱性ポリウレタンウレアを製造することにある。

本発明に従えば、式（Ⅰ）：



（式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、炭素原子数 2 ～ 8 の直鎖状または分岐状アルキレン基、炭素原子数 6 ～ 15 の脂環状アルキレン基、フェニレン基、炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル置換フェニレン基、炭素原子数 1 ～ 4 のモノあるいは、ジアルキレン置換フェニレン基またはメタンジフェニレン基を示す）で表されるジアミノウレア化合物が提供される。

本発明に従えばまた、式（Ⅱ）：



（式中、 R_3 、 R_4 、 R_6 及び R_7 は、それぞれ独立に、炭素原子数 1～4 の直鎖状または分岐状アルキル基を示し、 R_5 は炭素原子数 2～8 の直鎖状または分岐状アルキレン基、炭素原子数 6～15 の脂環状アルキレン基、フェニレン基、炭素原子数 1～4 のアルキル置換フェニレン基、炭素原子数 1～4 のモノあるいはジアルキレン置換フェニレン基またはメタンジフェニレン基を示す）

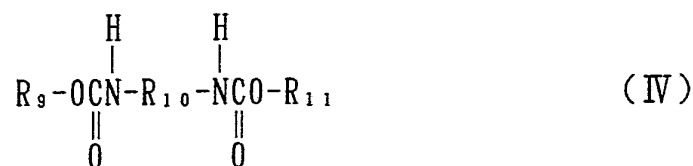
で表されるジウレア化合物と式（Ⅲ）：



（式中、 R_8 は炭素原子数 2～8 の直鎖状または分岐状アルキレン基、炭素原子数 6～15 の脂環状アルキレン基、フェニレン基、炭素原子数 1～4 のアルキル置換フェニレン基、炭素原子数 1～4 のモノあるいはジアルキレン置換フェニレン基またはメタンジフェニル基を示す）

で表されるジアミノ化合物とを反応させることを特徴とする前記式（Ⅰ）で表されるジアミノウレア化合物の製法が提供される。

本発明に従えば、更に、式（Ⅳ）：



(式中、 R_9 及び R_{11} は、それぞれ独立に、炭素原子数 1～4 の直鎖状または分岐状アルキル基、シクロヘキシル基、フェニレン基、炭素原子数 1～4 の直鎖状または分岐状アルキル置換フェニル基を示し、 R_{10} は炭素原子数 2～8 の直鎖状または分岐状アルキレン基、炭素原子数 6～15 の脂環状アルキレン基、フェニレン基、炭素原子数 1～4 のアルキル置換フェニレン基、炭素原子数 1～4 のモノあるいはジアルキレン置換フェニレン基またはメタンジフェニレン基を示す) で表されるジウレタン化合物と、式 (V) :



(式中、 R_8 は炭素原子数 2～8 の直鎖状または分岐状アルキレン基、炭素原子数 6～15 の脂環状アルキレン基、フェニレン基、炭素原子数 1～4 のアルキル置換フェニレン基、炭素原子数 1～4 のモノあるいはジアルキル置換フェニレン基またはメタンジフェニル基を示す)

で表されるジアミノ化合物とを反応させることを特徴とする前記式 (I) で表されるジアミノウレア化合物の製法が提供される。

本発明に従えば、更に、数平均分子量が 500～100,000 のポリマージオールに過剰モル量の有機ジイソシアネートを反応させて、末端にイソシアネート基を有する中間重合体を合成し、次いで、2 官能性ジアミン化合物を反応させてポリウレタンウレアを製造する方法において、該 2 官能性ジアミン化合物の一部または全部に、前記式 (I) で表されるジアミノウレア化合物を用いることを特徴とするポリウレタンウレ

アの製造方法が提供される。

本発明に従えば、更に、数平均分子量 500～100,000 のポリマージオールに過剰モル量の有機ジイソシアネートを反応させて、末端にイソシアネート基を有する中間重合体を合成し、次いで、該中間重合体に 2 官能性ジアミン化合物と 1 官能性アミン化合物を反応させて得られるポリウレタンウレアに対して、前記式 (I) で表されるジアミノウレア化合物を、下記関係式を満足する量加えて得られる混合物を成形し、熱処理することを特徴とするポリウレタンウレア重合体の製造方法が提供される。

$$0.005 \leq A / B \leq 3$$

(但し、式中、A：上記式 (I) で表されるジアミノウレア化合物の添加モル量、B：ポリウレタンウレア重合体の製造に用いられた 1 官能性アミンのモル量を表す。)

本発明に従えば、更に、数平均分子量 500～100,000 のポリマージオールに過剰モル量の有機ジイソシアネートを反応させて、末端にイソシアネート基を有する中間重合体を合成し、次いで、該中間重合体に 2 官能性ジアミン化合物を反応させてポリウレタンウレアを製造するに際し、本明細書記述のハードセグメントの液体クロマトグラフィー分析において、ウレア基を 4 個もつハードセグメントに相当するピークの面積比が全体の 40% 以上であるポリウレタンウレアが提供される。

図面の簡単な説明

以下、本発明を図面を参照し乍ら詳しく説明する。

図 1 は化合物 (A) の赤外吸収スペクトルである。

図 2 は化合物 (1) の赤外吸収スペクトルである。

図 3 は化合物 (1) の ^1H -NMR スペクトルである。

図 4 は化合物 (1) の MS スペクトルである。

図 5 は化合物 (2) の赤外吸収スペクトルである。

図 6 は化合物 (3) の赤外吸収スペクトルである。

図 7 は化合物 (B) の赤外吸収スペクトルである。

図 8 は実施例 4 で得られた化合物 (1) の赤外吸収スペクトルである。

図 9 は化合物 (C) の赤外吸収スペクトルである。

図 10 は化合物 (D) の赤外吸収スペクトルである。

図 11 は化合物 (E) の赤外吸収スペクトルである。

図 12 は化合物 (F) の赤外吸収スペクトルである。

図 13 は化合物 (G) の赤外吸収スペクトルである。

図 14 は化合物 (4) の赤外吸収スペクトルである。

図 15 は化合物 (5) の赤外吸収スペクトルである。

図 16 は化合物 (6) の赤外吸収スペクトルである。

図 17 は化合物 (7) の赤外吸収スペクトルである。

図 18 は化合物 (8) の赤外吸収スペクトルである。

図 19 は化合物 (9) の赤外吸収スペクトルである。

図 20 は化合物 (10) の赤外吸収スペクトルである。

図 21 は化合物 (11) の赤外吸収スペクトルである。

図 22 は化合物 (12) の赤外吸収スペクトルである。

図 23 は化合物 (13) の赤外吸収スペクトルである。

図 24 は化合物 (1) の混合割合とフィルムの熱切断秒数の

関係を表した図である。

図25は化合物（1）の混合割合とフィルムの熱処理後の緊迫力の関係を表した図である。

図26は実施例6で合成されたポリマーのハードセグメント液体クロマトグラムである。

図27は実施例7で合成されたポリマーのハードセグメント液体クロマトグラムである。

図28は実施例8で合成されたポリマーのハードセグメント液体クロマトグラムである。

図29は実施例9で合成されたポリマーのハードセグメント液体クロマトグラムである。

図30は比較例1で合成されたポリマーのハードセグメント液体クロマトグラムである。

図31は比較例2で合成されたポリマーのハードセグメント液体クロマトグラムである。

図32は比較例3で合成されたポリマーのハードセグメント液体クロマトグラムである。

図33は比較例4で合成されたポリマーのハードセグメント液体クロマトグラムである。

図34は比較例5で合成されたポリマーのハードセグメント液体クロマトグラムである。

図35はP2のピーク面積比とフィルムの熱切断秒数の関係を表した図である。

図36はP2のピーク面積比とフィルムの熱処理後の緊迫力の関係を表した図である。

図37は Lycra (商品名) のハードセグメント液体クロマトグラムである。

図38は Opelon (商品名) のハードセグメント液体クロマトグラムである。

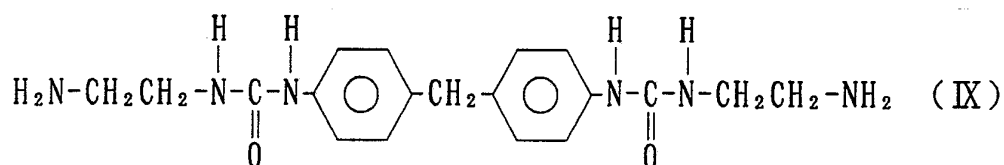
図39は本発明の糸 (実施例6) のハードセグメント液体クロマトグラムである。

発明を実施するための最良の形態

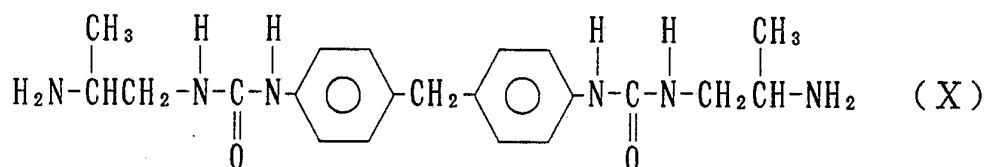
本発明者らは、高耐熱性ポリウレタンウレアをうるために、新規な鎖伸長剤について鋭意研究を重ねた結果、両末端基に反応性の高い活性水素を有する前記した式 (I) で表わされる2個のウレア基を有する新規なジアミノウレア化合物を見だし、本発明をなすに至った。

本発明に係るジアミノウレア化合物の具体例は以下の通りである。

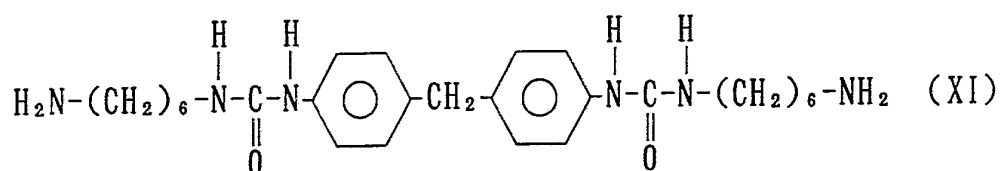
化合物 (1) : N, N' - (メチレンジー4, 1-フェニレン) ビス〔2-(エチルアミノ)-ウレア〕



化合物 (2) : N, N' - (メチレンジー4, 1-フェニレン) ビス〔2-(2-メチルエチルアミノ)-ウレア〕



化合物 (3) : N, N' - (メチレンジー 4, 1 - フェニレン) ビス [6 - (ヘキシルアミノ) - ウレア]



本発明に係る式 (I) のジアミノウレア化合物は、前記式 (II) で表されるジウレア化合物または前記式 (IV) で表されるジウレタン化合物と、前記式 (III) で表されるジアミン化合物とを反応させることによって製造することができる。

前記式 (II) で表されるジウレア化合物または式 (IV) で表されるジウレタン化合物は、ジイソシアネート類に対して、2 倍モル量以上の各々相当する低級アミンまたは低級アルコール類またはフェノール類を、テトラヒドロフランまたはトルエン等の不活性溶媒の存在下または非存在下に反応させることで容易に製造できる。

ジイソシアネート類の例としては、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、p - フェレンジイソシアネート、トランスシクロヘキサン 1, 4 - ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添メチレンジフェニルジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどが挙げられる。

低級アミンの例として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、

メチルエチルアミン、メチルイソプロピルアミン、エチルプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミンなどの低沸点の第2級アミン化合物などが挙げられ、好ましくは、ジメチルアミン、ジエチルアミン、メチルエチルアミン、ジイソプロピルアミンである。

低級アルコールの例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノールなどの低沸点アルコール類が挙げられ、また、フェノール類としては、フェノールの他にメチルフェノール、エチルフェノール、ブチルフェノールなどの炭素原子数1～4の直鎖状または分岐状アルキル置換フェノールなどが挙げられ、好ましくは、メチルアルコール、エチルアルコール、フェノールである。

前記式(Ⅲ)の化合物のジアミン化合物の例として、エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、1, 8-オクタメチレンジアミン、1, 2-ビス-(3-アミノプロポキシ)エタン、1, 3-ビス-(3-アミノプロポキシ)-2, 2-ジメチルプロパン、キシレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、シクロヘキシルジアミン、イソホロンジアミン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサンなどが挙げられる。

本発明の製法は、前記式(Ⅱ)または前記式(Ⅳ)で表さ

れる化合物に、2倍モル以上の前記式(Ⅲ)で表されるジアミンを反応させ、ジアミンとのアミン交換反応によって製造することができる。

前記式(Ⅱ)の化合物または式(Ⅳ)の化合物と前記式(Ⅲ)との化合物の反応は、一般に前記式(Ⅲ)で表されるジアミンを溶媒として、加熱すると都合よく進行する。又、アミノ基やイソシアネート基に不活性な溶媒の存在下での反応も可能であり、その場合、溶媒として、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどが用いられる。反応時の圧力は加圧、減圧、大気圧のいずれでもよく、反応は、不活性ガス雰囲気、たとえば乾燥窒素雰囲気下で行うのが好ましい。

一般に、前記式(Ⅱ)のジウレア化合物または式(Ⅳ)のジウレタン化合物から脱離する低級アミン、低級アルコールは、その沸点が、アミン交換に用いる前記式(Ⅲ)のジアミンの沸点より低いものを用いる事が好ましい。その場合、反応温度は、脱離する低級アミン、低級アルコールの沸点より高く、アミン交換する前記式(Ⅲ)のジアミンの沸点付近に設定すれば、反応は、都合よく進行し、原料の種類、溶媒の種類、その他の条件によって必ずしも一定しないが、通常は約50℃～200℃の間を選択する事が出来る。反応の開始点と終了点は、前記式(Ⅱ)または式(Ⅳ)の化合物から、アミン交換反応によって脱離した低級アミンまたは低級アルコールの、流出状況(流出温度及びその理論流出量)によって、確認できる。

このようにして得られた反応終了液から、目的化合物を単離するには、反応終了時に反応生成物が溶媒に溶解している場合には、まず、少量の析出物があればそれを濾別し、濾液の溶媒を減圧蒸留によりいったん除去し、残留物をたとえばテトラヒドロフラン（以下THFと略す）のような有機溶剤で十分に洗浄後、乾燥し溶媒を除去する。このものは必要に応じて再結晶により精製することができる。

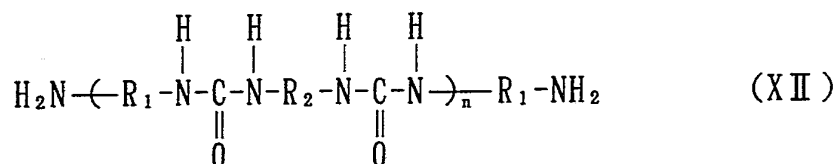
この様にして得られた本発明の新規なジアミノウレア化合物は、ウレア基の数が1分子中に2個存在し、このジアミノウレア化合物をポリマー鎖伸長剤に用いた場合、ポリウレタンウレア中のポリマー分子間に強固な分子間水素結合が形成され、耐熱性を大幅に向上させる事が出来る。

すなわち、本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、新規なジアミノウレア化合物を見いだしたが、これをポリマー鎖伸長剤に用いると、ポリウレタンウレアの、ハードセグメントの結晶性を高め、強固な分子間物理架橋点を形成することを見いだした。これにより、ポリマー分子の熱流動変形や、熱固定化率が小さい優れた高耐熱性を有するポリウレタンウレアができる。

すなわち本発明によれば、数平均分子量 500～100,000 のポリマージオールに過剰モル量の有機ジイソシアネートを反応させて、末端にイソシアネート基を有する中間重合体を合成し、次いで、2官能性ジアミン化合物を反応させ、ポリウレタンウレアを製造する方法において、この2官能性ジアミン化合物の一部または全部に、前記式（I）で表されるジア

ミノウレア化合物を用いることによって耐熱性に優れたポリウレタンウレアを製造することができる。

また、このジアミノウレア化合物は、高純度な単量体としてそのまま用いても良いし、その製造過程において副生成物として生じる下記式(XII)で表される多核生成物をポリウレタンウレアの特性に悪影響を及ぼさない範囲内において混入させて使用しても良い。



(式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、炭素原子数 2～8 の直鎖状または分岐状アルキレン基、炭素原子数 6～15 の脂環状アルキレン基、フェニレン基、炭素原子数 1～4 のアルキル置換フェニレン基、炭素原子数 1～4 のモノあるいはジアルキレン置換フェニレン基またはメタンジフェニレン基であり、 n は 2 以上の整数である。)

本発明のジアミノウレア化合物は、ポリウレタンウレア重合時に一般に用いられる有機溶剤、例えばジメチルアセトアミドに対する溶解性も良好である。例えば化合物(1)を例にとれば、室温下、約 20 重量%で溶解し、均一な重合反応が可能である。

前記式(I)で表される本発明のジアミノウレア化合物の代わりに、該化合物を構成する同等モル量のジイソシアネート化合物と有機ジアミンを用いても、本発明の耐熱性のポリウレタンウレアを得ることは、出来ない。

本発明における数平均分子量 500~100,000 のポリマージオールの例としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、オキシタン、メチルオキシタン、ジメチルオキシタン等の開環重合可能な単量体を重合して得られる単独重合体または共重合体、または、開環重合可能な単量体と一分子に2個以上の水酸基を有する化合物、例えば炭素原子数2~10の直鎖状または分岐状アルキレングリコール類、具体的な一例として、テトラヒドロフランとネオペンチルグリコールを重合して得られる共重合体等のポリエーテルジオールや、アジピン酸、セバチン酸、マレイン酸、イタコン酸などから選ばれる1種以上の二塩基酸と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、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の炭素数2~10の直鎖または分岐したグリコール類や、ジエチレングリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオールの如きグリコール類の1種以上とから得られるポリエステルジオールや、ポリ-ε-カプロラクトンジオール、炭素原子数2~10の直鎖状または分岐状アルキレングリコール類を原料にしたポリカーボネートジオール、ポリエーテルエステルジオール、ポリエーテルカーボネートジオール、ポリエステルカーボネートジオール等の単独または共重合物である。好ましい例は、数平均分子量 1,000~20,000のポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール類である。

本発明では、上記のポリマージオールに、過剰モルの有機ジイソシアネート基を反応させて両末端基にイソシアネート基を有する中間重合体であるウレタンプレポリマーを合成する。

本発明でいう過剰モルとは、本発明で用いられるポリマージオールのモル量と有機ジイソシアネートのモル量の比が、 $1 : 1.1 \sim 1 : 3.0$ で、好ましくは $1 : 1.3 \sim 1 : 2.5$ である。

通常、ポリマージオールに対して有機ジイソシアネートを溶剤の存在下または、非存在下、反応温度 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の好適な温度で反応させ、両末端がイソシアネート基であるウレタンプレポリマーを得る。この場合、スズ系有機化合物等のウレタン化反応を促進する触媒又は副反応を抑制する酸性の無機もしくは有機化合物からなる負触媒を使用することもできる。

この際、用いられる有機ジイソシアネートとして、下記の化合物群を含む多くの化合物の例が知られている（例えば日刊工業新聞社刊：ポリウレタン樹脂ハンドブック（昭和62年9月25日発行）：517頁に記載）。具体的にあげればm-及びp-フェニレンジイソシアネート、2, 4-及び2, 6-トリレンジイソシアネート、m-及びp-キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニールメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニールジメチルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニールエーテルジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレン

ジイソシアネート、4, 4'-シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 3-ビス(α , α ジメチルイソシアネートメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(α , α ジメチルイソシアネートメチル)ベンゼン、テトラクロロ-m-及び-p-キシレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネートなどを例示することができる。好ましくは、ベンゼン環を有するジイソシアネート化合物で、特に4, 4'-ジフェニールメタレンジイソシアネートが好ましい。

中間重合体、すなわちウレタンプレポリマーを合成した後、次いで、両末端基にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと2官能性ジアミン化合物により鎖伸長反応を行いポリウレタンウレアを得る。この時、1官能性アミン化合物を加え末端停止反応によりポリマー分子量の調整を行って、ポリウレタンウレアを得る事も出来る。この場合、ウレタンプレポリマー中のイソシアネート基の当量に対する2官能性ジアミン化合物のアミノ反応基当量または2官能性ジアミン化合物と1官能性アミン化合物の合計のアミノ反応基当量はほぼ等しいか、過剰がよい。

また、イソシアネート基に対して、2官能性ジアミン化合物を過剰に用いた場合、イソシアネート基当量に対して、2官能性ジアミン化合物の過剰当量のアミノ基は、片末端アミノ基としてポリマー末端基に未反応のまま存在し、ポリマー分子量調整剤として機能する。

ウレタンプレポリマーとアミン化合物との反応は極めて早い。よって、反応を緩やかに行うには、その反応温度は、使

用する反応溶媒の融点以上で、かつ溶媒中からプレポリマーが析出しない温度であれば、低温を用いる事が出来る。

本発明の製造方法で用いられる式 (I) で表されるジアミノウレア化合物は、単独又は式 (I) で表されるジアミノウレア化合物を混合して使用方法の他に、他の公知の 2 官能性ジアミン化合物と混合または併用して用いる事も出来る。その時、本発明で用いるジアミノウレア化合物の混合モル比は、少量でも、高耐熱性の効果が発揮されるが、好ましくは 10% 以上で、更に好ましくは 20% 以上の混合モル比でより大きな効果が発揮される。この場合の公知の 2 官能性ジアミン化合物の例として、下記の化合物群を含む多くの化合物の例が知られている（日刊工業新聞社刊：ポリウレタン樹脂ハンドブック（昭和 62 年 9 月 25 日発行）：517 頁参照）。具体的には、例えばエチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 4-シクロヘキシルジアミン、1, 4-テトラクロロキシリレンジアミン、1, 3-シクロヘキシルジアミン、1, 3-テトラクロロキシリレンジアミン、1, 4-キシリレンジアミン、1, 4-ジアミノピペラジン等が挙げられる。特に好ましくは、エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、1, 3-シクロヘキシルジアミン、1, 4-シクロヘキシルジアミンである。

ポリウレタンウレアの重合時に、ポリマー分子量調整剤として、1 官能性アミン化合物を用いる場合には、1 官能性アミン化合物類の例として、ジエチルアミン、ジメチルアミン、メチルエチルアミン、メチルイソプロピルアミン、メチル-

n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、メチル-n-ブチルアミン、メチル-イソブチルアミン、メチルイソアミルアミン等が挙げられる。1官能性アミン化合物を用いる場合には、2官能性ジアミン化合物より、先にウレタンプレポリマーに加えて反応させてもよいし、または、同時に加えて反応させてもよい。1官能性アミン化合物の使用量は、目的とするポリウレタンウレアの分子量により適宜選択する事ができるが、ウレタンプレポリマーに供給する全アミン当量のうちの40%当量以下が適当である。

中間重合体合成時や該中間重合体とアミン化合物類との反応時に、場合によって溶剤を使用してもよく、溶剤の例として、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルプロピオンアミド、ジメチルスルフォキシド、N-メチルピドリドン等が挙げられる。

溶剤を使用する場合、重合体固形分濃度は、通常15重量%以上、好ましくは20~40重量%である。成形工程に入る重合体中には、さらに、公知の酸化防止剤、着色防止剤、紫外線防止剤などの、安定剤や、酸化チタンの如き顔料、帯電防止剤、防かび剤などの添加剤や充填剤（ステアリン酸金属塩類、化マグネシウム、ハイドロタルサイト類、酸化亜鉛）を配合し、乾式または湿式の紡糸機や成形機にて、熱成形し、繊維やフィルムなどを得ることが出来る。繊維の場合、紡糸された糸条は、仮よりされて、油剤や滑剤のステアリン酸金属塩類等が付与される。油剤の種類は、特に限定されないが、ジメチルポリシロキサン、ジメチルポリシロキサンのメチル基

の一部を他のアルキル基やフェニル基で置換したジオルガノポリシロキサン、アミノ基、ビニル基、エポキシ基等を導入した変性ポリシロキサンのオルガノポリシロキサンや鉱物油が好ましい。

本発明のジアミノウレア化合物を鎖伸長剤として用いて、前記したようにして得られたポリウレタンウレアは、ハードセグメントの分布に特徴をもつ。一般的なポリウレタンウレアの製造法においては、最小単位のハードセグメントとしてウレア基を2個持つもの（U 2ハード）、次に大きい単位としてウレア基を4個持つもの（U 4ハード）、さらに大きい単位のもの（U 6ハード、U 8ハード、・・・）とハードセグメントの分子量の大きさに分布がみられ、その分布は、ハードセグメントの分子量により異なってくるが、一般にハードセグメントは、U 2ハードがその主体をなし、続いて、U 4ハード、U 6ハードとその割合は減ってくる。これに対し、本発明のジアミノウレア化合物を鎖伸長剤に用いると、鎖伸長剤の中にすでに2個のウレア基を持っているためその分布は特徴的なものとなる。ポリウレタンウレアの耐熱性を向上させるために、ポリマーのハードセグメントを大きくする方法がある。しかし、同じ平均分子量のハードセグメントのポリマーであっても、本発明の製法で作られたポリウレタンウレアは、従来公知のジアミン化合物とジイソシアネート化合物により製造されたものに比較して、そのハードセグメント分布中に最小構成単位U 2ハード相当成分ピークを少なくし、U 4ハード相当成分ピークの割合を大きくすることが

できる。さらに、ハードセグメントの分布においては、U 6 ハード相当成分以上のピークが小さく、よって、よりシャープな分布になる事が、高速液体クロマトグラフィーでの分析で確認された。

よって、本発明のポリウレタンウレアは、最小構成単位 U 2 ハード相当成分が少ない為、耐熱性は向上し、かつ、分布がよりシャープである為、ポリマー原液の粘度安定性も良好である。ポリマー中のハードセグメント分布は、ポリマーを過塩素酸で分解し、ハードセグメント部分を取り出し、高速液体クロマトグラフィーで測定する事で、知ることが出来る。過塩素酸分解は処理条件を適切に選ぶことによりウレア結合をほとんど分解することなしにウレタン結合、エーテル結合、エステル結合を分解する。ポリウレタンウレア重合体を過塩素酸分解した場合、ウレア結合からなるハードセグメントはそのまま残り、ウレタン結合、エーテル結合又はエステル結合からなるソフトセグメント部分は低分子モノマーにまで分解される (Bulletin of the chemical society of Japan H. Suzuki et al., vol. 43, 682~686 (1970)、工業化学雑誌72巻7号1593~1597 (1969))。この様にして残ったハードセグメントは水により析出させ、分離出来る。具体的には、60%過塩素酸10ml中にポリマー固形分を約1重量部浸し、時々振とうしながら60℃の油浴で34時間処理する。処理液を室温まで戻し、100mlのイオン交換水を加え、ハードセグメントを析出させる。析出物は、ガラスフィルターにて濾別し、ガラスフィルター上でイオン交換水50ml、次に1N

水酸化ナトリウム50ml、再度イオン交換水50mlで洗浄する。洗浄後は、80℃で3時間減圧乾燥を行い、ハードセグメントのサンプルを得る。ハードセグメントが実際に分解されていないことは、 $^1\text{H-NMR}$ により求めた分解前のポリウレタンウレア重合体のハードセグメントの平均分子量と過塩素酸分解して取り出したハードセグメントの平均分子量が一致することから確認した。

この様にして得られたハードセグメントを高速液体クロマトグラフィーにより分析すると、主な4つのピークが得られる。リテンションタイムの遅い方のピークからP1、P2、P3、P4とすると、U2ハード、U4ハード、U6ハード、U8ハードはそれぞれP1、P2、P3、P4に相当するピークであることが、質量分析により確認された。(例えば、P2のMSスペクトルの親ピークは819であり、U4ハードに由来することがわかる。

各種のポリウレタンウレアのハードセグメントを分析し、それらの結果から各々のハードセグメントの分子量分布と物性とを比較したところ、全体のハードセグメントのうちP2のピーク(U4ハード相当ピーク)の面積比が垂直分割で全体の40%以上、好ましくは45%以上であると、大幅な物性向上がみられる。この様に、各々のハードセグメントピークの分布制御によりその特性を大きく変えることが出来た。

さらにまた、本発明者らは両末端基に活性水素を有する式(I)で表されるジアミノウレア化合物を用いることにより、優れた高分子量ポリウレタンウレア成形品の製造方法を見い

出した。

すなわち、本発明によれば、好ましくは数平均分子量 500～100,000 のポリマージオールに過剰モル量の有機ジイソシアネートを反応させて、末端にイソシアネート基を有する中間重合体を合成し、次いで、該中間重合体に 2 官能性ジアミン化合物と 1 官能性アミン化合物を反応させて得られるポリウレタンウレアに対して、式 (I) で表されるジアミノウレア化合物を、下記関係式を満足する量加えて得られる混合物を、熱成形することを特徴とするポリウレタンウレア重合体成形品の製造方法が提供される。

$$0.005 \leq A / B \leq 3$$

(但し、式中、A：式 (I) で表されるジアミノウレア化合物の添加モル量、B：ポリウレタンウレア重合体の製造に用いられた 1 官能性アミンのモル量を表す。)

好ましいポリウレタンウレアの成形品は、繊維またはフィルムである。

本発明で用いる式 (I) で表されるジアミノウレア化合物は、従来公知の式 (VIII) で表される化合物と異なり、両末端に反応性の高い活性水素基を有している化合物である。そのため、反応性が高く、ポリウレタンウレア製造に用いられた末端ウレア基を構成する 1 官能性アミンと、熱成形時に、比較的低い熱エネルギーで、アミン交換反応を起こす。すなわち、ポリウレタンウレアの両末端ウレア基と、本発明で用いる式 (I) で表されるジアミノウレア化合物の反応性の高い活性水素基を有する両末端ウレア基とが、熱成形時にアミノ

交換反応を起こし、ポリウレタンウレアを、容易に高分子量化することが分かった。すなわち、従来公知の式（Ⅷ）で表される安定な芳香族ジウレア化合物を用いる技術で製造した場合に比べて、重合体の分子量をアップする効果が大きく、従って得られる弾性体の弾性特性及び耐熱性も優れている。さらに、本発明の方法では、直鎖状に高分子量化するため、ポリウレタンウレア中に3次元架橋構造がないか、あっても少ないと思われるため、結節時の強力の低下が少ない。また、紡糸原液の曳糸性が低下せず、紡糸時における紡筒内部での、糸切れも少ない。

本発明で用いる式（Ⅰ）で表されるジアミノウレア化合物を添加混合したポリウレタンウレアの混合組成物は、45℃付近以下においては、粘度等の貯蔵安定性は良好であり、熱成形時において、初めて高分子量化する。

高分子量化に必要な熱成形温度は、50℃から 350℃であり、溶剤を使用し、かつ、短時間で成形する場合は、一般に、その溶剤の沸点温度以上が用いられる。成形時間は、高温程、短時間で充分であり、例えば、200℃～300℃付近の熱風を用いる乾式紡糸による繊維製造の場合、紡糸筒内での成形滞留時間が1秒以下の場合もあり、一方、比較的低温であれば、10数時間から場合によっては、数十時間必要な場合もある。しかし、公知技術の式（Ⅷ）で表される安定な芳香族ジウレア化合物を用いる従来公知の技術で製造した場合に比べて、熱エネルギーは、少なくすむ。

本発明で用いられる式（Ⅰ）で表されるジアミノウレア化

合物の、ポリウレタンウレアへの、好ましい添加モル量（Aモル）は、添加混合するポリウレタンウレア製造に用いられた1官能性アミンのモル量（Bモル）に対して、次の式が適用できる。すなわち $0.005 \leq A/B \leq 3.0$ であり、好ましくは、 $0.05 \leq A/B \leq 2.0$ 。さらに好ましくは、 $0.1 \leq A/B \leq 1.0$ である。

上記の範囲以外では、効果が充分でない。すなわち、式（I）で表されるジアミノウレア化合物の添加モル量（Aモル）が、添加混合するポリウレタンウレア製造に用いられた1官能性アミンのモル量（Bモル）に対して、少ないと（すなわち、 $A/B < 0.005$ の場合）ポリウレタンウレア成形品の高分子量化効果が、充分に発揮されず、性能の向上も小さい。

又、逆の場合（すなわち、 $A/B > 3$ の場合）には、2官能性ジアミンである式（I）で表されるジアミノウレア化合物の過剰分が、末端基として機能するため、上記の場合と同じように、重合体成形品の高分子量化効果が、充分に発揮されず、性能の向上も小さい。

さらには、添加した式（I）で表されるジアミノウレア化合物が、添加混合するポリウレタンウレア重合体中に未反応の状態で残留すると、繊維にした場合、ブリードして糸カス（スカム）となり生地編み立て時に糸切れのトラブルを生じる。

本発明において使われるポリウレタンウレア重合体の例は、本明細書において前記した方法で得られたものがあげられる。

その際、ポリウレタンウレア重合時に使用される 2 官能性ジアミン化合物は公知のものだけでもよいし、本発明のジアミノウレア化合物を単独あるいは混合して用いたものでもよい。

実施例

次に実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

まず最初に、本発明のジアミノウレア化合物の製法について示す。

なお、実施例及び参考例で行われる測定の実験装置及び条件は次の通りである。

1) 赤外吸収スペクトル測定

装置：PERKIN ELMER 1600型

手法：K B r 錠剤法

2) NMR測定

装置：日本電子製 JNM GX 400型核磁気共鳴分光装置

手法： ^1H -SGNON

積算：100回

観測周波数：400MHz

溶媒：d 化DMSO

測定温度：27°C

または、

装置：日本電子(株)製 JNM PMX-60

基準物質：テトラメチルシラン (TMS)

測定温度：37°C

溶媒：d 化 DMSO

3) 融点測定

装置：柳本製作所製 MP-500

昇温速度：3～4℃/min 融解点は目視にて確認

4) マススペクトル測定 (FABMS)

装置：日本電子製 JMS-HX 110

加速電圧：10KV

走査範囲：50～2000

サイクル時間：60sec

分解能：1000

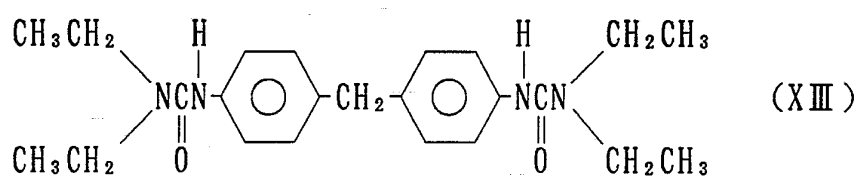
マトリックス：ニトロベンジルアルコール：グリセリン

= 6 : 4

サンプリング：DMSO

参考例 1

化合物 (A) (下記式 (XIII) の化合物) の合成例



〔化合物 (A)〕

ジエチルアミン (以下、DEA と略す) 400 g とテトラヒドロフラン (以下、THF と略す) 500ml の混合液をセパラルフラスコ中で攪拌し、その中へ THF 500ml 中に溶解したメタンジフェニレンジイソシアネート (以下、MDI と略す) 200 g を滴下ロートよりゆっくりと室温にて滴下した。

滴下が進むにつれ、析出物が生じた。滴下終了後、1時間室温で攪拌を続けた。析出物を濾過し、THFでの洗浄、室温での減圧乾燥を行った。白色粉体である化合物(A) 300 gが得られた。

収率 95%

融点 179~181°C

この化合物の赤外吸収スペクトルを図1に示す。

実施例 1

本発明の化合物(1) (前記式(IX)の化合物)の合成例

参考例1で得られた化合物(A) 60 gとエチレンジアミン(以下、EDAと略す)(沸点 116°C) 400 gを蒸留管付の丸底フラスコ中で攪拌しながら、ゆっくりと加熱した。化合物(A)がEDAに完全に溶解した後、沸騰を始めた。約10分で蒸留管のトップ温度が、EDAの沸点温度付近の60~70°Cになり、蒸留物が流出し始めた。EDAの理論流出量である22.1 gの蒸留物が流出した後、さらに、トップ温度はEDAの沸点温度付近の114~118°C(液温は116~120°C)になった。その時点で、加熱を止め、十分冷却した後、反応液を60°Cにて減圧乾固させた(アスピレーター12Torr)。THFにて洗浄濾過し、室温で真空ポンプにて減圧乾燥すると、白色粉体の化合物(1) 48 gが得られた。

収率 85%

融点 288~306°C

この化合物の赤外吸収スペクトル、¹H-NMR スペクトル及びFABMSスペクトルをそれぞれ図2、図3及び図4

に示す。

F A B M S 測定により、この化合物の分子量が 370 であることが確認された (図 4)。また、図 2 の赤外吸収スペクトルでは、実施例 1 の操作により、化合物 (A) の赤外吸収スペクトル (図 1) でみられた三級アミンに由来する吸収 ($1081, 1165\text{cm}^{-1}$) が消え、一級アミンに由来する吸収 (1570cm^{-1}) が現れており、ジアミノウレア化合物である化合物 (1) が生成したことを示している。また、図 3 でも、図中に示してあるように 2.6, 3.05, 3.74, 6.19ppm のところにそれぞれ $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{NH}-$ のケミカルシフトがみられ、E D A の一アミノ基がウレタン結合している化合物 (1) の構造を示している。

実施例 2

化合物 (2) (前記式 (X) の化合物) の合成例

実施例 1 と同様な方法で、E D A の代わりに、1, 2-プロピレンジアミン 494 g を用いて、前記の化合物 (2) 44 g を得た。

収率 73%

融点 $292\sim 297^{\circ}\text{C}$

この化合物の赤外吸収スペクトルを図 5 に示す。

化合物 (1) の赤外吸収スペクトル (図 2) と同様に、実施例 2 の操作により三級アミンの吸収が消え、一級アミンの吸収 (1560cm^{-1}) が現れており、また、NMR 測定より 2.9 ppm にウレア基に隣接するメチレン基のケミカルシフトがみられ、化合物 (2) の構造を示している。

実施例 3化合物 (3) (前記式 (XI) の化合物) の合成例

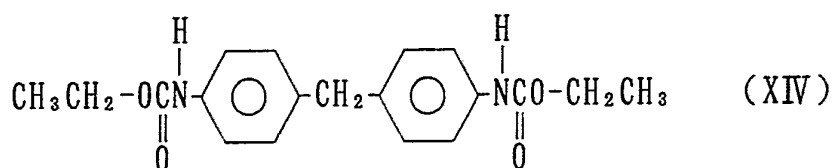
参考例 1 で得られた化合物 (A) 10 g と 1, 6-ヘキサメチレンジアミン 58.7 g をキシレン 200 g 中で実施例 1 と同様に加熱、冷却、減圧乾固を行った後、水及び T H F での洗浄、濾過、減圧乾燥を行い、前記の化合物 (3) 9.74 g を得た。

収率 80%

融点 287~291°C

この化合物の赤外吸収スペクトルを図 6 に示す。

化合物 (1) の赤外吸収スペクトル (図 2) と同様に、実施例 3 の操作により三級アミンの吸収が消え、一級アミンの吸収 (1560cm^{-1}) が現れており、化合物 (3) の構造を示している。

参考例 2化合物 (B) (下記式 (XIV) の化合物) の合成例

〔化合物 (B) 〕

参考例 1 において D E A の代わりにエチルアルコール 307 g を用いること以外は、参考例 1 と同様にして、上記の化合物 (B) 225 g を得た。

収率 93%

融点 124~128°C

この化合物の赤外吸収スペクトルを図 7 に示す。

実施例 4

化合物 (1) の合成例

実施例 1 において化合物 (A) の代わりに参考例 2 で得られた化合物 (B) 51.8 g を用いること以外の操作は、実施例 1 と同様にして、化合物 (1) 37 g を得た。

収率 66%

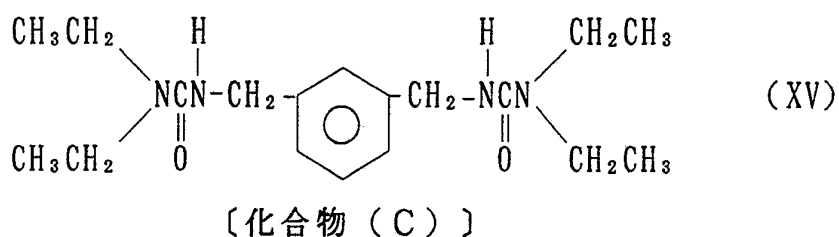
融点 290~309°C

この化合物の赤外吸収スペクトルを図 8 に示す。

図 8 の赤外吸収スペクトルでは、実施例 4 の操作により、化合物 (B) の赤外吸収スペクトル (図 7) でみられたウレタン結合に由来する吸収 (1234cm^{-1}) が消え、一級アミンに由来する吸収 (1571cm^{-1}) が現れており、ジアミノウレア化合物である化合物 (1) が生成したことを示している。

参考例 3

化合物 (C) (下記式 (XV) の化合物) の合成例



DEA 20 g と THF 20ml の混合液を 100ml 三角フラスコ中で攪拌し、その中へ THF 20ml に溶解した m-キシリレンジイソシアネート 8.24 g を滴下ロートよりゆっくりと室温にて滴下した。滴下終了後、1 時間室温で攪拌を続けた。30ml の

THFを加え、析出物を濾過し、THFでの洗浄、室温での減圧乾燥を行った。白色粉体である化合物(C) 8.11gが得られた。

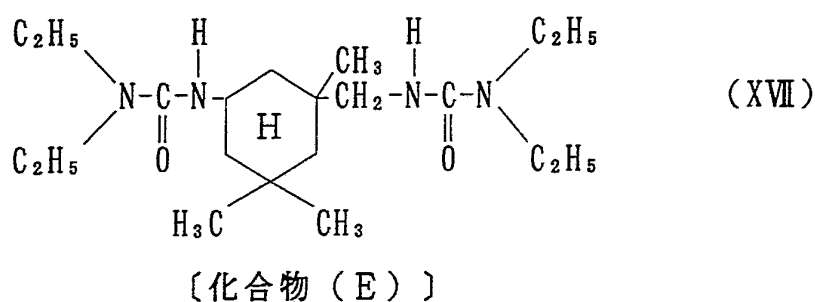
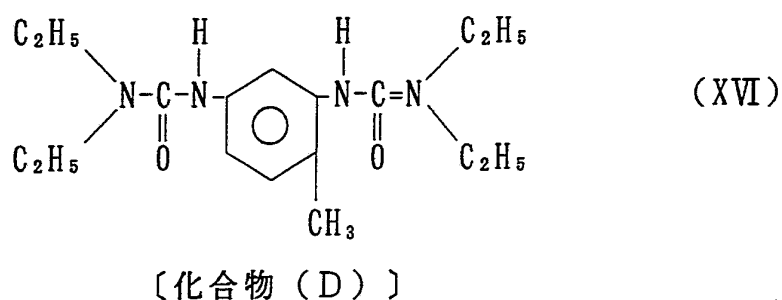
収率 57%

融点 129~130°C

この化合物の赤外吸収スペクトルを図9に示す。

参考例4及び5

化合物(D)及び化合物(E) (下記式(XVI)及び(XVII)の化合物)の合成例



参考例3におけるm-キシリレンジイソシアネート8.24gの代わりに参考例4ではトルエン-2,4-ジイソシアネート7.62g、参考例5ではイソフロレンジイソシアネート9.72gを用いた。その他の操作は、参考例(3)と同様な操作を

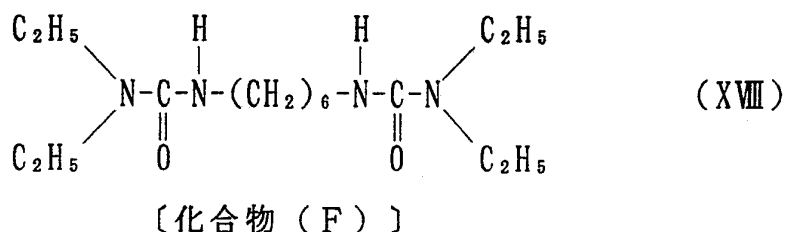
行い、白色粉体である化合物 (D) 及び (E), 10.81 g 及び 10.94 g をそれぞれ得た。

化合物 (D)	収率	77%
	融点	164~167°C
化合物 (E)	収率	67%
	融点	156~157°C

これらの化合物の赤外吸収スペクトルをそれぞれ図10及び11に示す。

参考例 6

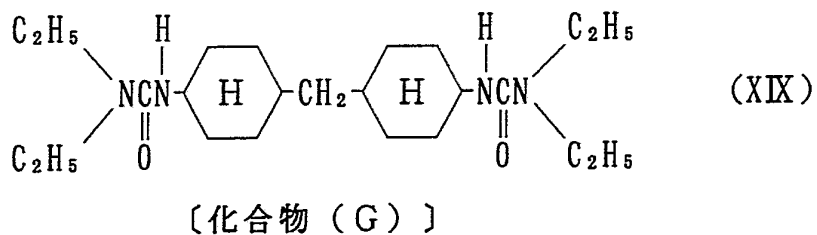
化合物 (F) (下記式 (XVIII) の化合物) の合成例



参考例 3 における m-キシリレンジイソシアネート 8.24 g の代わりにヘキサメチレンジイソシアネート 8.00 g を加えた。その他の操作は参考例 3 と同様に行うが、攪拌終了後、1 時間室温で攪拌した後、エバポレーターで 50°C の温度をかけ未反応の DEA および THF を除去した。白色粉体である化合物 (F) を 15.00 g 得た。

化合物 (F)	収率	100%
	融点	107~110°C

この化合物の赤外吸収スペクトルを図12に示す。

参考例 7化合物 (G) (下記式 (XIX) の化合物) の合成例

参考例 3 における m-キシリレンジイソシアネート 8.24 g の代わりにジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 8.49 g を加えた。その他の操作は参考例 3 と同様な操作を行い、白色粉体である化合物 (G) 7.84 g を得た。

化合物 (G)	収率	55%
	融点	150~157°C

この化合物の赤外吸収スペクトルを図 13 に示す。

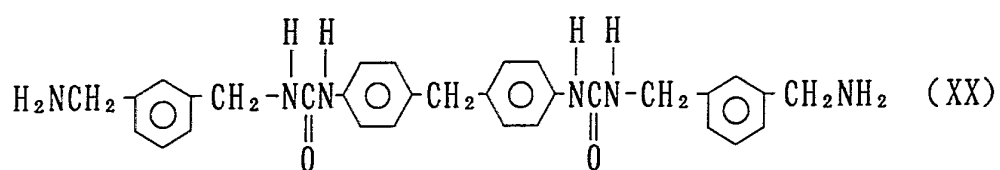
また、参考例 1 ~ 7 で合成される化合物 (A) ~ (G) の原料であるジイソシアネート化合物と 2 級アミンの組合せを表 1 に記す。

表 1

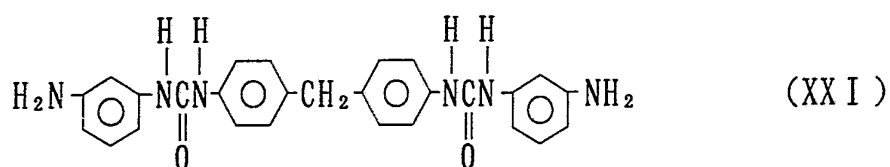
		ジイソシアネート化合物	2級アミン
参考例1	化合物 (A)	4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート	エチレンジアミン
参考例2	化合物 (B)	"	エチルアルコール
参考例3	化合物 (C)	m-キシリレンジイソシアネート	エチレンジアミン
参考例4	化合物 (D)	トルエン-2, 4-ジイソシアネート	"
参考例5	化合物 (E)	イソフロロンジイソシアネート	"
参考例6	化合物 (F)	ヘキサメチレンジイソシアネート	"
参考例7	化合物 (G)	ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート	"

実施例 5

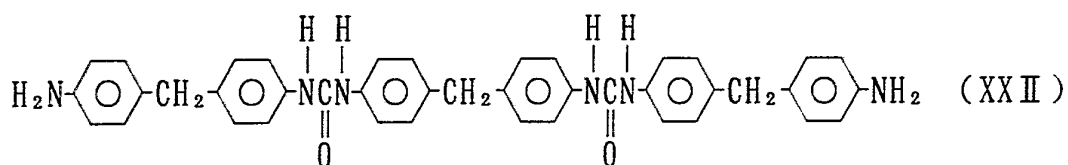
本発明の化合物 (4) ~ (13) (下記式 (XX) ~ (XXIX) の化合物) の合成例



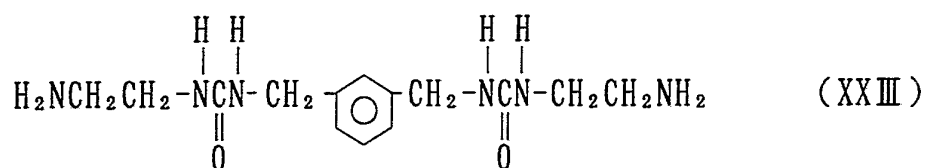
〔化合物 (4) 〕



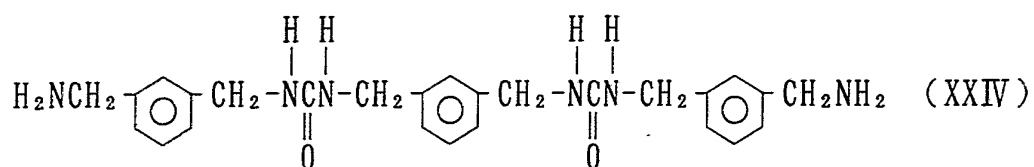
〔化合物 (5) 〕



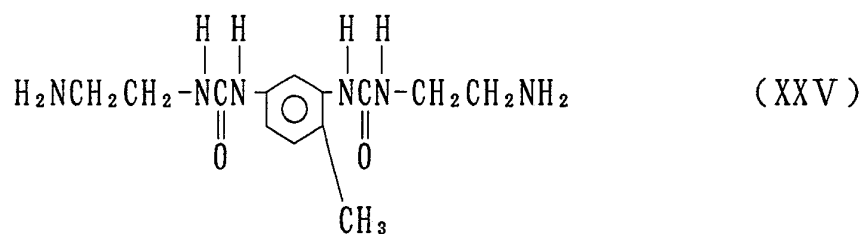
〔化合物 (6) 〕



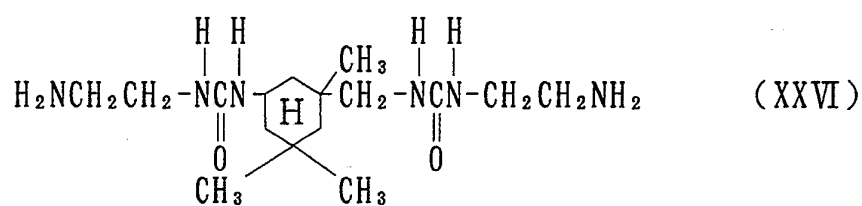
〔化合物 (7) 〕



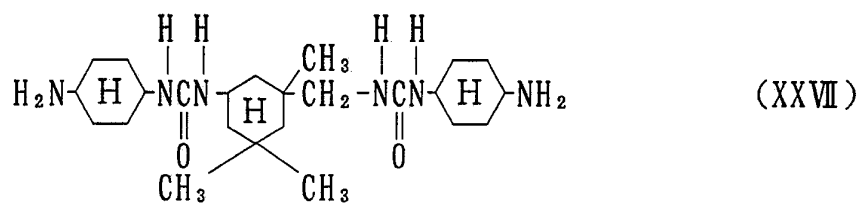
〔化合物 (8) 〕



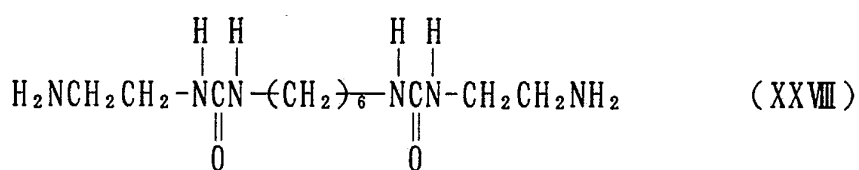
〔化合物 (9) 〕



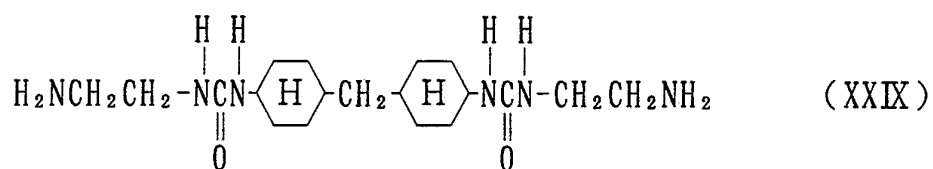
〔化合物 (10) 〕



〔化合物 (11) 〕



〔化合物 (12) 〕



〔化合物 (13) 〕

参考例 1 及び 3 ～ 6 で得られた化合物 (A), (C) ～ (G) と各種ジアミンを表 2 に示す組合せと量で蒸留管付の三角フラスコに仕込、攪拌しながら、ゆっくりと加熱した。化合物 (A), (C) ～ (G) はそれぞれのジアミンに溶解した後、沸騰を始めた。約 1 時間後、加熱を止め、十分冷却した後、THF 60ml 添加し反応物を析出させて THF にて洗浄濾過し、室温で真空ポンプにて減圧乾燥すると、白色粉体の化合物が得られた。これらの化合物の赤外吸収スペクトルを図 14 ～ 23 にそれぞれ示す。

表 2

		添加量 (g)	ジアミン	添加量 (g)	溶媒	収率 (%)	融点 (℃)
実施例 1	化合物 (1)	化合物 (A)	60	イソフタジアミン	400	未使用	288~306
実施例 2	化合物 (2)	"	60	1,2-ビス(4-フェニル)エタジアミン	494	未使用	292~297
実施例 3	化合物 (3)	"	10	4,4'-ビス(4-フェニル)ジエタジアミン	58.7	未使用	287~291
実施例 5	化合物 (4)	"	1.0	m-キシレンジアミン	10.0	未使用	- "
"	化合物 (5)	"	1.0	m-フェニレンジアミン	5.5	トルエン	- "
"	化合物 (6)	"	1.0	4,4'-ジ(4-フェニル)ジエタジアミン	10.0	トルエン	- "
"	化合物 (7)	化合物 (C)	1.0	イソフタジアミン	5.0	未使用	153~154
"	化合物 (8)	"	1.0	m-キシレンジアミン	8.16	未使用	174~179
"	化合物 (9)	化合物 (D)	1.0	イソフタジアミン	5.0	未使用	247~251
"	化合物 (10)	化合物 (E)	1.0	イソフタジアミン	5.0	未使用	135~142
"	化合物 (11)	"	0.6	1,4-ジ(4-フェニル)ベンジジアミン	1.86	未使用	175~180
"	化合物 (12)	化合物 (F)	1.0	イソフタジアミン	5.0	未使用	189~191
"	化合物 (13)	化合物 (G)	0.6	イソフタジアミン	5.0	未使用	181~183

1) 目視では450℃以下では融点が認められなかった

次に、本発明のジアミノウレア化合物を鎖伸長剤に用いた場合の実施例を示す。

なお、実施例に記載してある物性測定は以下の方法にて行った。

1) 破断強度、破断伸度

温度20℃、湿度65%の条件下で、引っ張り試験機（オリエンテック（株）製 UTM-Ⅲ-100型）により測定した。

試験機に掴み間隔50mmで試験糸または2mm幅の試験フィルムをセットし、変形速度1000%/分で破断するまで引っ張り、破断時の応力（強度）と、伸度（原長に対する%）を測定した。なお、試験フィルムの応力は断面積当りの応力に補正した。（フィルムの熱処理後の測定値補正は、熱処理前のフィルム断面積の値を使用した。）

2) 残留歪、回復時の緊迫力

破断強度、破断伸度の測定と同様に試験体をセットし、変形速度1000%/分で引っ張り、伸長を300%まで止め、直ちに回復速度1000%/分で回復させ、それを3回繰り返し、3回目回復時の100%および200%伸長での応力（緊迫力）を測定すると共に、張力0となった時点にある残留歪を測定した。なお、試験フィルムの応力は断面積当りの応力に補正した。（フィルムの熱処理後の測定値補正は、熱処理前のフィルム断面積の値を使用した。）糸の場合は、1本で測定すると、測定値が小さくなるため、5本引き揃えて測定しその値を測定値とした。また、熱処理後の試験体の試験機へのセットは処理前の50mmの地点をそのまま掴み間隔50mmでセットし

た。

3) 熱処理

熱処理は高温高圧染色機 (NISSEN CORPORATION TYPE 12 LMP-E) により行った。被処理部分50mmの試験糸または2mm幅試験フィルムを80%伸長して90mmとし、染色機内部のポット内でイオン交換水に浸漬させて処理した。処理条件は、内部温度70℃から2.5℃/分で昇温してゆき130℃で3時間保ち、その後冷却、減圧を行った。染色機より取り出した試験体は、温度20℃、湿度65%の雰囲気で一昼夜風乾し、物性測定を行った。

4) 熱セット率

熱処理により生じた歪を測定し熱処理前に伸長した長さ(40mm)に対する割合(%)を熱セット率とした。

$$\begin{aligned}\text{熱セット率 (\%)} &= \{(I - I_0) / (I_1 - I_0)\} \times 100 \\ &= \{(I - 50) / 40\} \times 100\end{aligned}$$

I_0 : サンプル長 (50mm)

I_1 : 伸長後のサンプル長 (90mm)

I : 熱処理後のリラックス状態のサンプル長 (mm)

5) 強力保持率

熱処理前の破断強度に対する熱処理後の破断強度の割合(%)を強力保持率とした。

$$\text{強力保持率 (\%)} = (T_{sa} / T_{sb}) \times 100$$

T_{sa} : 熱処理後の破断強度 (g)

T_{sb} : 熱処理前の破断強度 (g)

6) 熱切断秒数

被試験部分 140mmの試験糸または2mm幅の試験フィルムを50%伸長して210mmとし、180℃の熱体に押し当て(接触部分約10mm)切断されるまでの秒数を測定した。

実施例 6

本発明に用いるジアミノウレア化合物(N, N' - (メチレンジー4, 1-フェニレン)ビス〔2-(エチルアミノ)-ウレア〕)(以下化合物(1)と略す)を用いたポリウレタンウレアの製造例

THFとネオペンチルグリコール(以下NPGと略す)の共重合ジオール(NPG含有量10モル%、数平均分子量1780)400重量部とMDI 80.8重量部とを、窒素ガス雰囲気中70℃で5時間攪拌しつつ反応させ、末端イソシアネート基を有する中間重合体を得た。次いで、室温まで冷却し、乾燥ジメチルアセトアミド(以下DMAcと略す)を加えて濃度40重量%の中間重合体溶液とした。

次いで、DEA 3.87重量部を含むDMAc溶液を加えしばらく攪拌した後、中間重合体溶液を-20℃まで冷却し、本発明で用いる化合物(1) 26.5重量部を含むDMAc溶液を、激しく攪拌された中間重合体溶液中へ加え、濃度30重量%のポリウレタンウレア溶液を得た。

次いで、酸化防止剤として分子量約2300のp-クレゾールとジシクロペンタジエンおよびイソブテンの縮合生成物(以下安定剤Aと略す) 5.1重量部(ポリマー固形分に対し1重量%に相当)を添加し攪拌混合し、濃度30重量%、粘度2700

ポイズ／30℃の紡糸用組成液を得た。

これを熱風温度が 270℃に保たれた乾式紡糸機にオリフィスを通して供給し、繊度40デニールの糸を得た。

また、濃度30重量％紡糸用組成液にDMAcを添加して濃度20重量％とし、この組成液を、脱泡後、ガラス板の上に0.600mm アプリケーターを用いてキャストし、70℃で16時間乾燥させ厚さ約 100 μ mのフィルムを得た。このフィルムを2mm幅にカットし物性測定用のサンプルとした。得られた糸について、物性測定の結果を表3に示す。

比較例 1

本発明で用いる化合物（1）の代わりに従来公知のEDAを用いた例

実施例6における化合物（1）26.5重量部の代わりに、これと同等モル量のEDA4.31重量部加える以外はすべて実施例6と同様の操作を行い、繊度40デニールの糸と厚さ約 100 μ mのフィルムを得た。

得られた糸について物性測定の結果を表3に示す。

表 3

	未処理糸物性						熱処理後糸物性					
	熱切断 秒数 (秒)	破断		緊迫力 ¹⁾		残留 歪 (%)	破断 強度 (g)	強力 保持率 (%)	緊迫力 ¹⁾		残留 歪 (%)	熱 収縮率 (%)
		強度 (g)	伸度 (%)	100% (g)	200% (g)				100% (g)	200% (g)		
実施例 6 の糸	1600	48	630	4.5	8.5	16	40	87	1.5	4.4	57	61
比較例 1 の糸	200	65	610	3.1	5.5	23	34	52	0.7	3.2	82	90

1) 緊迫力 緩度 40 デニールの糸を 5 本引き揃えて測定した時の値

表 3 から明らかなように本発明であるジアミノウレア化合物を鎖伸長剤として用いたポリウレタンウレアは、従来公知のジアミンである E D A を用いた場合よりも、熱切断秒数、熱処理後の強力保持率、緊迫力、熱セット率に数段優れている。

実施例 7 ～ 9

本発明で用いる化合物（１）と公知ジアミンを混合して用いた例

実施例 7 ～ 9 では、鎖伸長剤として化合物（１）と公知の 2 官能性ジアミンである E D A を混合して用い、それぞれその混合比を変えて重合を行った。

すなわち、実施例 6 における化合物（１）26.5 重量部の代わりに、これと同等モル量の化合物（１）と E D A の混合物（表 4 に示す量）を加えた。この操作以外は、すべて実施例 6 と同様の操作を行い、厚さ約 100 μ m のフィルムを得た。

得られたフィルムについて物性測定の結果を表 4 に示す。また、実施例 6 と比較例 1 において得られたフィルムの物性測定の結果も併せて表 4 に記す。

表4

	ジ77シ 混合比 化合物 (1) / EDA (モル%/モル%)	ジアミン量		未処理フィルム物性						熱処理後フィルム物性					
				熱切断 秒数 (秒)	破 断		緊 迫 力		残留 歪 (%)	破断 強度 kg/cm ²	強力 保持率 (%)	緊 迫 力		残留 歪 (%)	熱 収縮率 (%)
		化合物 (1) (g)	EDA (g)												
					強度 kg/cm ²	伸度 (%)	100% kg/cm ²	200% kg/cm ²				100% kg/cm ²	200% kg/cm ²		
実施例 6	100/0	26.53	0	318	687	979	14.7	27.3	18	421	61	4.6	15.4	72	73
実施例 7	75/25	19.90	1.08	204	687	983	12.2	22.1	17	365	55	3.6	11.7	72	75
実施例 8	50/50	13.27	2.16	146	653	995	12.9	22.8	17	281	43	2.3	9.2	81	83
実施例 9	25/75	6.63	3.23	89	630	973	13.5	22.5	16	231	37	1.5	7.8	84	90
比較例 1	0/100	0	4.31	30	612	960	12.0	21.2	20	158	26	1.1	6.2	90	95

本発明で用いるジアミノウレア化合物は、単独または公知ジアミンとの併用でも、耐熱性向上について大きな効果が認められる（熱切断秒数、強力保持率、熱処理後の緊迫力、熱セット率）。

図25及び図26に、表4の熱切断秒数及び緊迫力の値をそれぞれグラフに表した。これらのグラフより、ジアミノウレア化合物の混合モル比は、少量でも、耐熱性向上について効果が発揮され、好ましくは10%以上、更に好ましくは20%以上の混合モル比でより大きな効果が発揮される。

比較例 2 ～ 5

化合物（1）の代わりに化合物（1）を構成する同等モル量のMDIとEDAを用いた例

実施例6～9における化合物（1）の代わりに化合物（1）を構成しているMDIとEDA（化合物（1）は1分子のMDIと2分子のEDAから成る）を実施例6～9において用いた化合物（1）の量に相当する量、鎖伸長剤として加え、ポリウレタンウレアを重合した。

すなわち、実施例6と同様の方法で得られた濃度40重量%の中間重合体溶液に、さらに追加添加MDIとして表5に示す量のMDIを追加添加し溶解させ、次いで、DEA 3.87重量部を含むDMAc溶液を加えしばらく攪拌した後、中間重合体溶液を-20℃まで冷却し、表5の比較例2～5に示した量のEDAを含むDMAc溶液を、激しく攪拌された中間重合体溶液中へ加え、濃度30重量%のポリウレタンウレア溶液を得た。

次いで、安定剤 A をポリマー固形分 1 % に相当する量を各々添加し、攪拌混合した。

これを実施例 6 と同様にフィルム作成を行い、厚さ約 100 μm のフィルムを得た。得られたフィルムについて物性測定の結果を表 5 に示す。

比較例 2～4 は、化合物 (1) 1 モルは 1 モルの MDI と 2 モルの EDA に対応しているという観点から、実施例 6～9 においてそれぞれ添加した化合物 (1) の量に対してそれぞれそれに相当する MDI と EDA を添加したものである。そして、比較例 2 は実施例 6 に、比較例 3 は実施例 7 に、比較例 4 は実施例 8 に、比較例 5 は実施例 9 に、各々対応している。それぞれ化合物 (1) を用いたものと MDI 及び EDA を用いたものを比較すると、本発明で用いるジアミノウレア化合物を用いた方が明らかに耐熱性が数段向上している（熱切断秒数、強力保持率、熱処理後緊迫力）。

実施例 10

ポリマージオールにポリテトラメチレングリコール（以下 PTMG と略す）を用いた例

数平均分子量 1830 の PTMG 400 重量部と MDI 74.9 重量部とを、窒素ガス雰囲気中 70℃ で 5 時間攪拌しつつ反応させ、末端イソシアネート基を有する中間重合体を得た。次いで、この中間重合体を 10℃ まで冷却し、乾燥 DMAc を加えて濃度 40 重量 % の中間重合体溶液とした。

次いで、化合物 (1) 55.8 重量部と DEA 0.83 重量部とを含む DMAc 溶液を激しく攪拌された中間重合体溶液中へ加え、濃度 30 重量 % 粘度 3800 ポイズ / 30℃ のポリウレタンウレア溶液を得た。

重合後、この溶液を直ちに濃度 20 % に希釈し、安定剤 A 5.3 重量部を添加し攪拌混合し、実施例 6 と同様な操作によりフィルム作成を行い、厚さ約 100 μm のフィルムを得た。得

られたフィルムについて物性測定の結果を表 6 に示す。

比較例 6

実施例 10 において本発明に用いる化合物 (1) の代わりに
同等モルの E D A を用いた例

実施例 10 における化合物 (1) 55.8 重量部の代わりに E D A 9.06 重量部を加える以外は、すべて実施例 10 と同様の操作を行い厚さ約 100 μ m のフィルムを得た。得られたフィルムについて物性測定の結果を表 6 に示す。

表 6

未処理フィルム物性						熱処理後フィルム物性						
熱切断 秒数	破 断		緊 迫 力		残留 歪 (%)	破断 強度 kg/cm ²	強力 保持率 (%)	緊 迫 力		残留 歪 (%)	熱 ヒート率 (%)	
	強 度 kg/cm ²	伸 度 (%)	100% kg/cm ²	200% kg/cm ²				100% kg/cm ²	200% kg/cm ²			
実施例10	309	900	820	17.3	28.4	27	460	51	7.4	19.7	65	73
比較例 6	173	892	791	14.9	24.7	30	205	23	4.6	14.1	74	87

本発明に用いるジアミノウレア化合物を鎖伸長剤に用いることにより、ポリウレタンウレアの耐熱性を大幅に向上させることが出来る。

実施例11, 12

本発明で用いるジアミノウレア化合物 (N, N' - (メチレンジ-4, 1-フェニレン) ビス [2 - (2-メチルエチルアミノ) -ウレア] (以下化合物 (2) と略す) 及び N, N' - (メチレンジ-4, 1-フェニレン) ビス [6 - (ヘキシルアミノ) -ウレア] (以下化合物 (3) と略す)) を用いた例

実施例6における化合物(1)の代わりに、実施例11では化合物(2)を、実施例12では化合物(3)をそれぞれ用いて重合を行った。その他は、実施例6と同様な操作を行い、厚さ約 100 μ mのフィルムを得た。そのフィルムを前記実施例と同様に熱処理、物性測定を行った結果、化合物(2)あるいは化合物(3)を用いたポリウレタンウレアは、従来公知のジアミンであるEDAを用いたポリウレタンウレアよりも、熱切断秒数、強力保持率、熱処理後緊迫力において優れた耐熱性を示した。

比較例7

ポリウレタンの重合例

MDI 18.7gとPTMG (分子量1830) 100 gをセパラブルフラスコ内で、窒素雰囲気下、攪拌しながら、70℃で5時間反応させ、プレポリマーを合成した後、室温に戻し、DMAc 178gを加えて溶解させた。次に、DMAc 102gに溶

解したEDA 1.04 gとDEA 0.28 gを、激しく攪拌されたプレポリマー中にすばやく添加し重合を行い、濃度30%のポリマー原液を得た。この原液の30℃での粘度は4000poiseであった。

この原液に直ちにDMAcを加え濃度20%にし、さらに酸化防止剤として安定剤Aを1.24 g（ポリマー固形分に対し1%）添加した。この20%原液から0.600mmのアプリーケーターを用いたフィルムをキャストし、70℃で16時間乾燥し、厚さ約100 μ mのフィルムを得た。

実施例13

高耐熱性ポリウレタンの重合例

MDI 18.7 gとPTMG（分子量1830）100 gをセパラブルフラスコ内で、窒素雰囲気下、攪拌しながら、70℃で5時間反応させ、プレポリマーを合成した後、室温に戻し、DMAc 178 gを加えて溶解させた。次に、DMAc 102 gに溶解した化合物（1）6.41 gとDEA 0.28 gを、激しく攪拌されたプレポリマー中にすばやく添加し重合を行い、濃度30%のポリマー原液を得た。この原液の30℃での粘度は3600 poiseであった。

比較例7と同様に原液の濃度を20%にし、ポリマー固形分に対して1%に相当する1.25 gの安定剤Aを添加し、フィルムを作成した。

比較例7及び実施例13で得られたフィルムをそれぞれ2 mm幅にカットし耐熱性試験のサンプルとした。耐熱性試験は、熱切断秒数で評価を行った。その結果を、表7に記す。

熱切断秒数：試料を50%伸長下で 180℃の熱体に押し当て切断までの時間を測定。

表 7：本発明化合物を用いた高耐熱性ポリ
ウレタンフィルムの熱切断秒数

サ ン プ ル	熱切断秒数
実施例13の 高耐熱性ポリウレタンフィルム	383秒
比較例 7 の ポリウレタンフィルム	85秒

次に、本発明のジアミノウレア化合物を高分子量化添加剤として用いた場合の実施例を示す。

なお、実施例に記載の物性測定は、以下の方法にて行った。

1) 極限単糸デニール

紡糸用組成液の紡糸時の曳糸性を極限単糸デニールにて評価した。極限単糸デニールは以下のようにして求めた。乾式紡糸において40デニール／4フィラメントの糸を一旦捲き取り速度を 600m/min に3分間固定した後、捲き取り速度を徐々に上昇させ、紡糸筒内で糸切れを発生した時点での捲き取り速度をX m/min とする1フィラメント当りの極限単糸デニールは次式で算出できる。

$$\text{極限単糸デニール} = (40 / 4) \times (600 / X)$$

X : 糸切れ時の捲き取り速度 (m/min)

極限単糸デニールが小さいほどその紡糸用組成液は、曳糸性が良いといえる。

2) 結節強度

温度20℃、湿度65%の条件下で、引っ張り試験機（オリエンテック（株）製 UTM-Ⅲ-100型）により測定した。

掴み間隔50mmで試料の掴み間の中央に結節を作り変形速度1000%/分で破断するまで引っ張り、破断時の応力（強度）を測定した。なお、測定値は右方向に結んだ試験糸と左方向に結んだ試験糸を同数測定し（それぞれn=5）、結節部で破断したことを確認した上でその平均をとった。

3) 破断強度、破断伸度、残留歪、回復時の緊迫力

前述の方法と同様に行った。

4) 熱セット率

掴み間隔50mmの試験糸または2mm幅の試験フィルムを80%伸長して90mmとし、沸騰水中に1時間浸漬し、次いで、80%伸長のまま120℃で1分間乾熱セットを行った。熱セットにより生じた歪を測定し熱処理前に伸長した長さ（40mm）に対する割合（%）を熱セット率とした。

$$\begin{aligned}\text{熱セット率 (\%)} &= \{(I - I_0) / (I_1 - I_0)\} \times 100 \\ &= \{(I - 50) / 40\} \times 100\end{aligned}$$

I₀ : サンプル長 (50mm)

I₁ : 伸長後のサンプル長 (90mm)

I : 熱処理後のリラックス状態のサンプル長 (mm)

5) 還元粘度数 (η_{sp}/C)

ポリマー分子量の評価として還元粘度数を測定した。すなわち、試験フィルムを濃度 0.005 g/ml で DMA c に溶解し、オストワルド粘度計にて 25°C の恒温水槽中で溶媒と溶液の流下時間を測定した。次式により、還元粘度数を求めた。

$$(\eta_{sp}/C) = \{(t - t_0)/t_0\} \cdot 1/C$$

t : 溶液の流下速度 (秒)

t_0 : 溶媒の流下速度 (秒)

C : ポリマー濃度 (g/ml)

実施例 14

数平均分子量 1830 の PTMG 400 重量部と MDI 87 重量部とを窒素ガス雰囲気中 70°C で 3 時間攪拌しつつ反応させ、末端イソシアネート基を有する中間重合体を得た。次いで、室温まで冷却し、乾燥 DMA c を加えて、濃度 40 重量% の中間重合体溶液とした。

次いで、EDA 7.28 重量部と DEA 1.11 重量部とを含む DMA c 溶液を激しく攪拌された中間重合体溶液中に加え、濃度 30 重量% のポリウレタンウレア溶液を得た。

次いで、酸化防止剤として安定剤 A 5.0 重量部 (ポリマー固形分に対し 1 重量% に相当) を添加し攪拌混合した。

さらに、本発明で用いるジアミノウレア化合物である化合物 (1) を 2.81 重量部 ($A/B = 0.5$) 含む DMA c 溶液を加え、混合、脱泡し、濃度 30 重量%、粘度 3400 ポイズ/30°C の紡糸用組成液を得た (A: 添加するジアミノウレア化合物のモル量、B: ポリウレタンウレア重合体の製造に用いられ

た1官能性アミンのモル量を表す)。

これを熱風温度が 270℃に保たれた乾式紡糸機にオリフィスを通して供給し、繊度40デニールの糸を得た。

また、濃度30重量%紡糸用組成液にDMAcを添加して濃度20重量%とし、この組成液をガラス板の上に 0.600mmアプリケーターを用いてキャストし、70℃で16時間乾燥させ厚さ約 100 μ mのフィルムを得た。このフィルムを2mm幅にカットし物性測定用のサンプルとした。

得られた糸について物性測定の結果を表8に示す。フィルムについて物性測定の結果を表9に示す。

実施例15, 16

実施例14における化合物(1) 2.81重量部の代わりに、実施例15では化合物(2) 3.02重量部 ($A/B = 0.5$) を、実施例16では化合物(3) 3.66重量部 ($A/B = 0.5$) を加える以外は、すべて実施例14と同様の操作を行い繊度40デニールの糸と厚さ約 100 μ mのフィルムを得た。

これらの糸について物性測定の結果を表8に示す。フィルムについて物性測定の結果を表9に示す。

比較例 8

公知技術(特開昭59-129257号公報)の例

実施例14における化合物(1) 2.81重量部の代わりに、式(VIII)で表される公知化合物を3.01g加える以外は、すべて実施例14と同様の操作を行い繊度40デニールの糸と厚さ約 100 μ mのフィルムを得た。

得られた糸について物性測定の結果を表8に示す。フィル

ムについて物性測定の結果を表 9 に示す。

比較例 9

公知技術（特開平 1 -170648号公報）の例

実施例14と同様の方法で得られた濃度40重量%の中間重合体溶液に、EDA 8.13重量部とDEA 0.93重量部とを含むDMAc溶液を激しい攪拌下に加え、遊離のアミノ基を重合体末端に含む濃度30重量%のポリウレタンウレア溶液を得た。

次いで、安定剤A 5.0重量部を添加し、攪拌混合した。

さらに、式（Ⅷ）で表される公知化合物を2.52重量部を含むDMAc溶液を加えて攪拌混合、脱泡し、濃度30重量%の紡糸用組成液を得た。

これを実施例14と同様に紡糸とフィルム作成を行い、繊度40デニールの糸と厚さ約 100 μ mのフィルムを得た。

得られた糸について物性測定の結果を表 8 に示す。フィルムについて物性測定の結果を表 9 に示す。

比較例10

本発明のジアミノウレア化合物無添加の例

ジアミノウレア化合物である化合物（1）を添加することなしに、それ以外は、すべて実施例14と同様にして得られた濃度30重量%の紡糸用組成液をやはり、実施例14と同様に紡糸とフィルム作成を行い、繊度40デニールの糸と厚さ約 100 μ mのフィルムを得た。

得られた糸について物性測定の結果を表 8 に示す。フィルムについて物性測定の結果を表 9 に示す。

表 8

	極限 単糸 デニール d	結節 強度 g	破断		緊迫力		残留歪 %	熱 伸率 %
			強度 g	伸度 %	100% g	200% g		
本 発 明	実施例14の糸 ジアミノウレア化合物 (1)	1.7	59.6	653	0.91	1.44	14	34
	実施例15の糸 ジアミノウレア化合物 (2)	1.8	58.3	644	0.88	1.41	16	36
	実施例16の糸 ジアミノウレア化合物 (3)	1.8	51.4	643	0.83	1.40	18	39
比 較 例	比較例8の糸 特開昭59-129257号公報の例	3.5	39.9	639	0.77	1.25	26	44
	比較例9の糸 特開平1-170648号公報の例	2.7	41.2	640	0.75	1.26	25	42
	比較例10の糸 ジアミノウレア化合物無添加の例	2.0	49.3	641	0.73	1.24	27	48

表 9

	還元 粘度 η_{sp} /C	破 断		緊 迫 力		残留歪 %	熱 伸率 %
		強 度 kg/cm ²	伸 度 %	100% kg/cm ²	200% kg/cm ²		
本 発 明							
実施例14のフィルム ジアミノウレア化合物 (1)	2.81	721	756	17.0	31.1	26	40
実施例15のフィルム ジアミノウレア化合物 (2)	2.38	718	741	16.3	29.4	28	44
実施例16のフィルム ジアミノウレア化合物 (3)	2.36	718	740	16.2	29.3	28	44
比較例							
比較例8のフィルム 特開昭59-129257号公報の例	1.51	703	729	15.0	24.0	30	51
比較例9のフィルム 特開平1-170648号公報の例	1.65	715	738	15.2	25.6	29	49
比較例10のフィルム ジアミノウレア化合物無添加の例	1.32	709	731	14.4	23.0	31	56

表 8 及び 9 の結果より明らかなように、本発明により得られた糸及びフィルムは公知の技術に比較して曳糸性、結節強度、弾性特性、耐熱性が大きく向上している。

実施例 17

THF と NPG の共重合ジオール（NPG 含有量 12 モル %、数平均分子量 2074）400 重量部と MDI 83 重量部とを、窒素ガス雰囲気中 70℃ で 5 時間攪拌しつつ反応させ、末端イソシアネート基を有する中間重合体を得た。次いで、室温まで冷却し、乾燥 DMAc を加えて濃度 40 重量 % の中間重合体溶液とした。

次いで、EDA 7.91 重量部と DEA 1.01 重量部とを含む DMAc 溶液を激しく攪拌された中間重合体溶液中へ加え、濃度 30 重量 % のポリウレタンウレア溶液を得た。

次いで、安定剤 A 4.9 重量部を添加し攪拌混合した。

さらに、本発明で用いるジアミノウレア化合物である化合物（1）を 2.55 重量部（ $A/B = 0.5$ ）含む DMAc 溶液を加え、混合、脱泡し、濃度 30 重量 %、粘度 3700 ポイズ / 30℃ の紡糸用組成液を得た。

これを実施例 14 と同様に紡糸を行い、繊度 40 デニールの糸を得た。

得られた糸について物性測定の結果を表 10 に示す。

比較例 11

公知技術：本発明の化合物に類似した公知の芳香族ジウレア化合物添加の例

実施例 17 における本発明の化合物（1）2.55 重量部の代わ

りに、式（Ⅷ）で表される公知化合物を2.74 gを加える以外は、すべて実施例17と同様に操作を行い繊度40デニールの糸を得た。

得られた糸について物性測定の結果を表10に示す。

比較例12

ジアミノウレア化合物無添加の例

ジアミノウレア化合物である化合物（1）を添加することなしに、それ以外は、すべて実施例17と同様にして濃度30重量%の紡糸用組成液を得た。これを実施例14と同様に紡糸を行い、繊度40デニールの糸を得た。

得られた糸について物性測定の結果を表10に示す。

表 10

	極限 単糸 デニール d	結節 強度 g	破断		緊迫力		残留歪 %	熱 収縮率 %
			強度 g	伸度 %	100% g	200% g		
本発明である 実施例 17 の糸	1.7	65.0	73.5	665	1.01	1.99	15	33
比較例 11 の糸 公知の芳香族ジウレア化合物添加の例	3.7	47.5	69.9	640	0.81	1.68	19	39
比較例 12 の糸 ジアミノウレア化合物無添加の例	1.8	58.6	68.5	662	0.77	1.55	19	41

この様に、本発明は、ポリウレタンウレア重合体の原料としてTHFとNPGの共重合体ジオールを用いた場合でもその効果は十分に発揮される。

実施例18～22

実施例14と同様な方法で得られた濃度30重量%のポリウレタンウレア溶液に安定剤A 5.0重量部を添加し、攪拌混合した。さらに、化合物(1)を表11に示す量添加し、混合、脱泡した。実施例14と同様な操作を行い、それぞれ厚さ約100 μ mのフィルムを得た。これらのフィルムについて物性測定の結果を表11に示す。

表 11

	A/B	還元 粘度 η_{sp} /C	破 断		緊 迫 力		残留歪 %	熱 セット率 %
			強 度 kg/cm ²	伸 度 %	100% kg/cm ²	200% kg/cm ²		
本 発 明 の 方 法	実施例18のフィルム	0.005	717	740	16.1	27.2	28	46
	実施例19のフィルム	0.05	718	750	16.4	28.6	27	43
	実施例20のフィルム	0.5	721	756	17.0	31.1	26	40
	実施例21のフィルム	2.0	718	740	16.3	28.1	27	44
	実施例22のフィルム	3.0	717	740	16.3	28.0	29	46
比 較 例	比較例8のフィルム 特開昭59-129257号公報の例	—	703	729	15.0	24.0	30	51
	比較例9のフィルム 特開平1-170648号公報の例	—	715	738	15.2	25.6	29	49
	比較例10のフィルム ジアミノウレア化合物無添加の例	—	709	731	14.4	23.0	31	56

(但し、式中、A：化合物(1)の添加モル量、B：添加混合するポリウレタンウレア重合体製造に用いられた1官能性アミンのモル量を表す。)

表11の結果から明らかなように、本発明におけるジアミノウレア化合物の添加量は、添加モル量をAモル、添加混合するポリウレタンウレア重合体製造に用いられた1官能性アミンのモル量をBモルとすると、 $0.005 \leq A/B \leq 3.0$ で効果がみられる。

次に、本発明のジアミノウレア化合物を鎖伸長剤として用いたポリウレタンウレアのハードセグメントの分子量分布分析の実施例を示す。

なお、実施例に記載してある高速液体クロマトグラフィーの測定は、下記の条件で行った。

装置	島津製作所製 LC-6A
移動相	DMSO(LiCl0.02M)/液クロ用THF 3 : 4
流量	0.6 ml/min
カラム	YMC社製 AM-313(ODS) × 3本
カラム温度	50°C
UV測定波長	290nm

実施例23

実施例6で得られた濃度30重量%のポリウレタンウレア溶液5gに30gのDMAcを加え、それを攪拌しながら90gのメタノールを滴下した。析出物をガラスフィルター(3G4)にて濾過しフィルター上でメタノール洗浄した。更に、得ら

れた固形分中のDMAcを除去するために150gのメタノールに1昼夜浸漬しておき、その後、ガラスフィルター（3G4）にて濾過、メタノール洗浄し、80℃、2時間真空乾燥を行い、約1.5gのポリウレタンウレアの固形分を得た。

得られた固形分1.5gのうち0.8gを三角フラスコにとり、10mlの60%過塩素酸を加え、時々振とうしながら、60℃で34時間処理した。

過塩素酸処理が終わると室温まで冷却し、三角フラスコ中の内容物をイオン交換水150mlを用いてビーカーへ移して、ハードセグメントを析出させた。析出物をガラスフィルター（3G4）にて濾別し、フィルター上でイオン交換水にて十分に洗浄した。さらに、1N水酸化ナトリウム水溶液50mlで洗浄し、再度イオン交換水にて十分に洗浄した。洗浄された析出物を、80℃、2時間真空乾燥を行い、ポリウレタンウレア重合体のハードセグメント部分を固形分として得た。理論収量に対する収率は93%であった。

$^1\text{H-NMR}$ 測定を行い、ベンゼン環には含まれたメチレン基の積分強度比よりハードセグメントの平均分子量を求めたところ、分解前のポリマーのハードセグメントの平均分子量は935、又、分解処理後、取り出したハードセグメントの平均分子量は934であった。

得られた固形分をDMSO-THF溶液を用いて0.1%溶液とし、0.45 μm のフィルターを通して高速液体クロマトグラフィー用試料とした。これを、マイクロシリンジで20 μl 打ち込み、前記条件にて測定を行った。

実施例 6 ～ 9 及び比較例 1 ～ 5 のポリマーについて同様な測定を行い、液体クロマトグラムを得た。これらの測定結果を図 26 ～ 34 に示す。これらのチャートから垂直分割によりそれぞれ分子量の異なるハードセグメントの割合を求めた。その結果を表 12 に示す。

表12

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1
化合物(1) /EDA (モル%)	100 / 0	75 / 25	50 / 50	25 / 75	0 / 100
ビーク面積比	P1	12%	23	39	52
	P2	53%	49	41	35
	P3	13%	15	14	10
	P4	22%	13	6	3
	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	
ビーク面積比	P1	23	35	37	41
	P2	28	34	31	36
	P3	21	18	17	15
	P4	28	12	14	8

表12より本発明の化合物（1）を鎖伸長剤に用いたものはその混合比が増加するにつれ（ハードセグメントの平均分子量も増加していく）、P 2（U 4ハードに相当）のピーク面積比が増えており、P 1（U 2ハードに相当）のピーク面積比が減っている。それらに対応した、化合物（1）を用いずにそれに相当するEDAとMDIにより合成されたものは、ハードセグメントの平均分子量が大きくなるにつれP 3（U 6ハードに相当）、P 4（U 8ハードに相当）のピーク面積比が増加してくる。すなわち、本発明の化合物（1）を用いたもののハードセグメントの分布は、EDAとMDIにより合成されたものの分布よりかなりシャープであることが分かる。また、実施例6のポリマーのハードセグメント分析のピーク面積比においてP 1、P 3が存在するのは、添加した化合物（1）に微量のEDAが混入していたためと考えられる。

また、表12の異なるP 2の面積比を持つ各ポリウレタンウレア重合体に対応する物性（熱切断秒数、熱処理後の緊迫力）を表4と表5より抜粋し図35及び36に示した。

これらの図よりP 2のピーク面積比が全体の40%以上になると優れた物性（熱切断秒数、熱処理後の緊迫力）を示すことが分かった。

実施例24

現在、上市されているポリウレタンウレア弾性繊維についてのハードセグメント分析について示す。

サンプルは、Lycra（ライクラ（商品名）T-156Cタイプ、

(デュポン社製)、Opelon (オペロン (商品名) T-127C タイプ、東レ・デュポン社製) で、前処理としてソックスレー抽出装置を用いアセトン、トルエンにて添加物の抽出を行った。その後の過塩素酸分解、液体クロマトグラフィー測定は実施例18と同様に行った。その結果を図37、38に示す。また、本発明の実施例6と同様な操作により得られた糸の測定結果を図39に示す。

これらの結果より、一般的なポリウレタンウレア弾性繊維のP1のピーク面積比は46~51%、P2のピーク面積比は32~35%であるのに対し、本発明のポリウレタンウレア弾性繊維のP1のピーク面積比は15%、P2のピーク面積比は50%であり、本発明のポリウレタンウレアが全く新しいタイプのものであることが分かった。

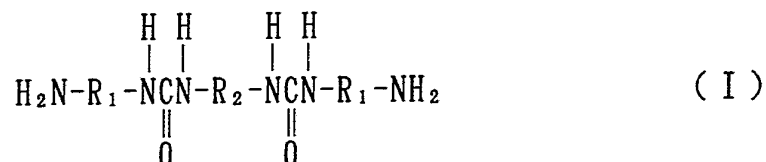
産業上の利用可能性

本発明の化合物は、樹脂 (ポリウレタンウレア、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレア) やエポキシ樹脂の硬化剤のジアミン原料として有用であり、特に、高耐熱性ポリウレタンウレア樹脂の成形品 (例えば弾性繊維及び、フィルム) の鎖伸長剤として、有用な新規なジアミノウレア化合物であり、本発明の製法に従えば、該化合物を高純度高収率で製造出来る。また、本発明の化合物を鎖伸長剤に用いるとハードセグメントの分子量分布を制御でき、製造されたポリウレタンウレアは大幅に耐熱性が改善される。本発明のポリウレタンウレアの弾性繊維は、高耐熱性を有するため、ポリエステル繊維と交編し、130℃でのポリエステル染色条件下での染色も

可能である。

請 求 の 範 囲

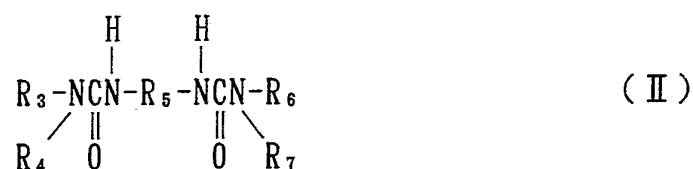
1. 式 (I) :



(式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、炭素原子数 2 ～ 8 の直鎖状または分岐状アルキレン基、炭素原子数 6 ～ 15 の脂環状アルキレン基、フェニレン基、炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル置換フェニレン基、炭素原子数 1 ～ 4 のモノあるいはジアルキレン置換フェニレン基またはメタンジフェニレン基を示す)

で表されるジアミノウレア化合物。

2. 式 (II) :



(式中、 R_3 、 R_4 、 R_6 及び R_7 は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ～ 4 の直鎖状または分岐状アルキル基を示し、 R_5 は炭素原子数 2 ～ 8 の直鎖状または分岐状アルキレン基、炭素原子数 6 ～ 15 の脂環状アルキレン基、フェニレン基、炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル置換フェニレン基、炭素原子数 1 ～ 4 のモノあるいはジアルキレン置換フェニレン基またはメタンジフェニレン基を示す)

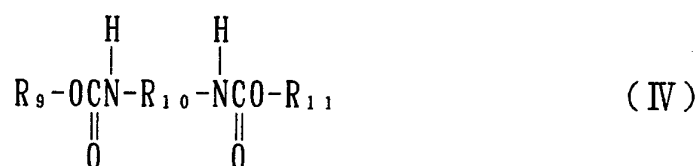
で表されるジウレア化合物と式 (III) :



(式中、 R_8 は炭素原子数 2～8 の直鎖状または分岐状アルキレン基、炭素原子数 6～15 の脂環状アルキレン基、フェニレン基、炭素原子数 1～4 のアルキル置換フェニレン基、炭素原子数 1～4 のモノあるいはジアルキレン置換フェニレン基またはメタンジフェニル基を示す)

で表されるジアミノ化合物とを反応させることを特徴とする請求の範囲第 1 項に係る式 (I) で表されるジアミノウレア化合物の製法。

3. 式 (IV) :



(式中、 R_9 及び R_{11} は、それぞれ独立に、炭素原子数 1～4 の直鎖状または分岐状アルキル基、シクロヘキシル基、フェニレン基、炭素原子数 1～4 の直鎖状または分岐状アルキル置換フェニル基を示し、 R_{10} は炭素原子数 2～8 の直鎖状または分岐状アルキレン基、炭素原子数 6～15 の脂環状アルキレン基、フェニレン基、炭素原子数 1～4 のアルキル置換フェニレン基、炭素原子数 1～4 のモノあるいはジアルキレン置換フェニレン基またはメタンジフェニレン基を示す)

で表されるジウレタン化合物と、式 (V) :



(式中、 R_8 は炭素原子数 2～8 の直鎖状または分岐状アルキレン基、炭素原子数 6～15 の脂環状アルキレン基、フェニ

レン基、炭素原子数 1～4 のアルキル置換フェニレン基、炭素原子数 1～4 のモノあるいはジアルキレン置換フェニレン基またはメタンジフェニル基を示す)

で表されるジアミノ化合物とを反応させることを特徴とする請求の範囲第 1 項に係る式 (I) で表されるジアミノウレア化合物の製法。

4. 数平均分子量が 500～100,000 のポリマージオールに過剰モル量の有機ジイソシアネートを反応させて、末端にイソシアネート基を有する中間重合体を合成し、次いで、2 官能性ジアミン化合物を反応させてポリウレタンウレアを製造する方法において、該 2 官能性ジアミン化合物の一部または全部に、請求の範囲第 1 項に係る式 (I) で表されるジアミノウレア化合物を用いることを特徴とするポリウレタンウレアの製造方法。

5. 数平均分子量 500～100,000 のポリマージオールに過剰モル量の有機ジイソシアネートを反応させて、末端にイソシアネート基を有する中間重合体を合成し、次いで、該中間重合体に 2 官能性ジアミン化合物と 1 官能性アミン化合物を反応させて得られるポリウレタンウレアに対して、請求の範囲第 1 項に係る式 (I) で表されるジアミノウレア化合物を、下記関係式を満足する量加えて得られる混合物を成形し、熱処理することを特徴とするポリウレタンウレア重合体の製造方法。

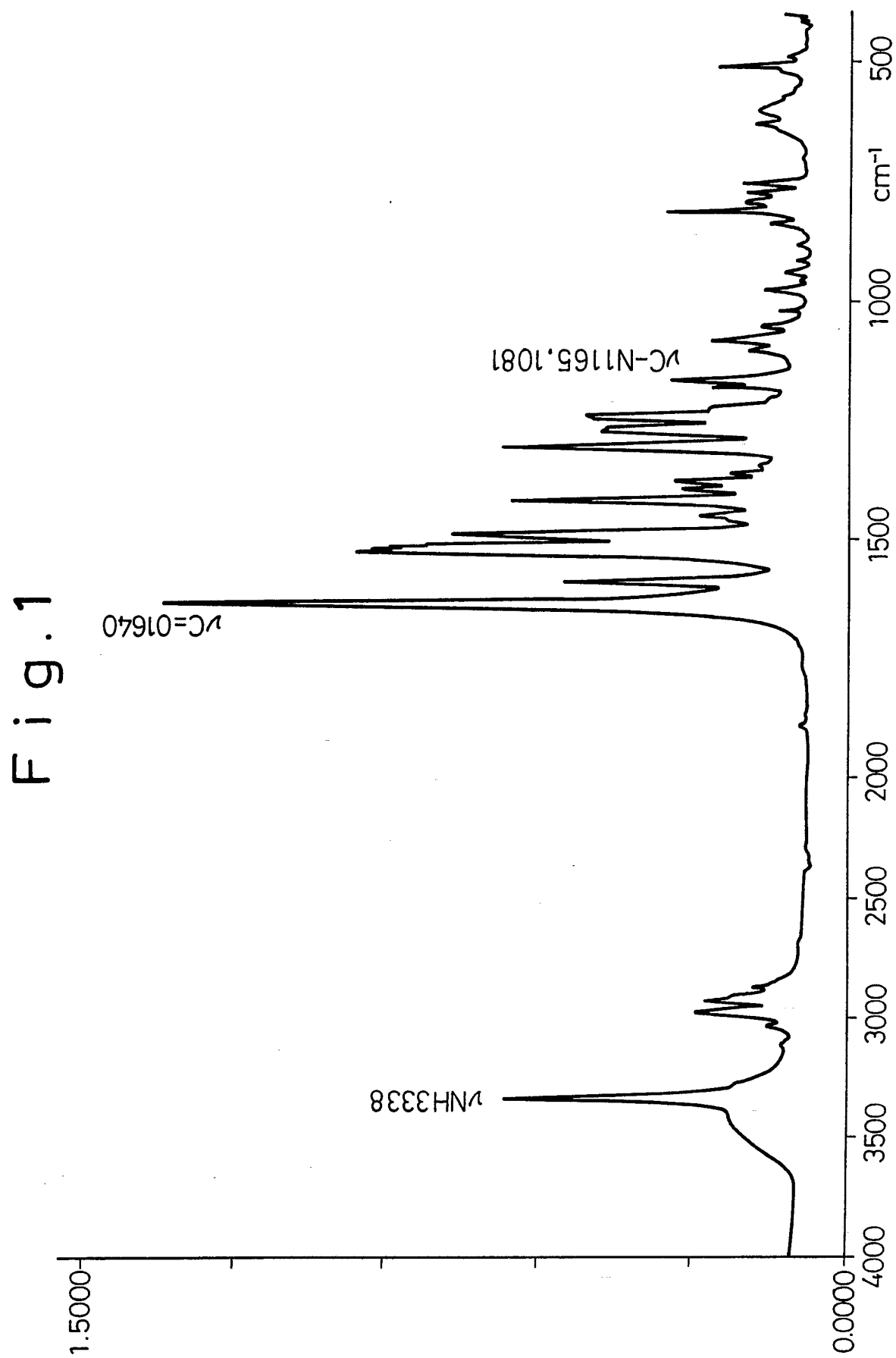
$$0.005 \leq A/B \leq 3$$

(但し、式中、A：上記式 (I) で表されるジアミノウレア

化合物の添加モル量、B：ポリウレタンウレア重合体の製造に用いられた1官能性アミンのモル量を表す。)

6. 数平均分子量 500～100,000 のポリマージオールに過剰モル量の有機ジイソシアネートを反応させて、末端にイソシアネート基を有する中間重合体を合成し、次いで、該中間重合体に2官能性ジアミン化合物を反応させてポリウレタンウレアを製造するに際し、本明細書記述のハードセグメントの液体クロマトグラフィー分析においてウレア基を4個もつハードセグメントに相当するピークの面積比が全体の40%以上であるポリウレタンウレア。

1/37



2/37

Fig. 2

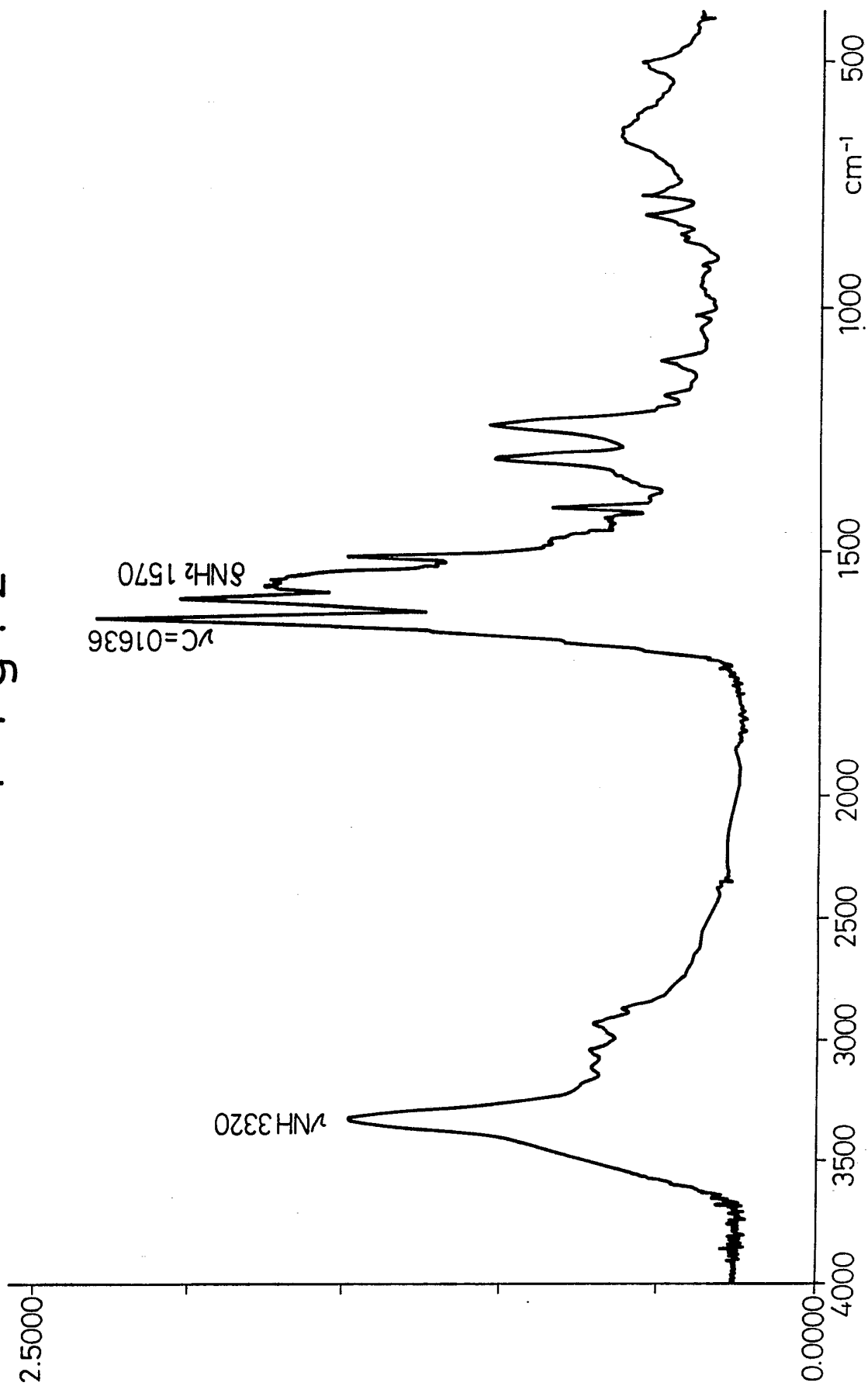
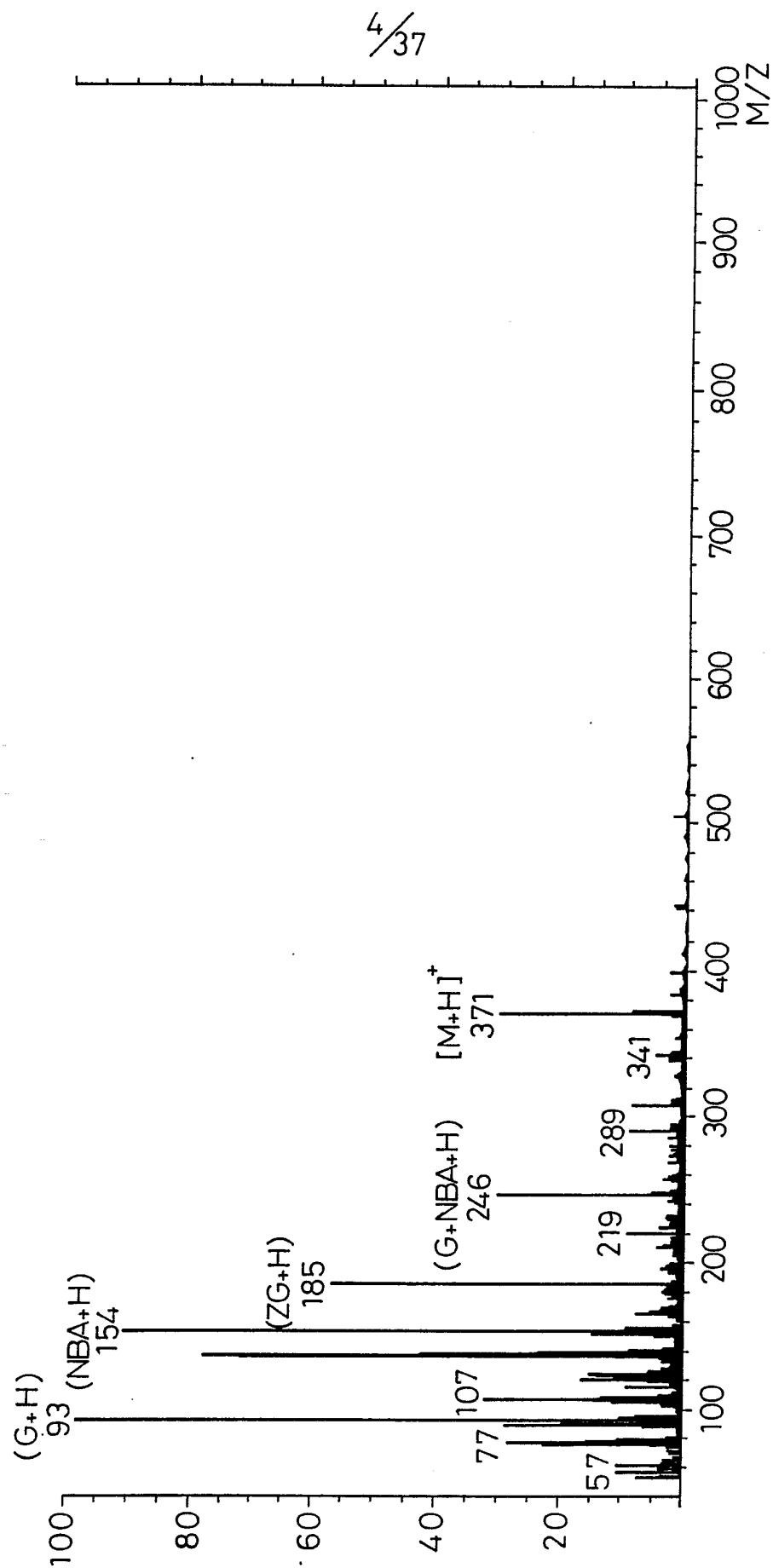
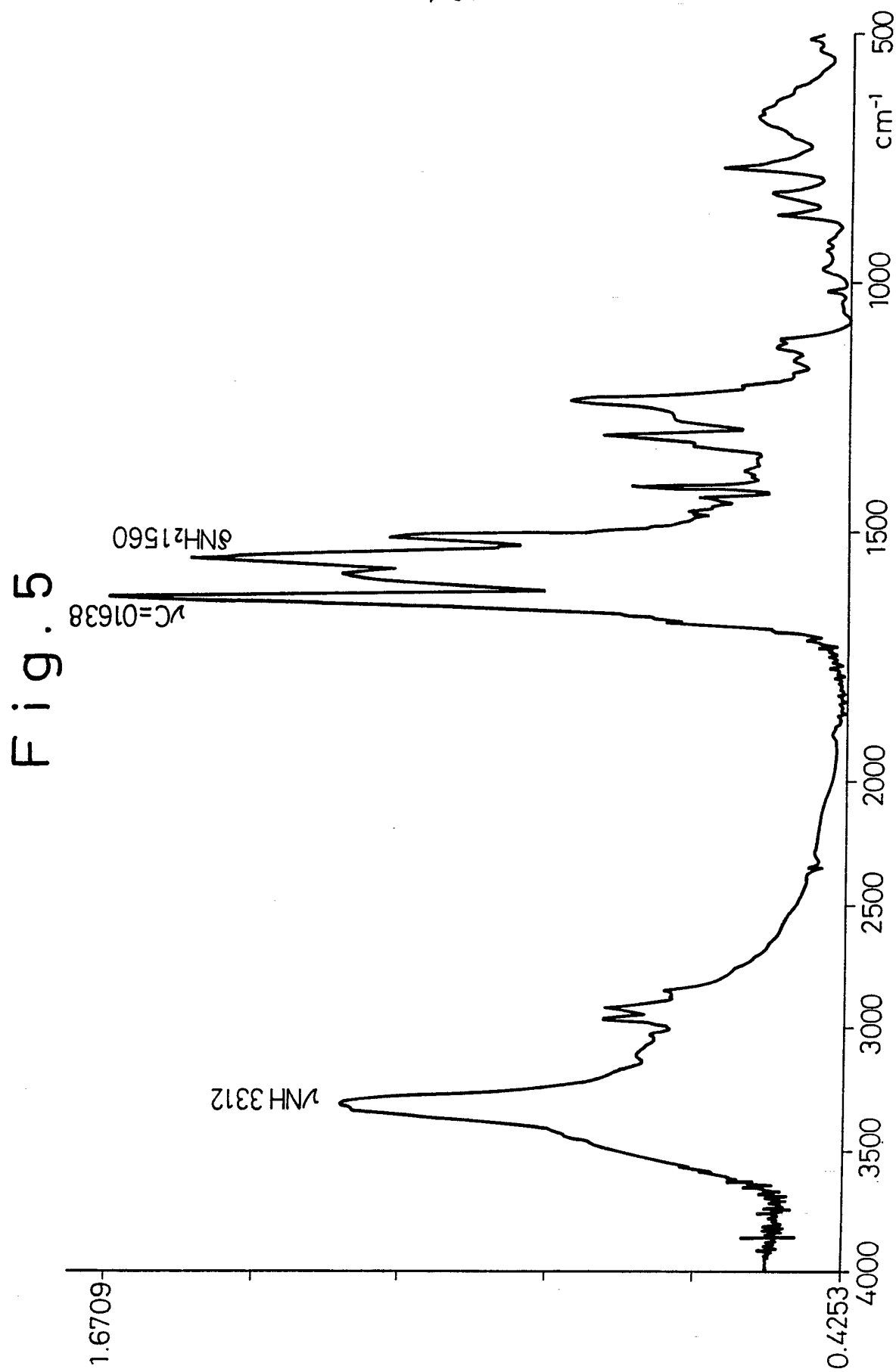


Fig. 4



5/37



6/37

Fig. 6

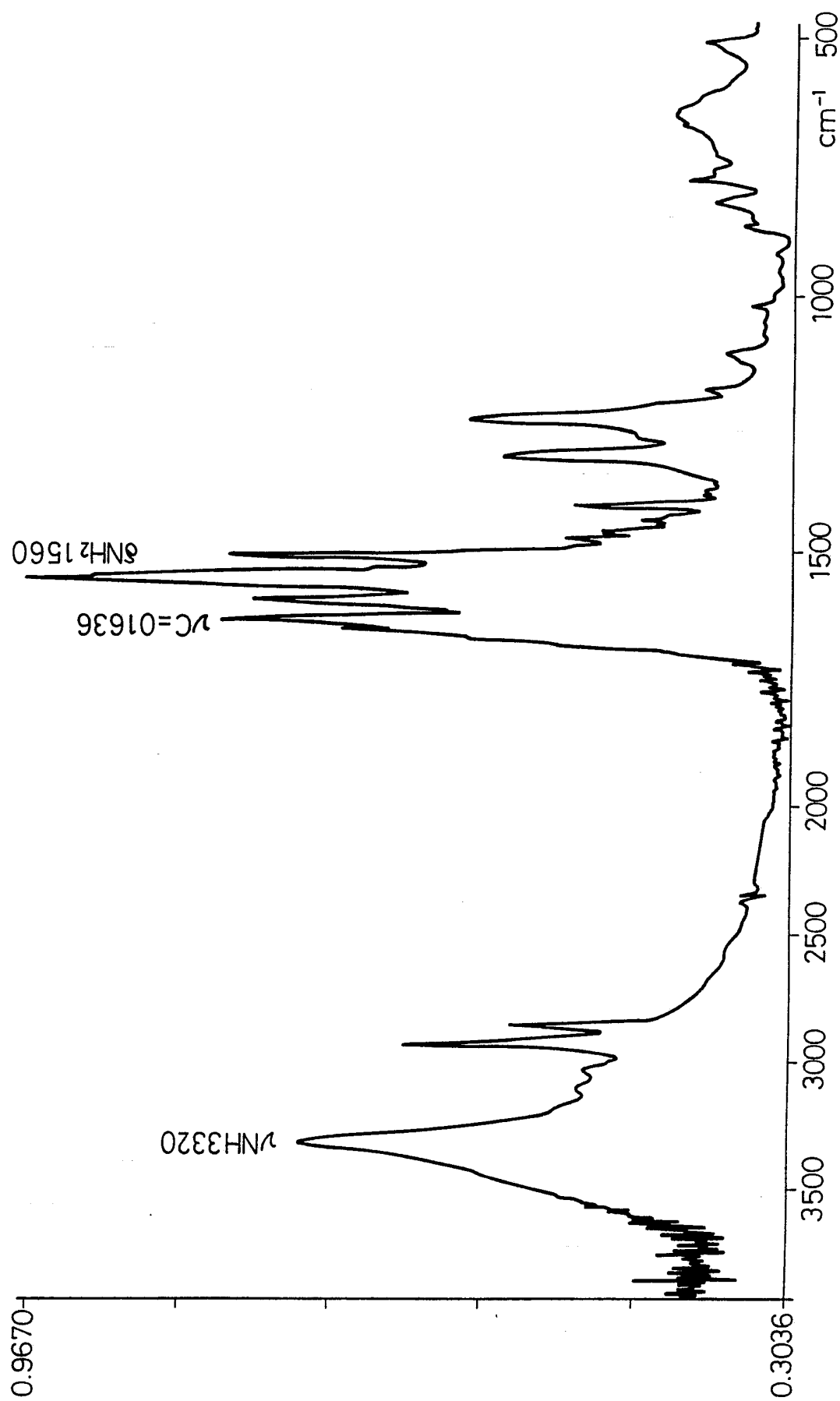


Fig. 7

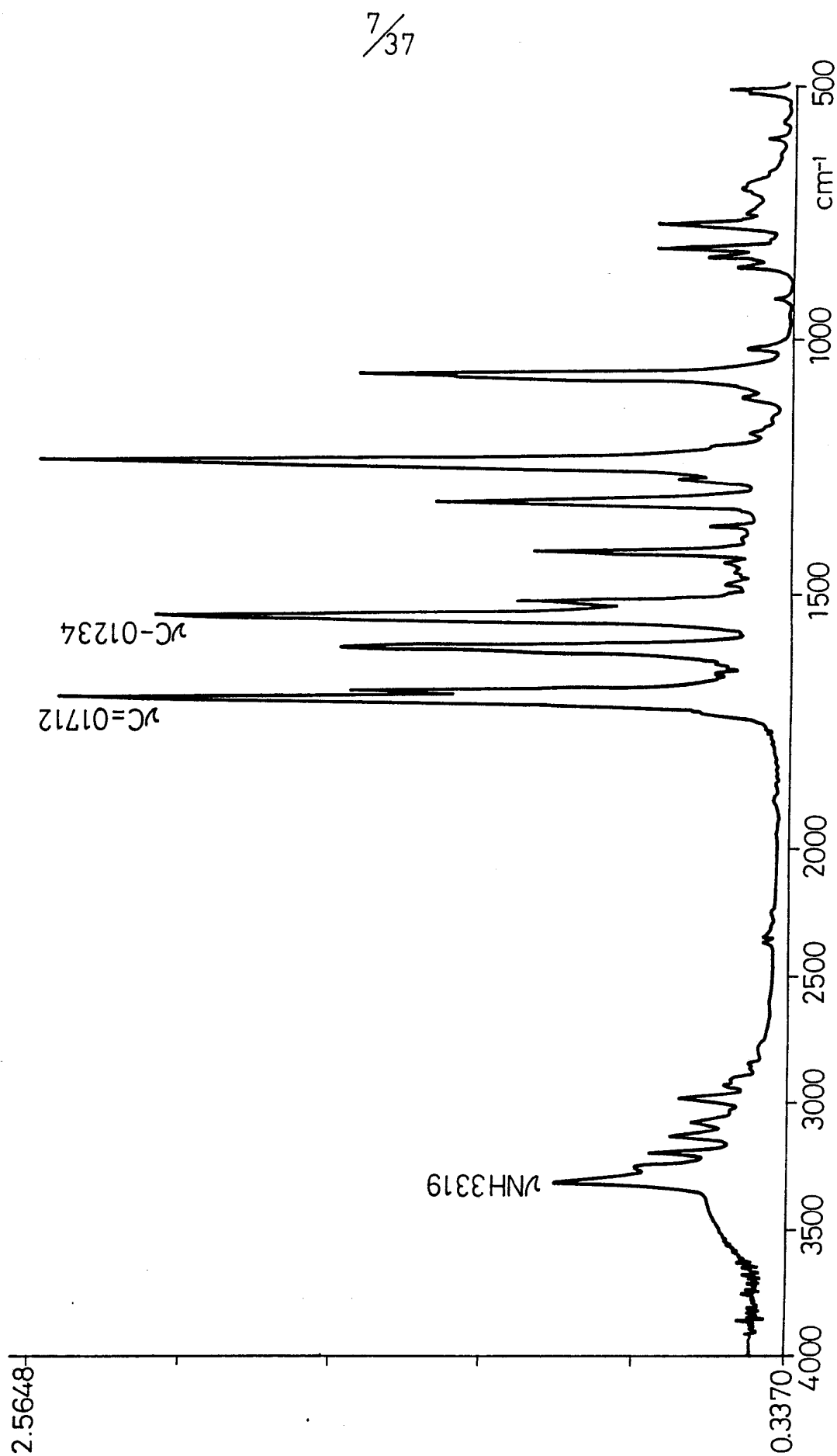


Fig. 8

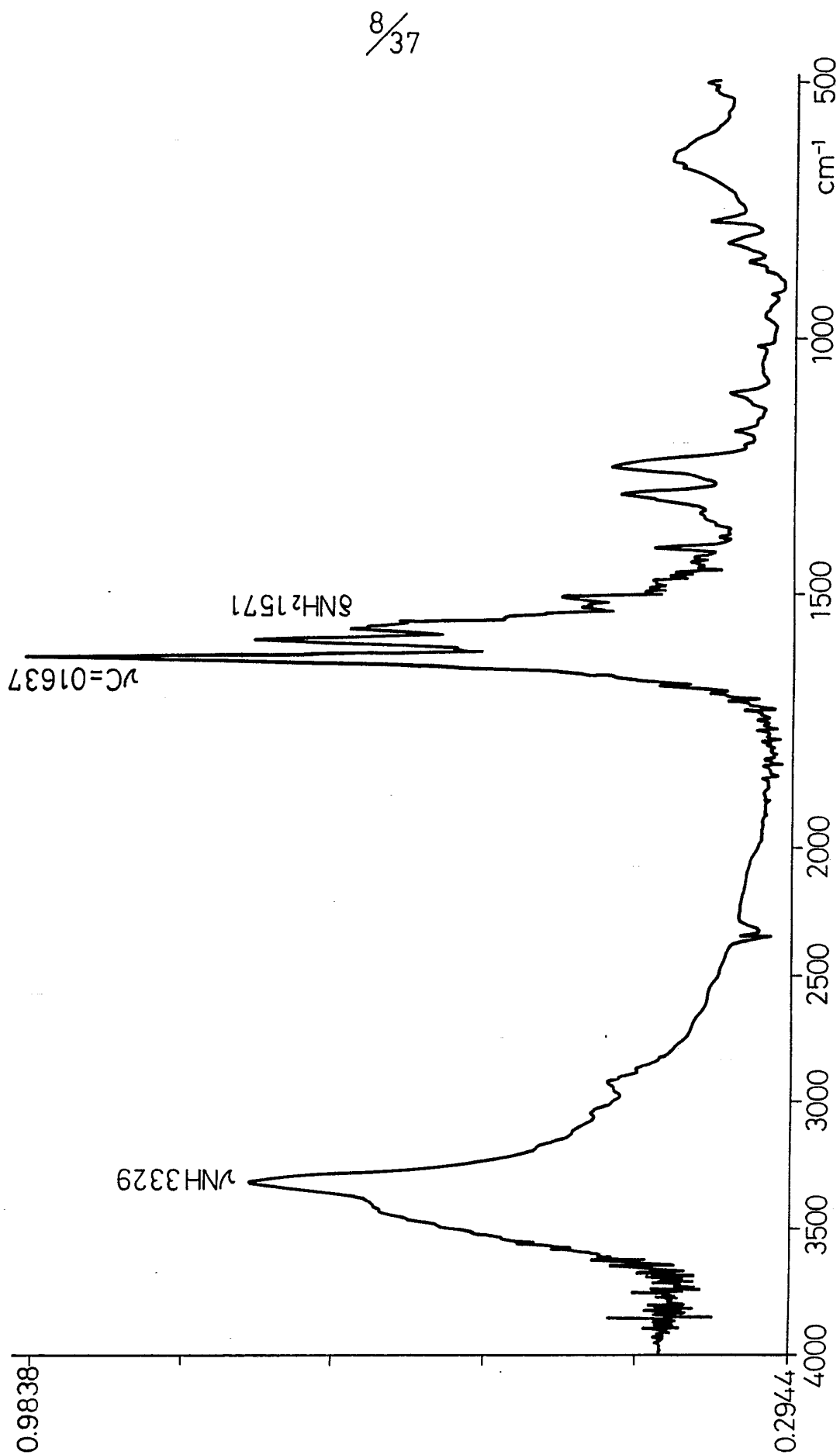


Fig. 9

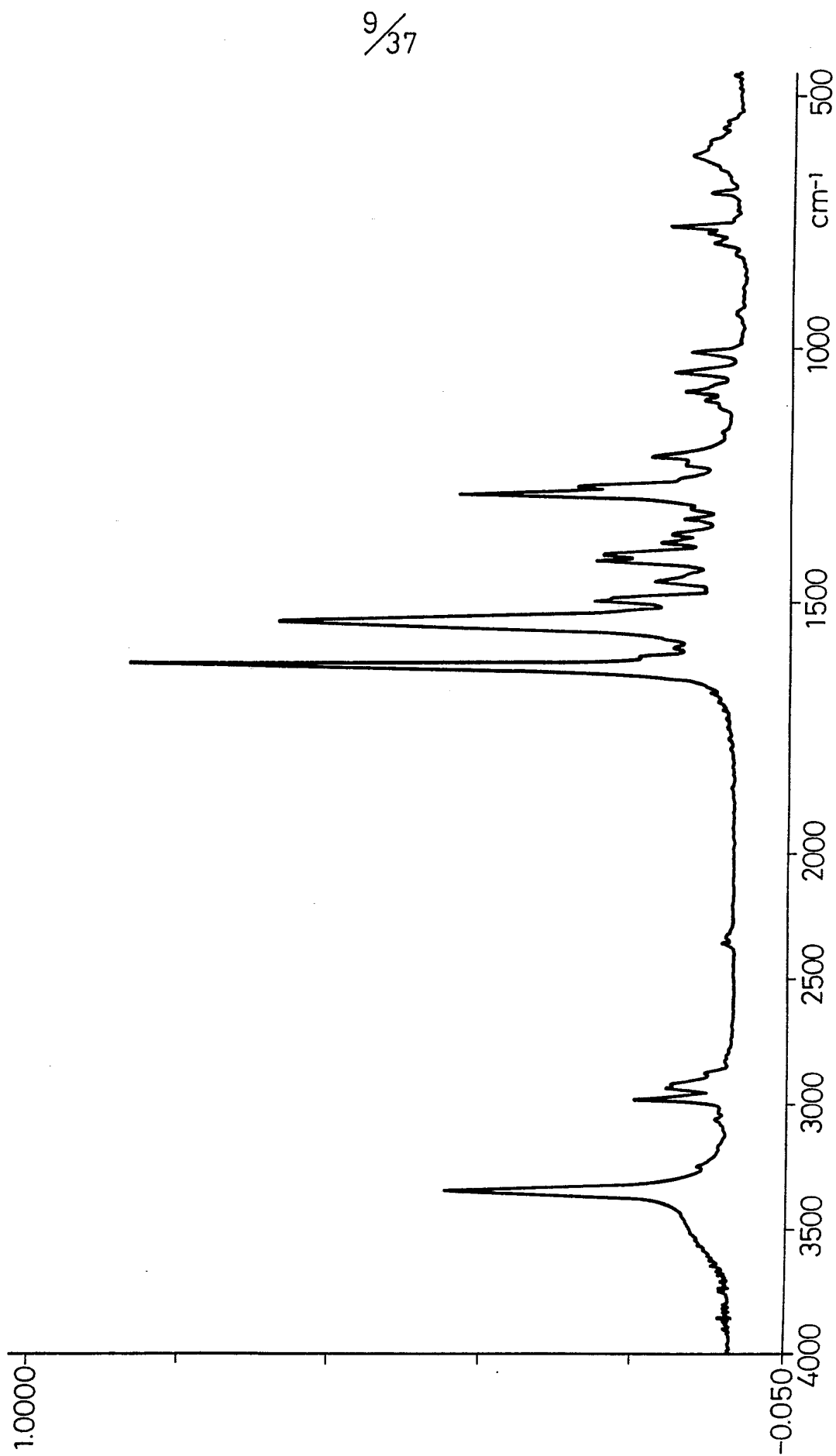


Fig.10

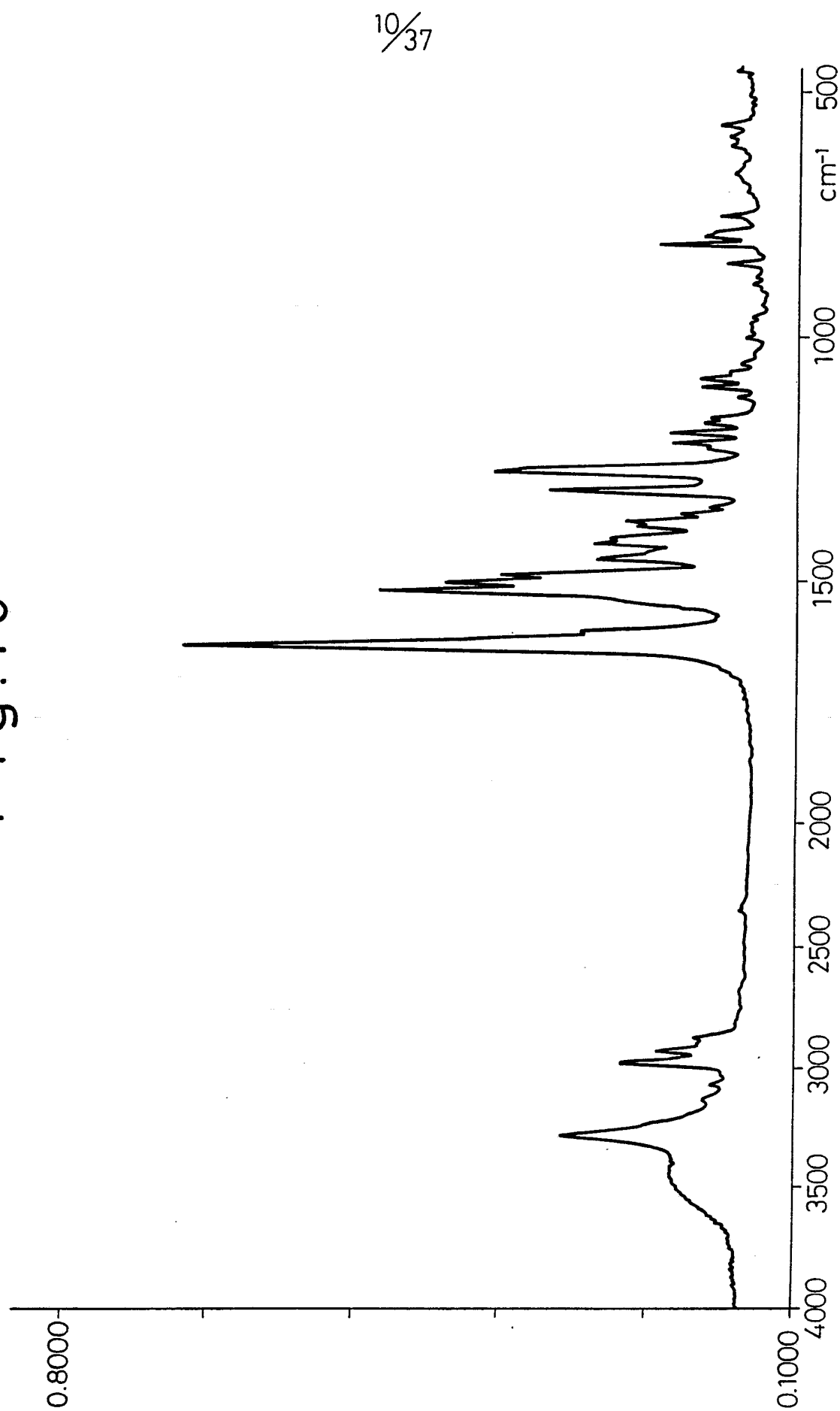


Fig.11

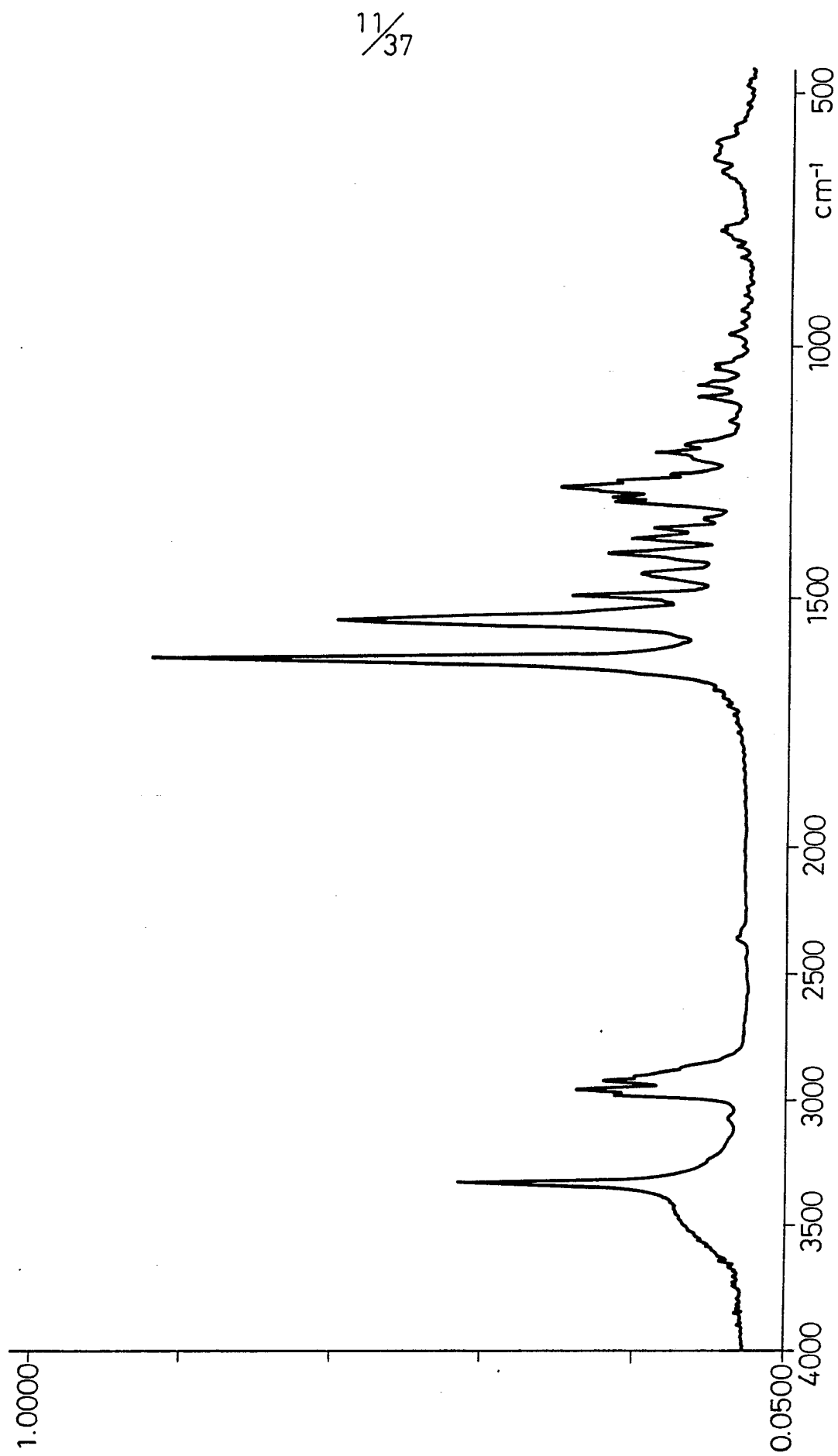


Fig. 12

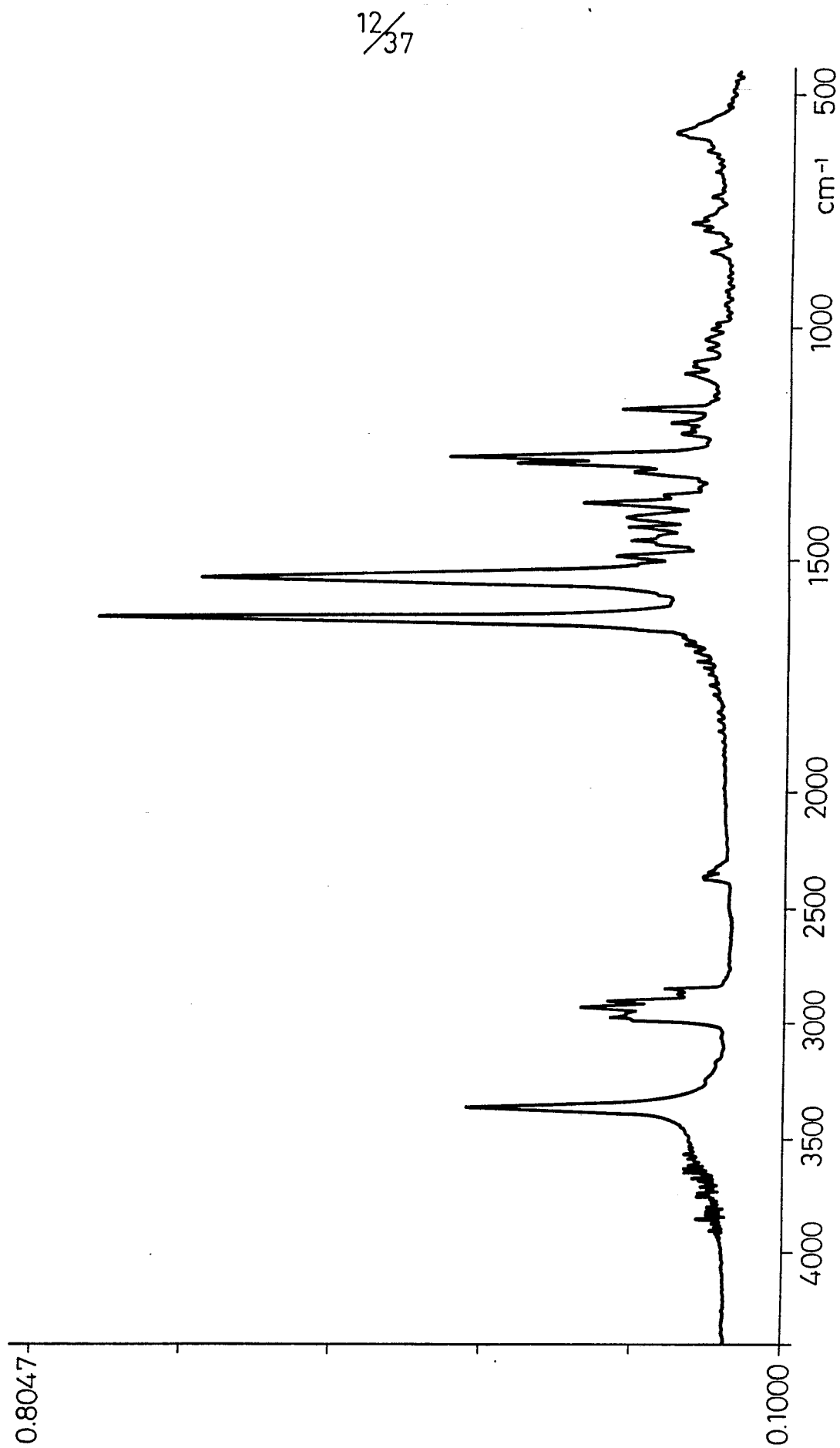


Fig.13

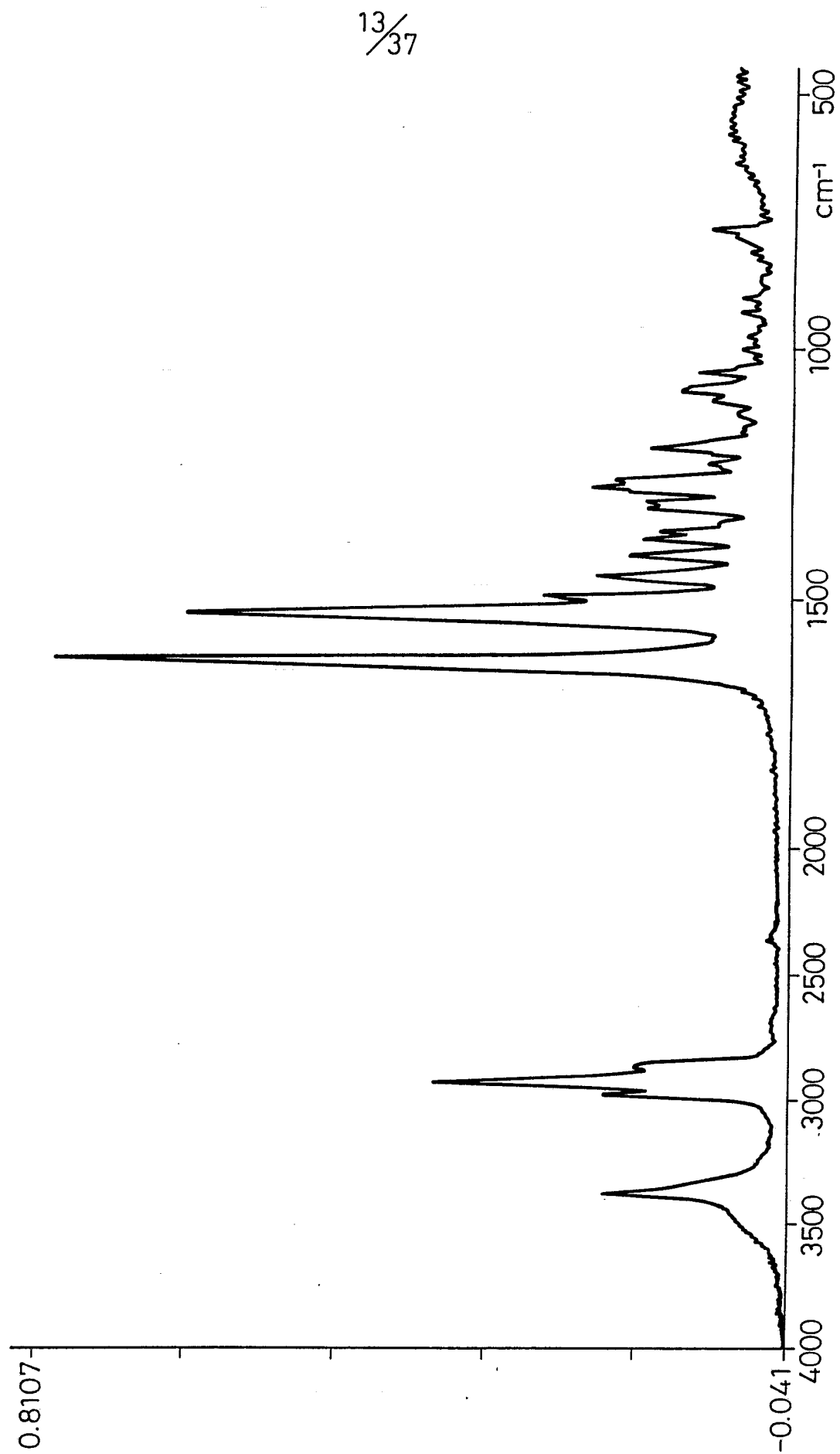


Fig. 14

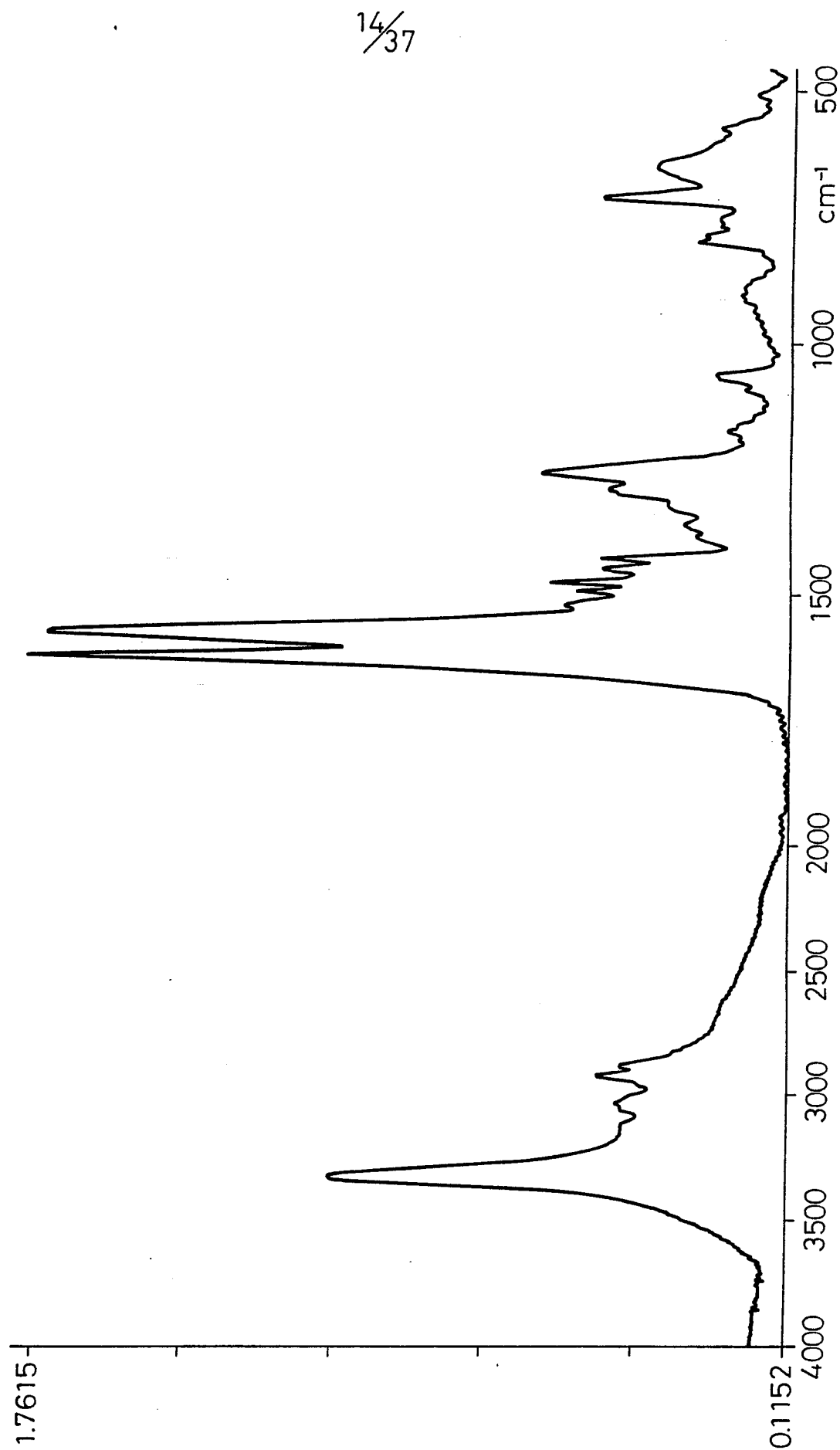


Fig.15

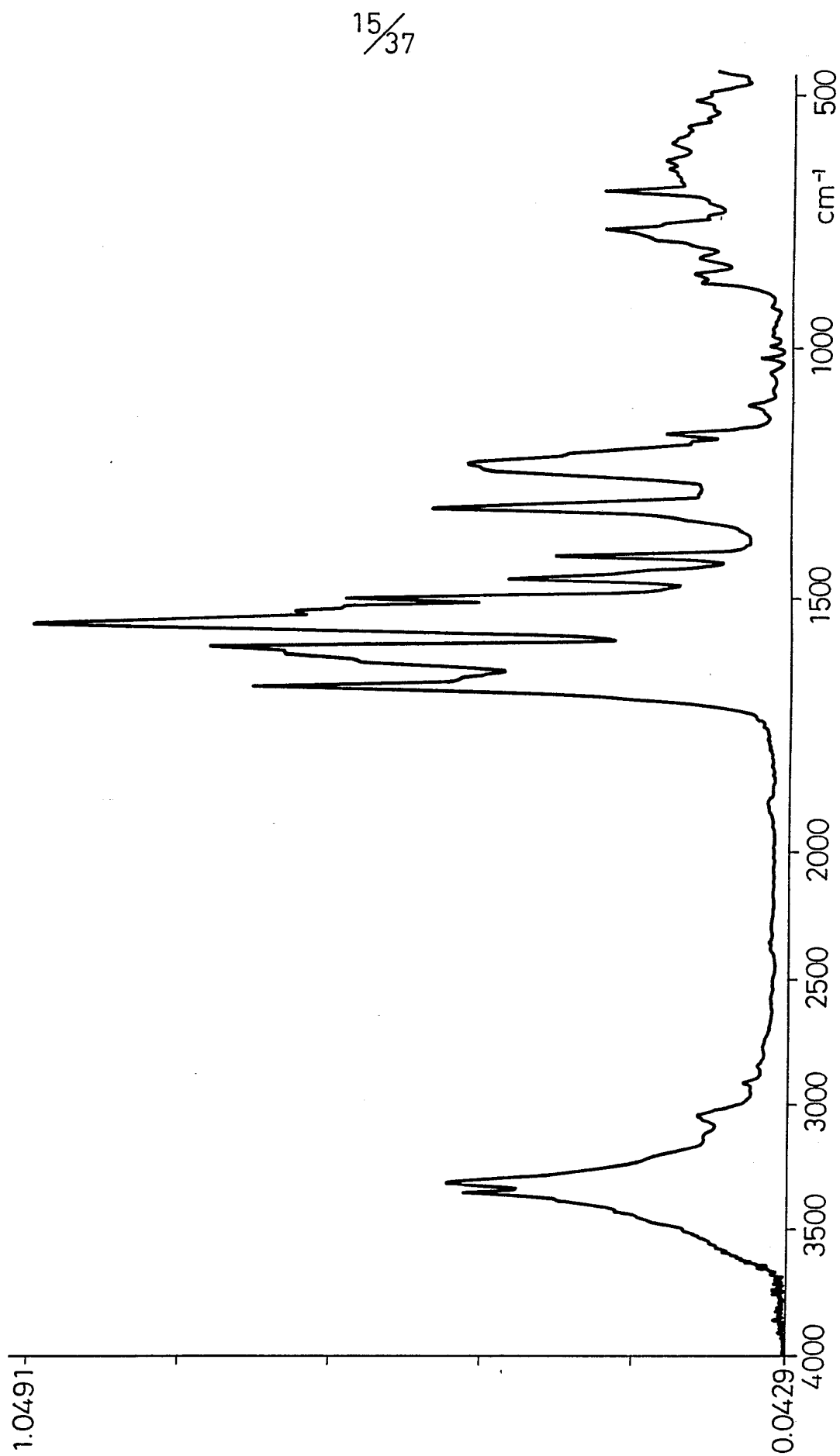
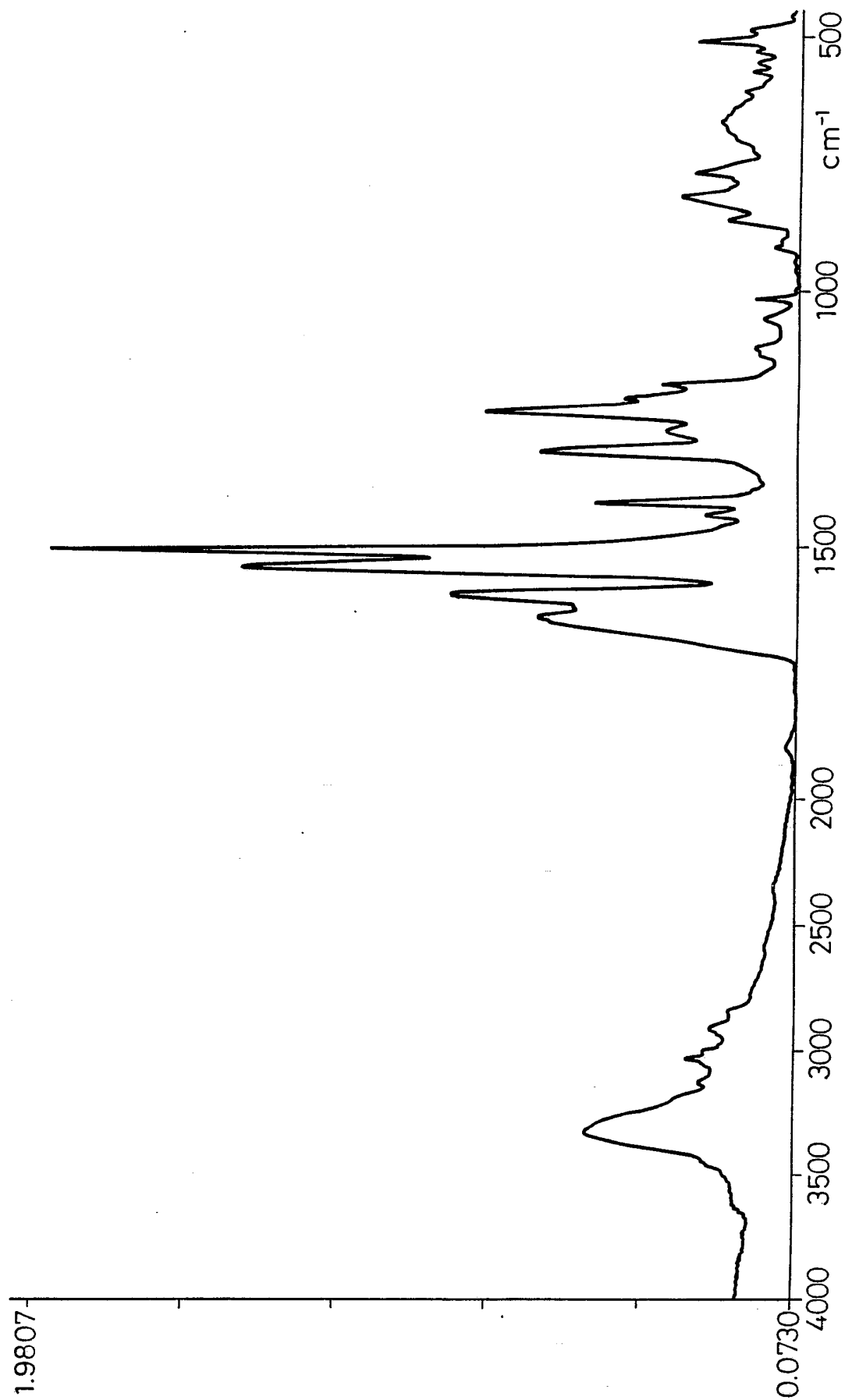


Fig. 16



$\frac{17}{37}$

Fig. 17

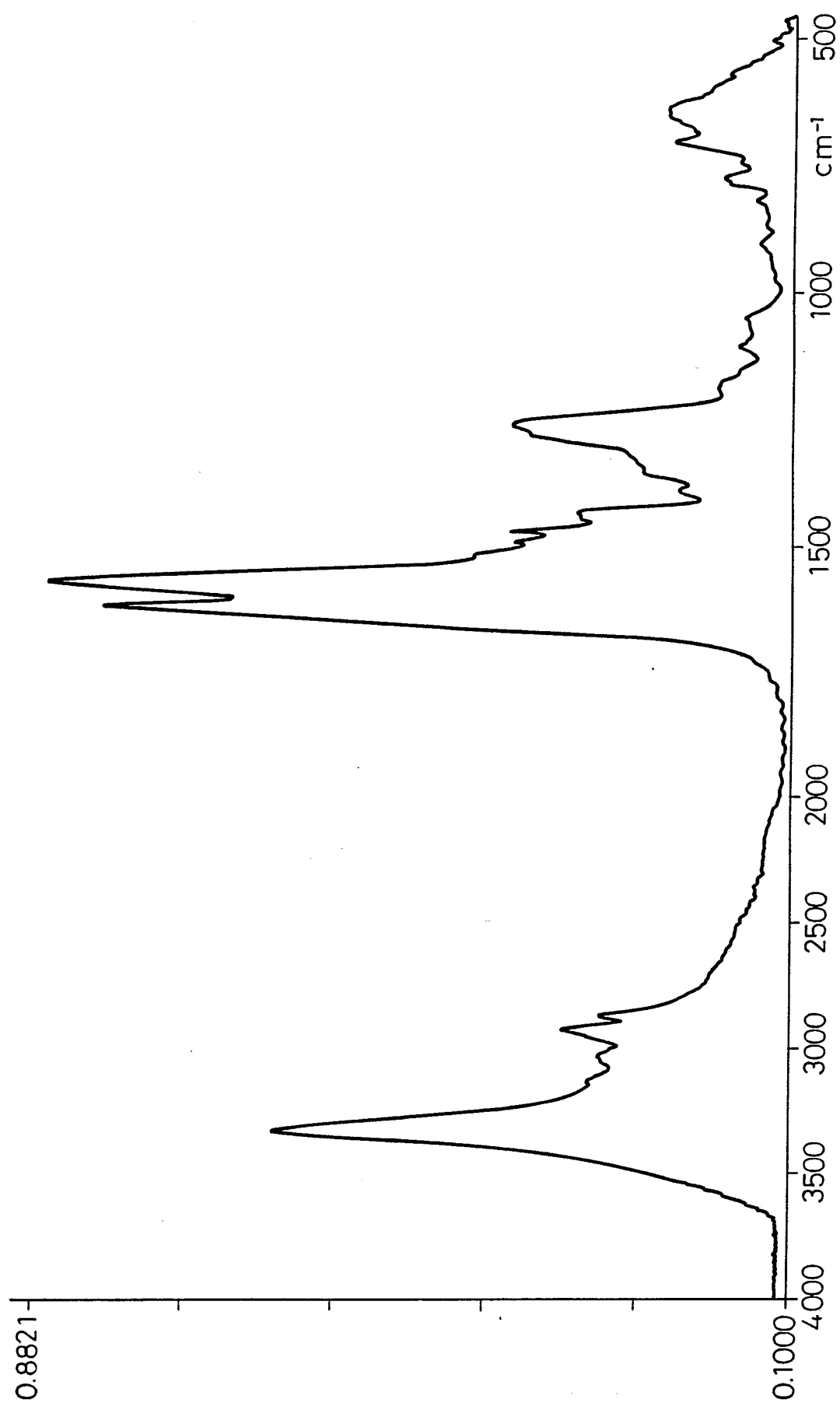


Fig.18

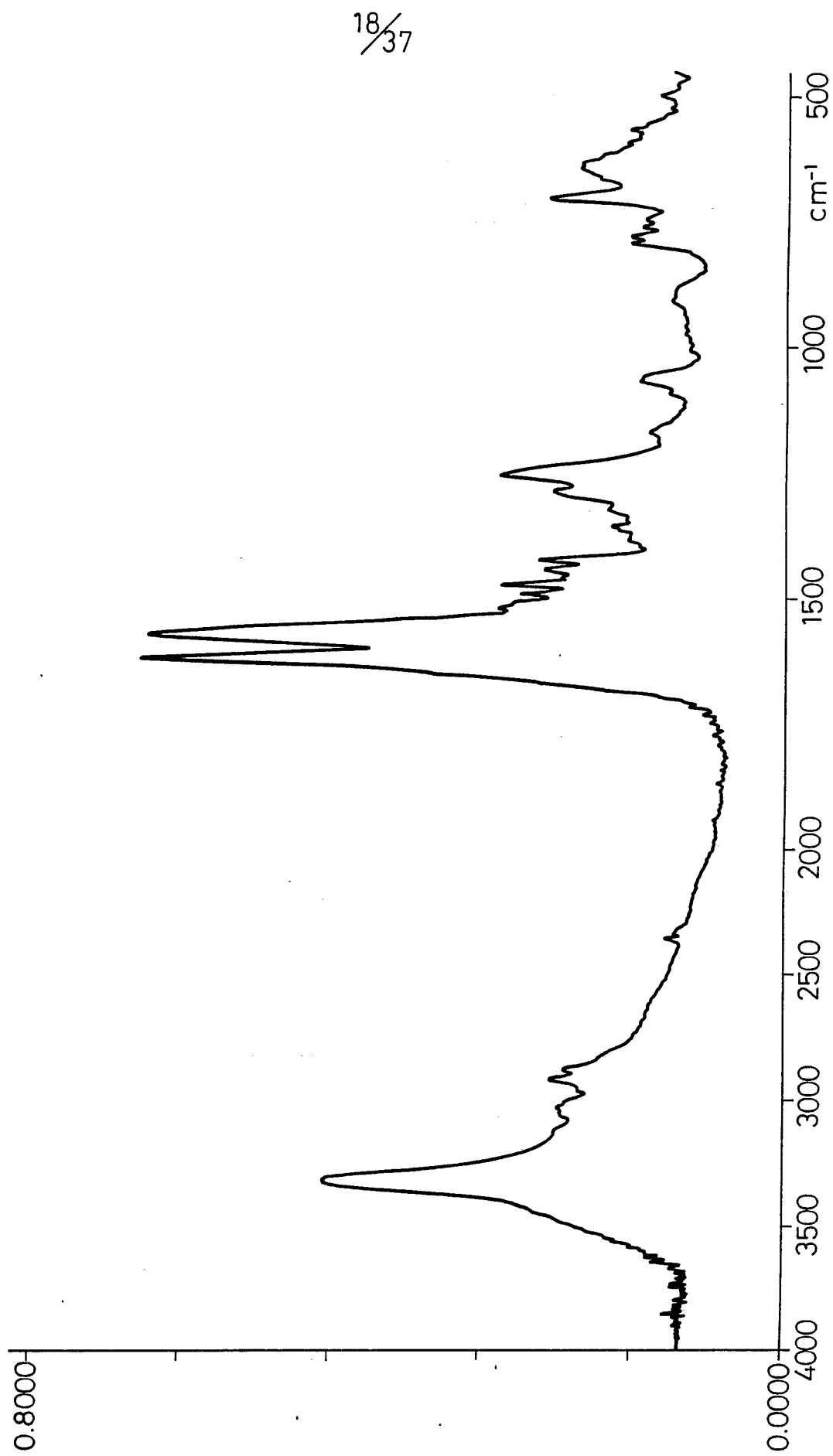


Fig. 19

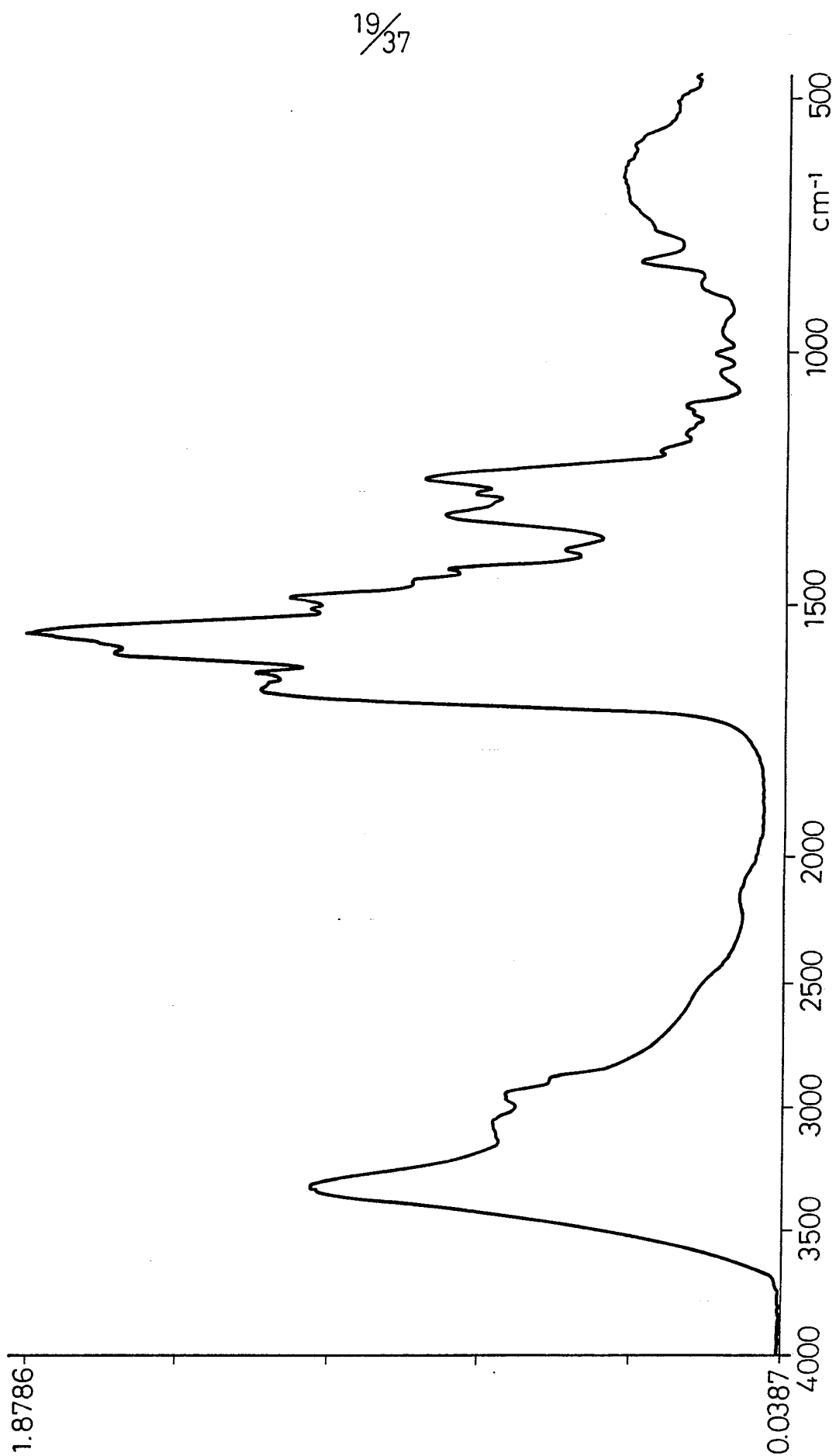


Fig. 20

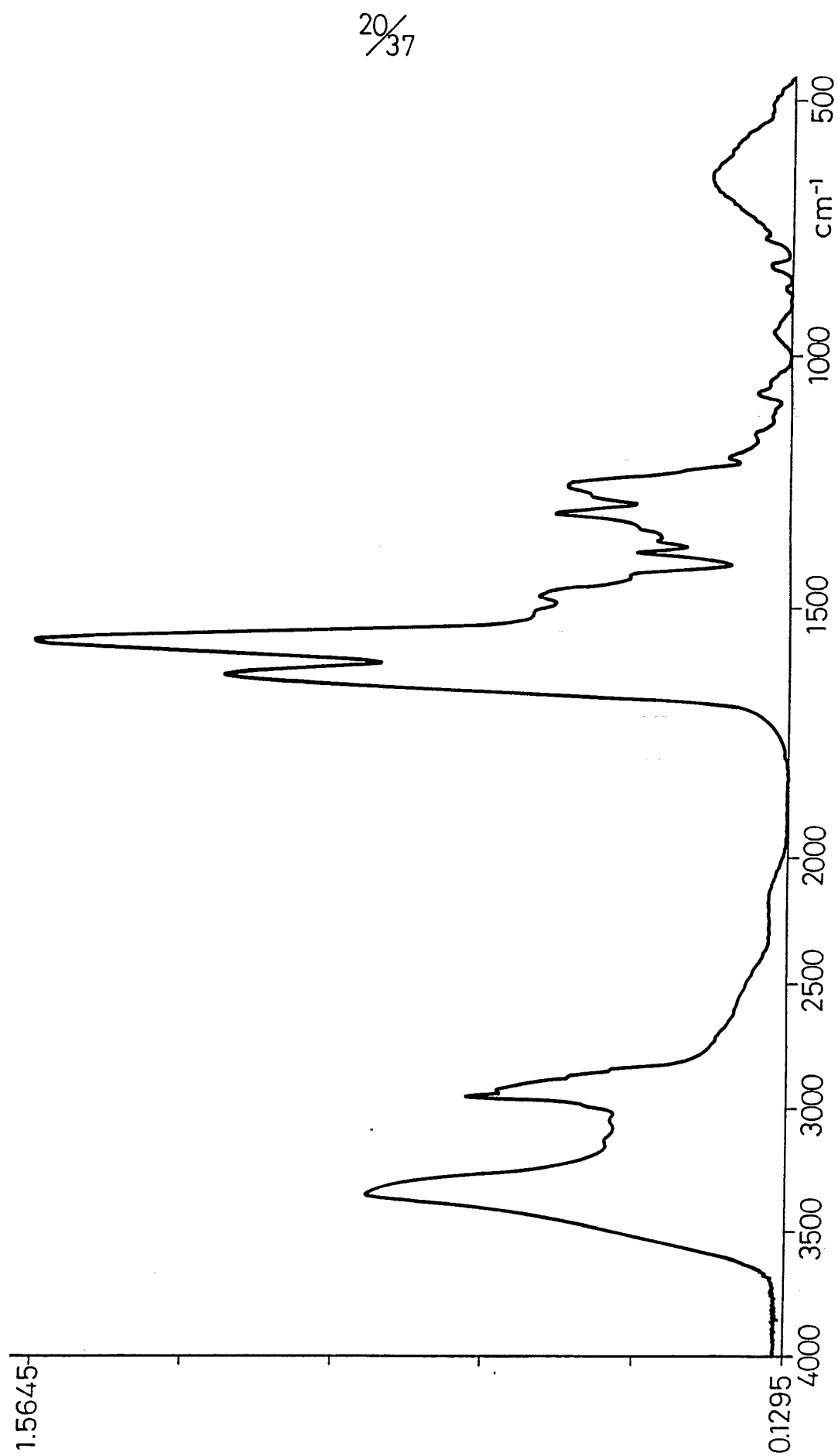


Fig. 21

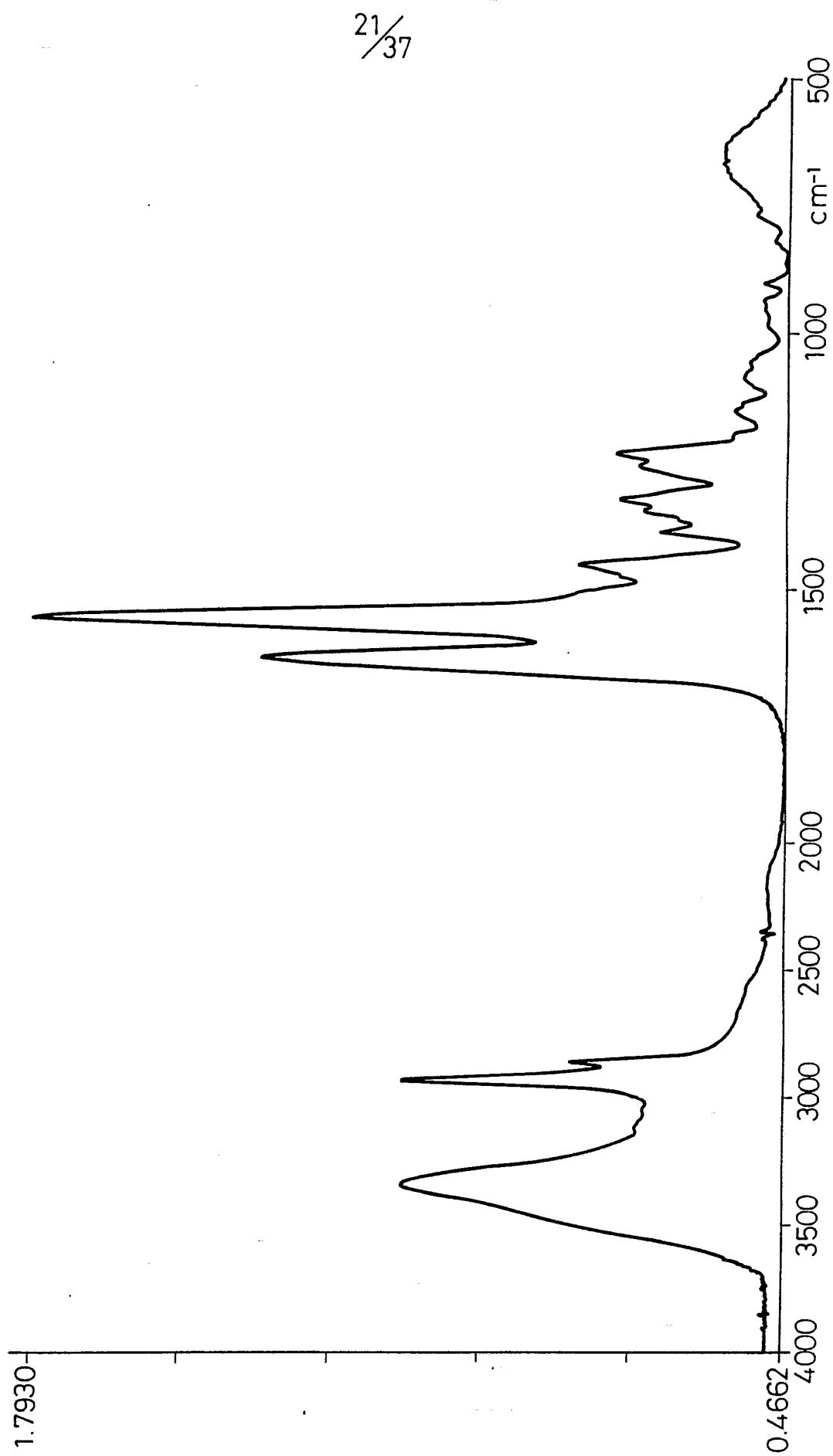


Fig. 22

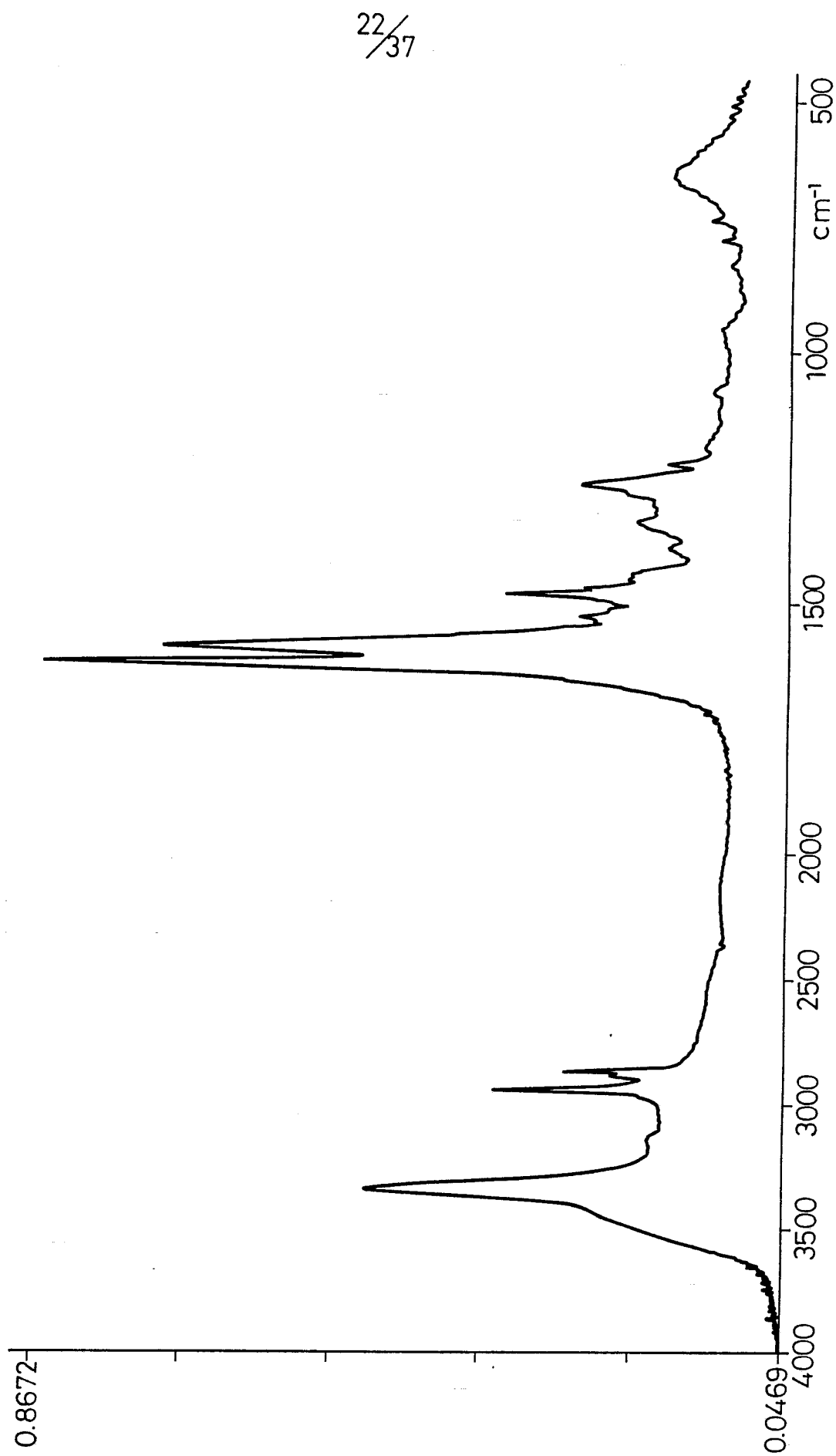
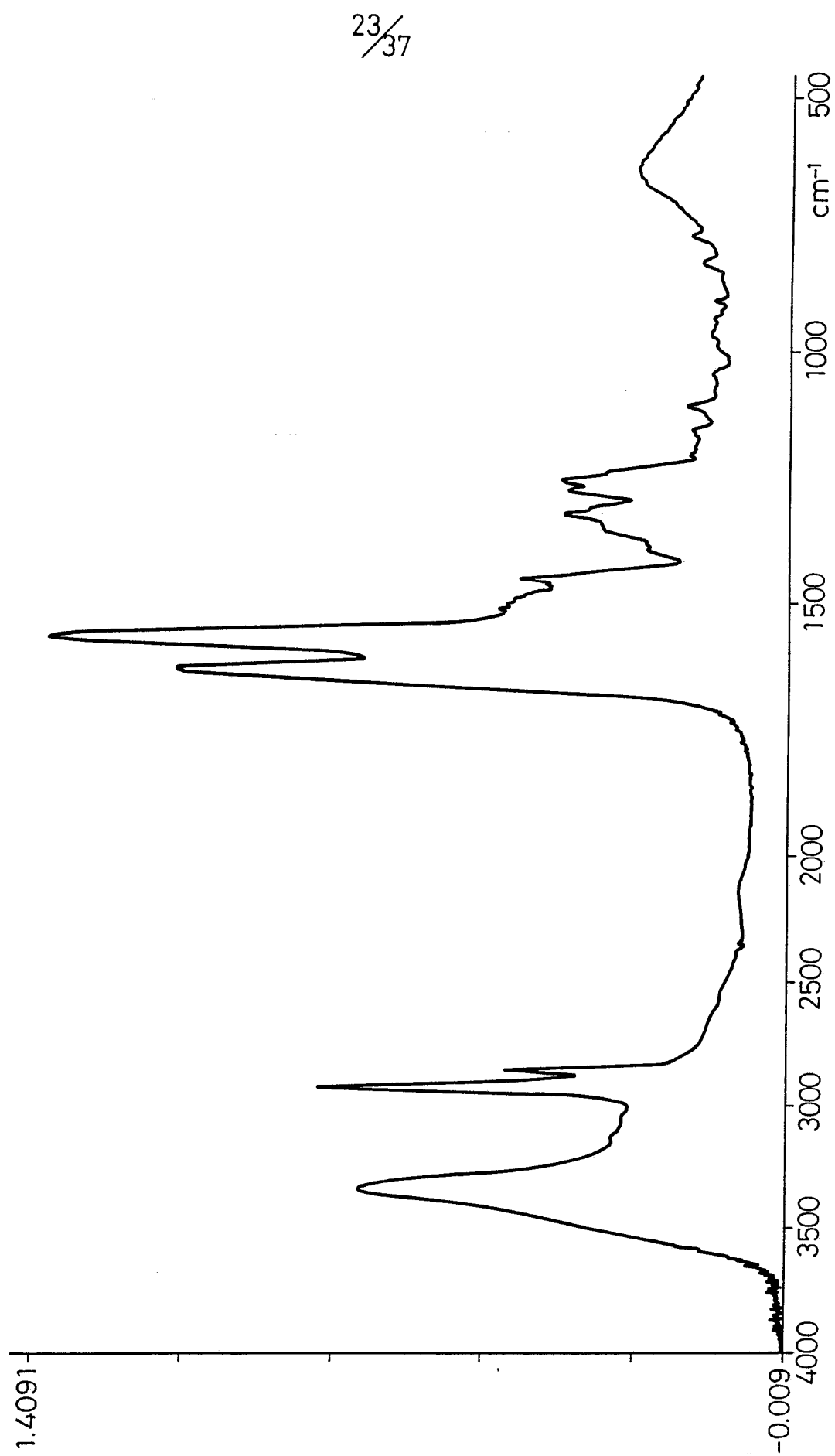


Fig. 23



24/37

Fig. 24

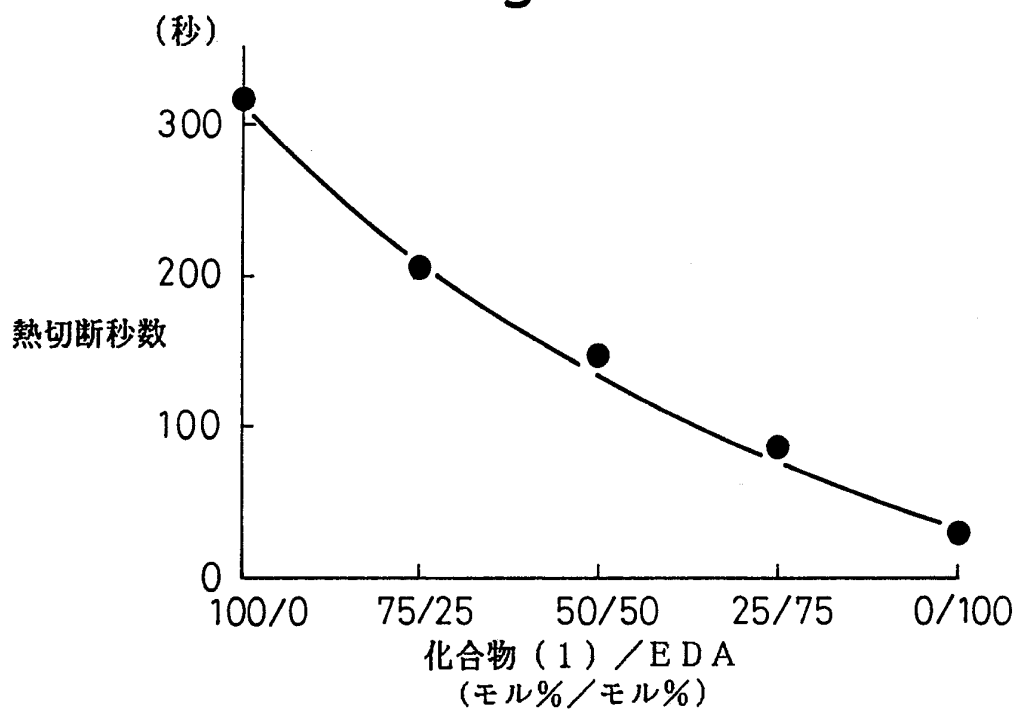
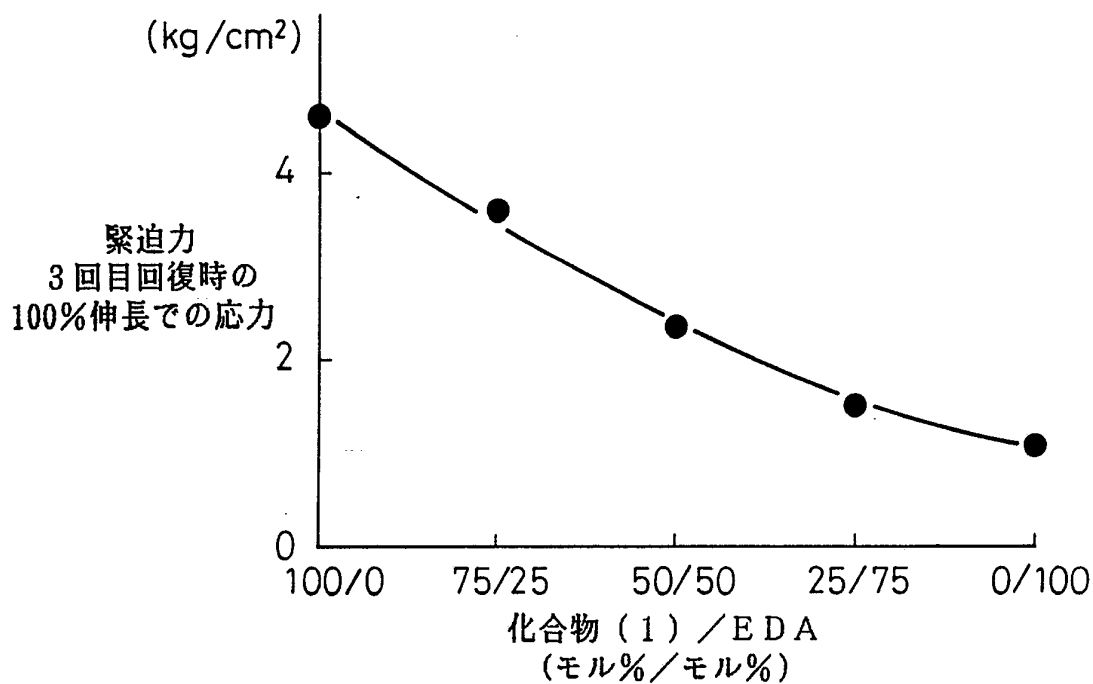
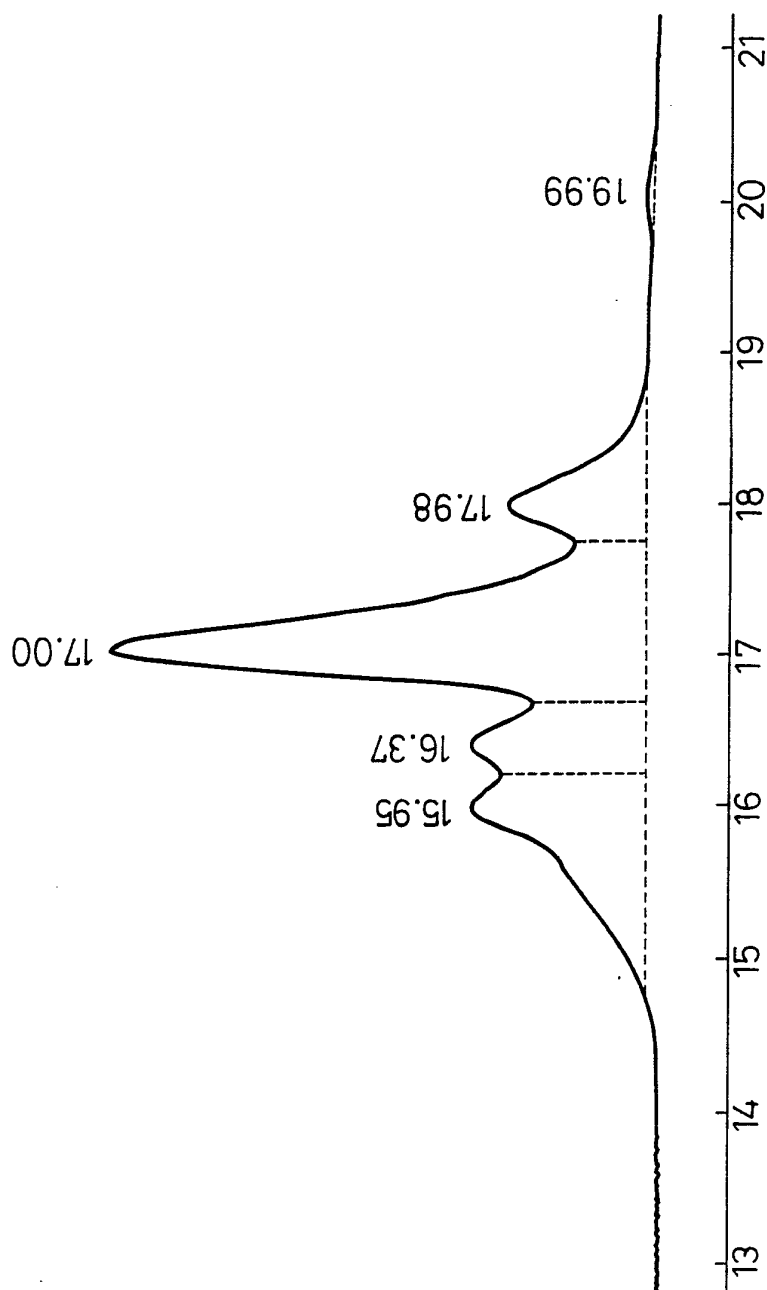


Fig. 25



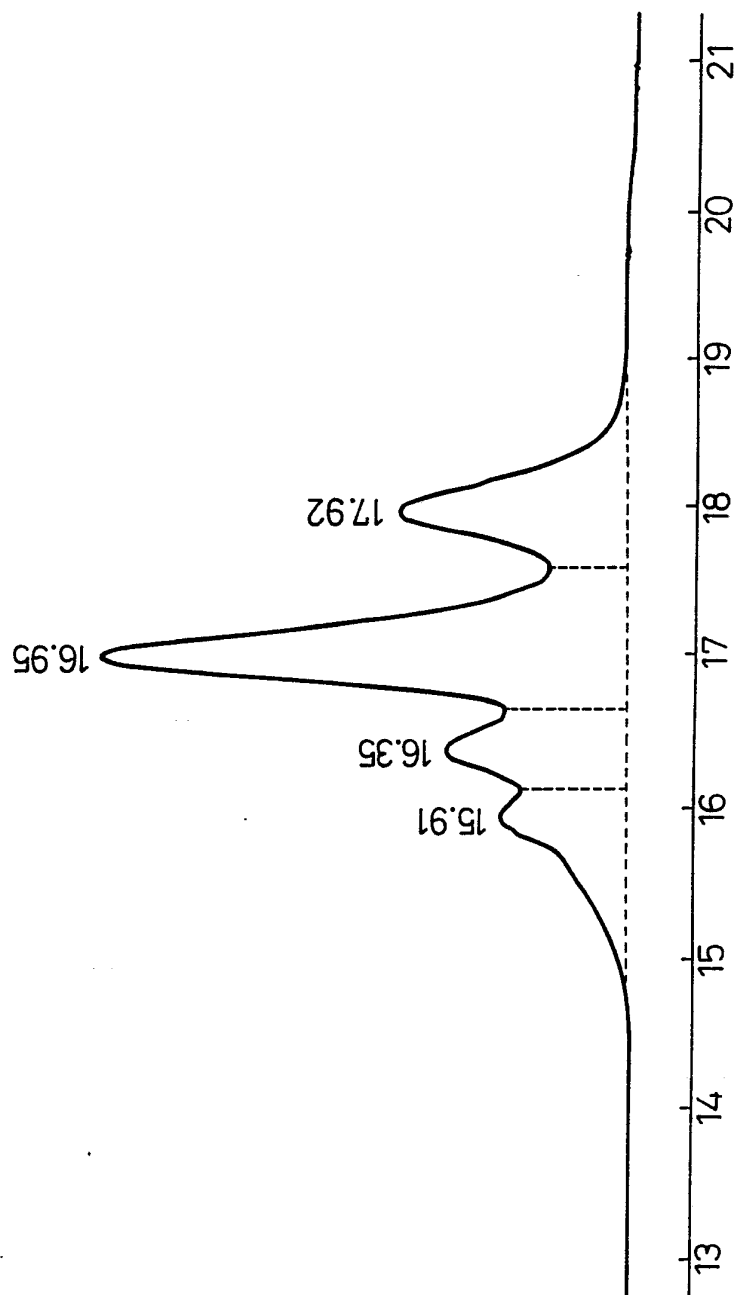
$\frac{25}{37}$

Fig. 26



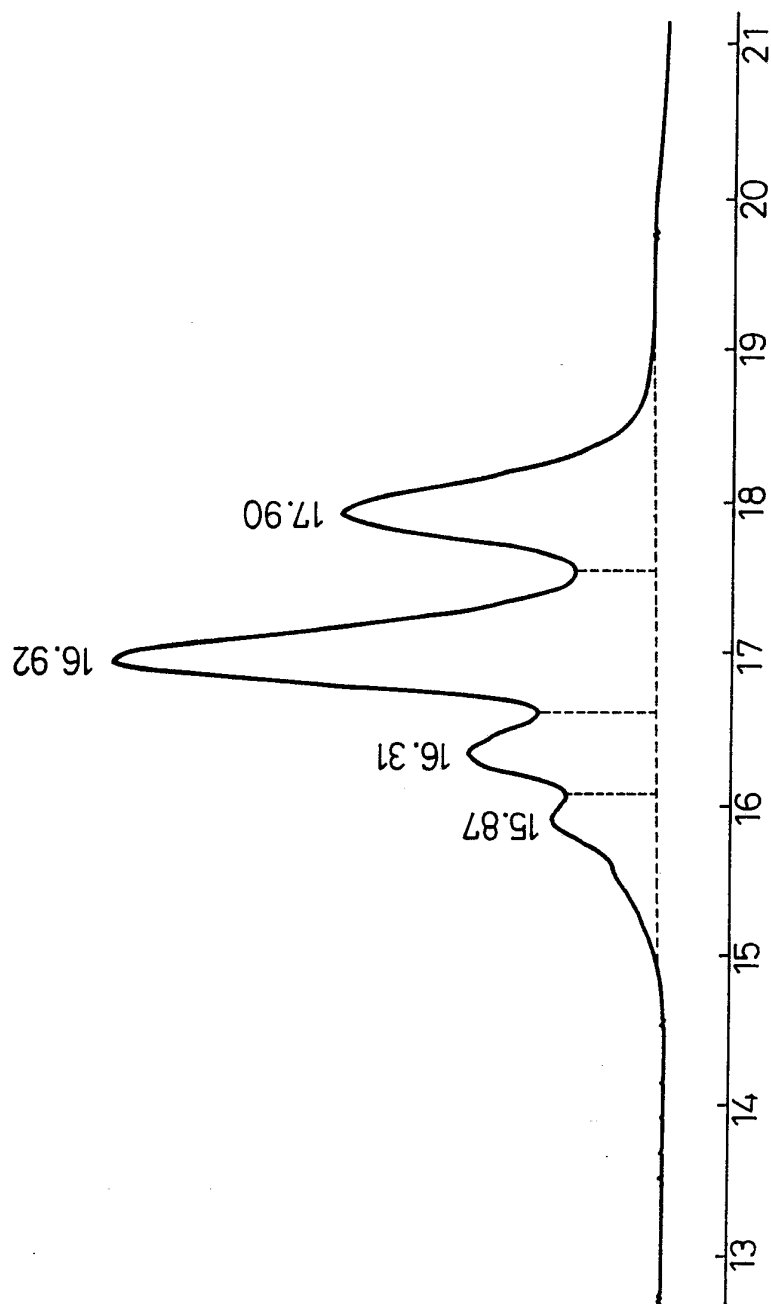
$\frac{26}{37}$

Fig. 27



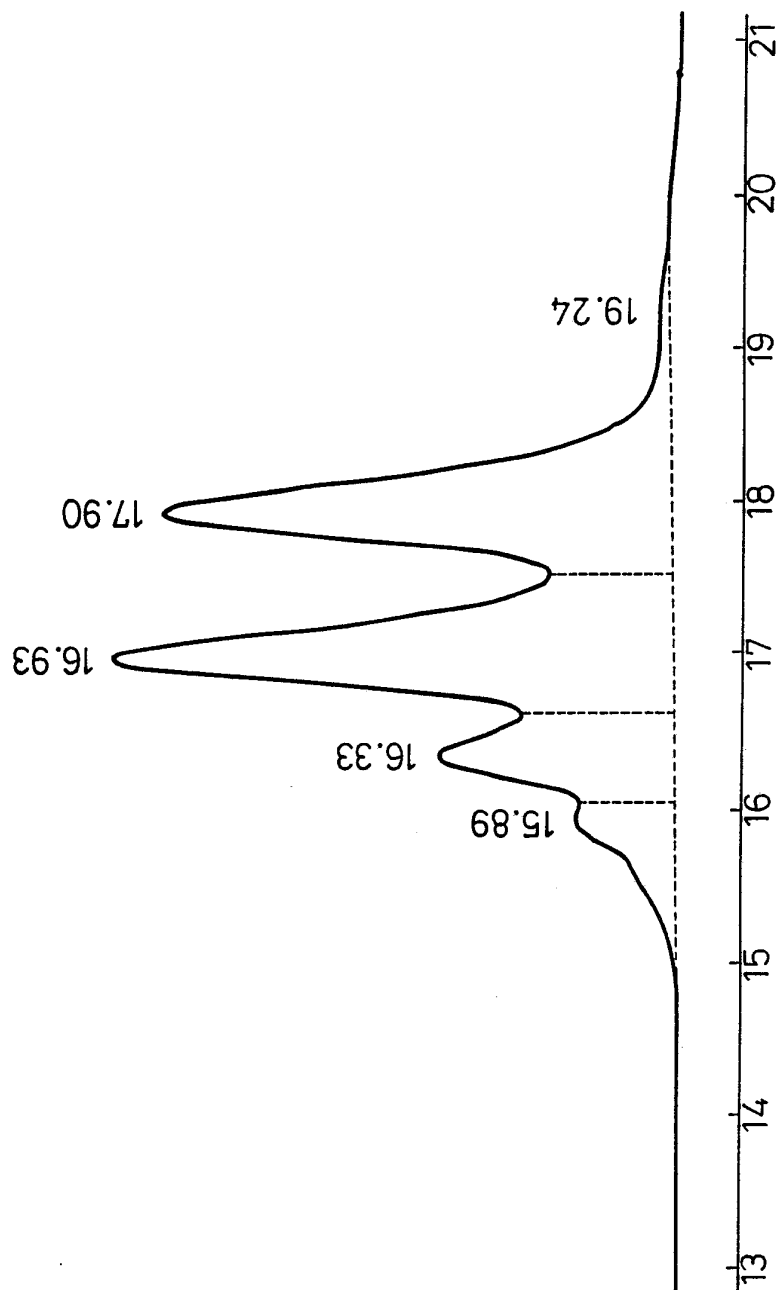
$\frac{27}{37}$

Fig. 28



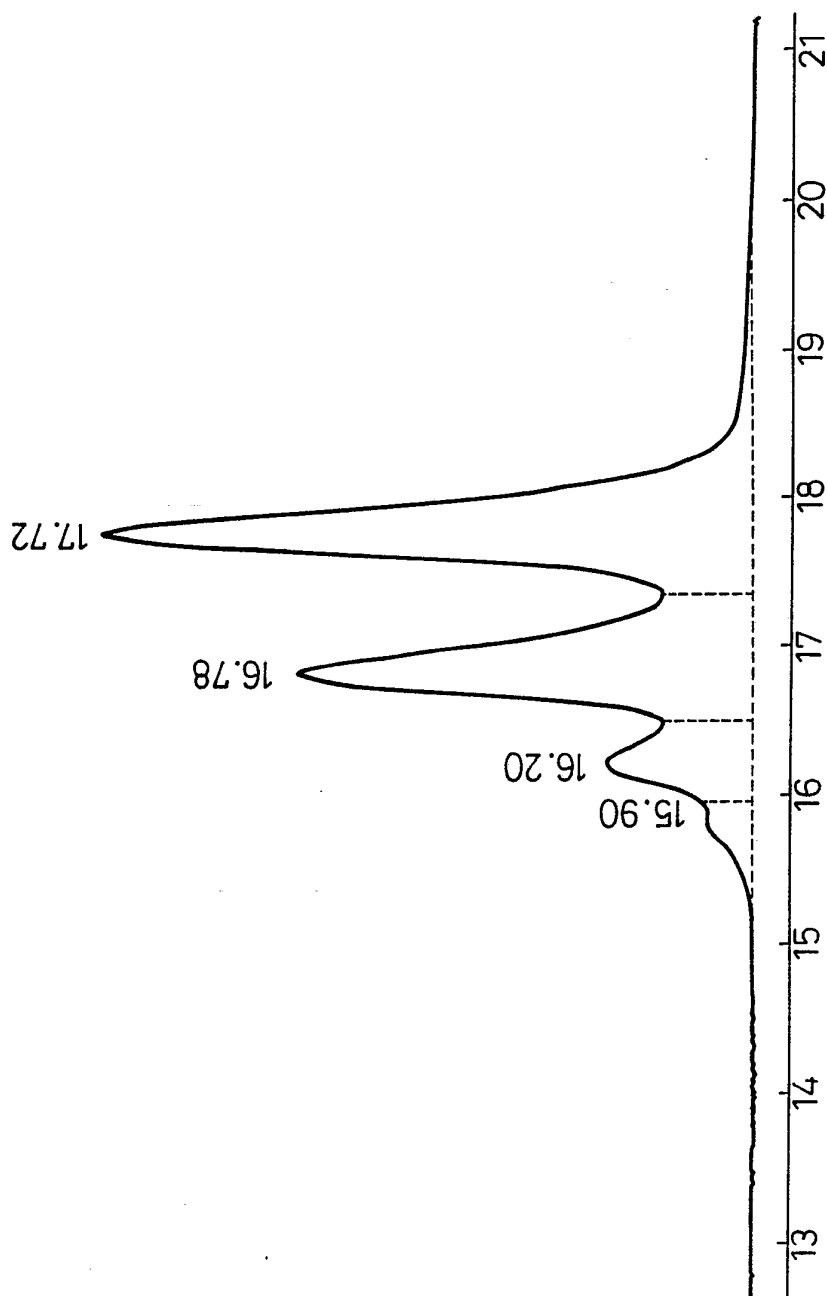
$\frac{28}{37}$

Fig. 29



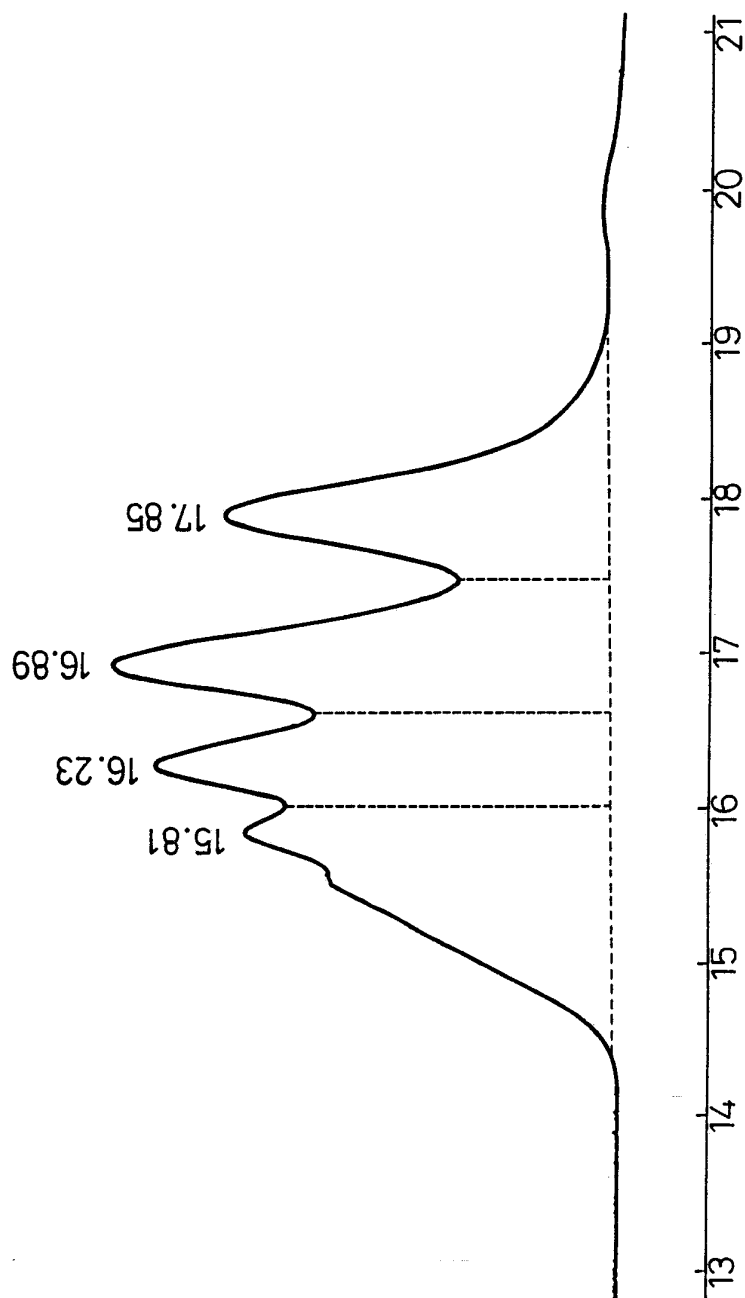
$\frac{29}{37}$

Fig. 30



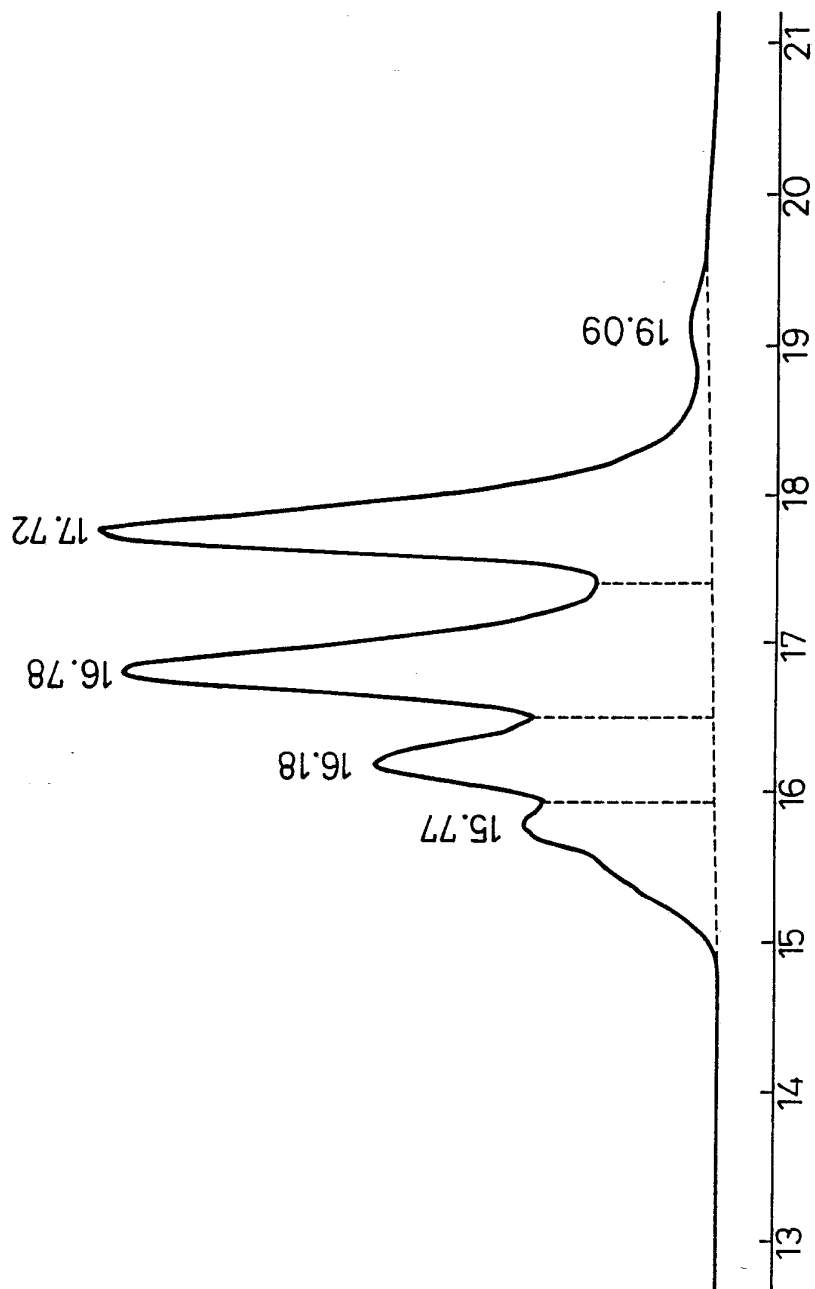
$\frac{30}{37}$

Fig. 31



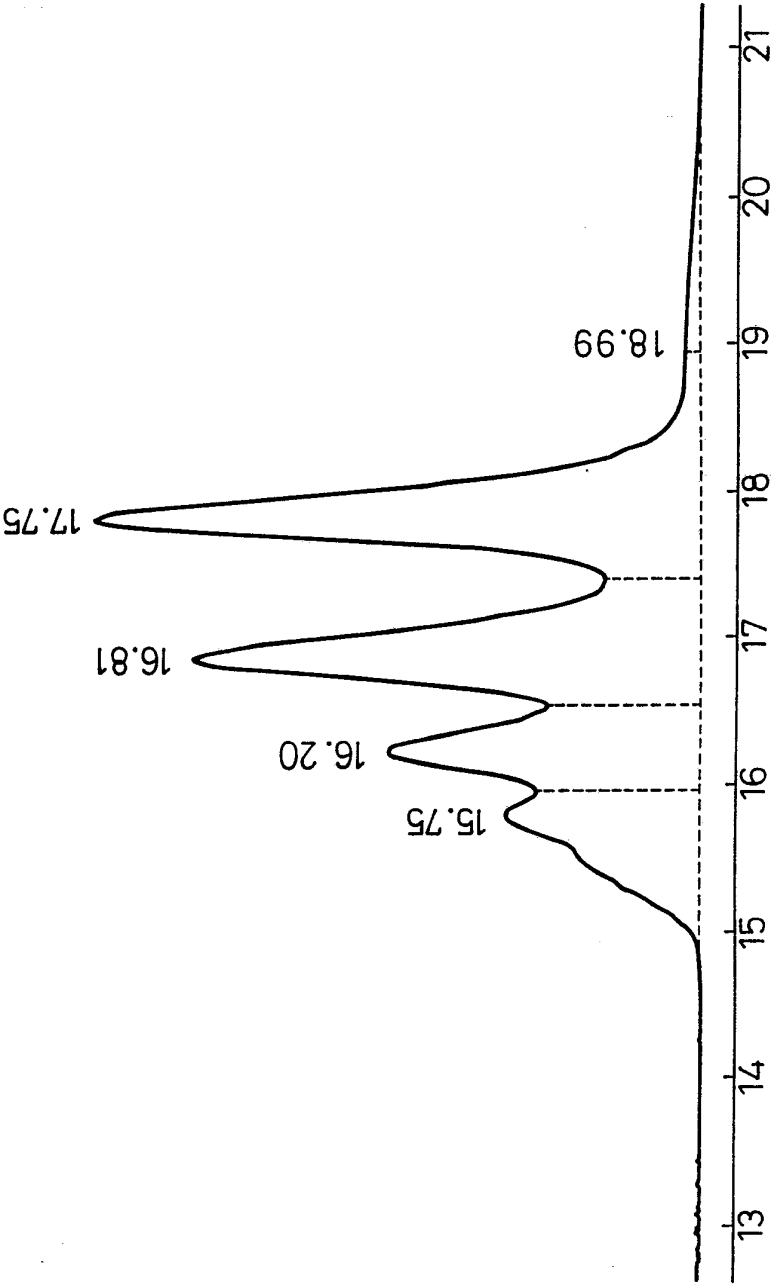
31/37

Fig. 32



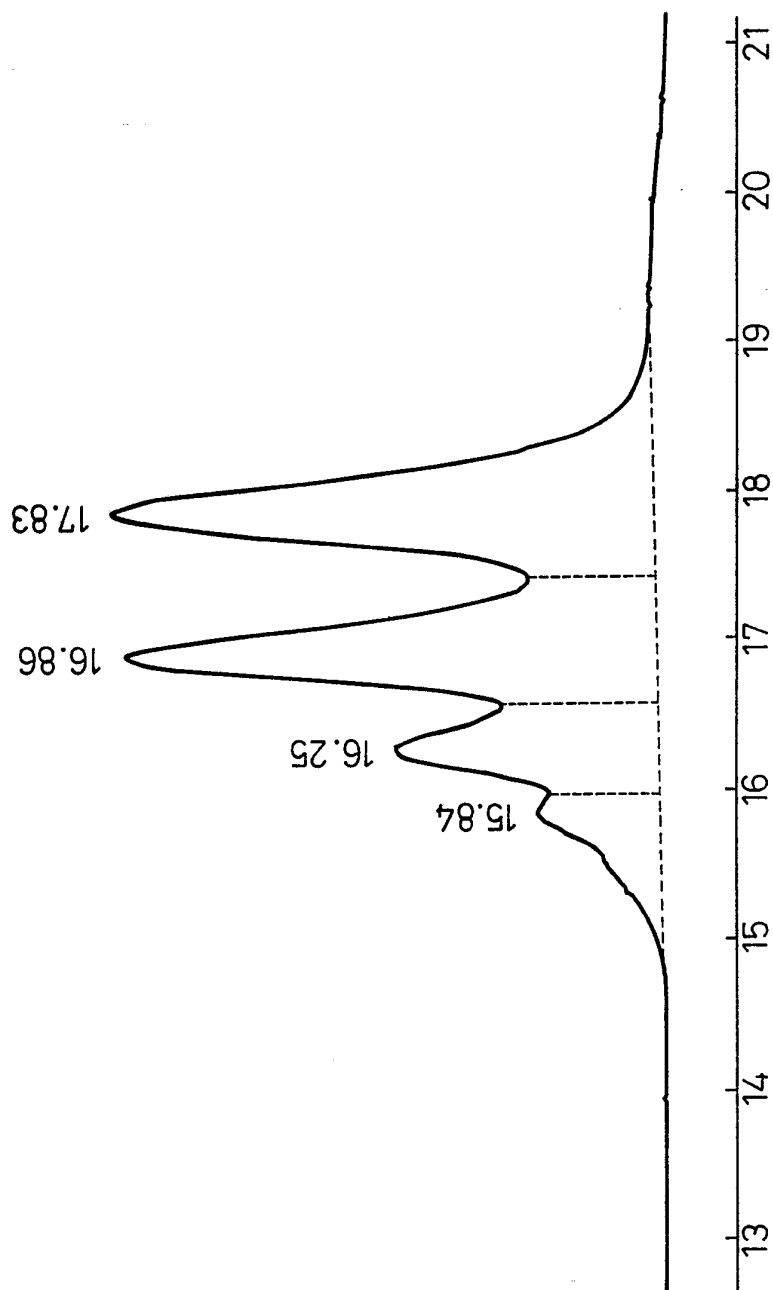
$\frac{32}{37}$

Fig. 33



$\frac{33}{37}$

Fig. 34



34/37

Fig. 35

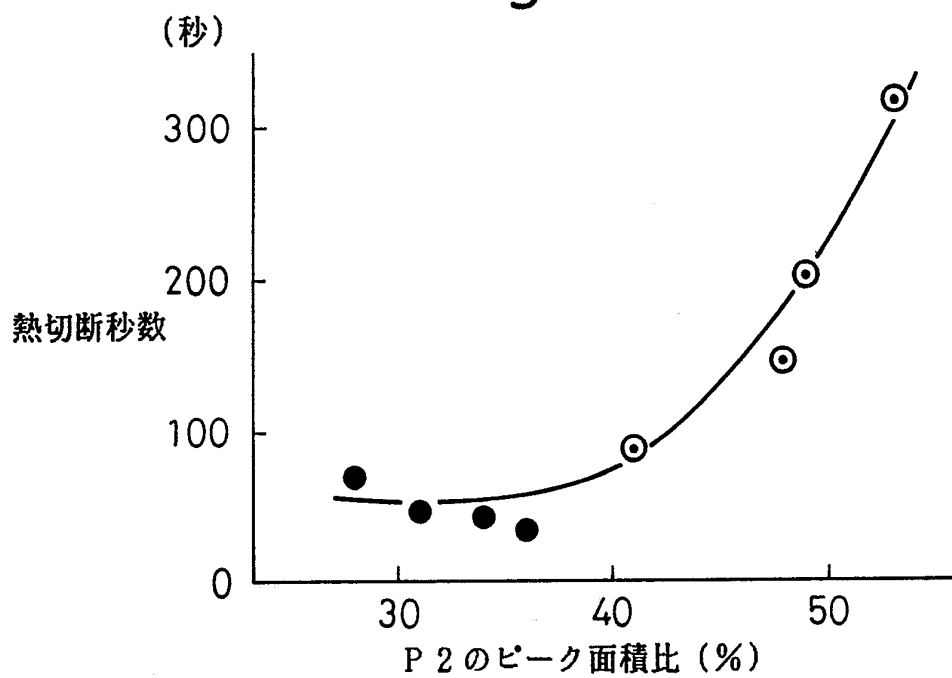
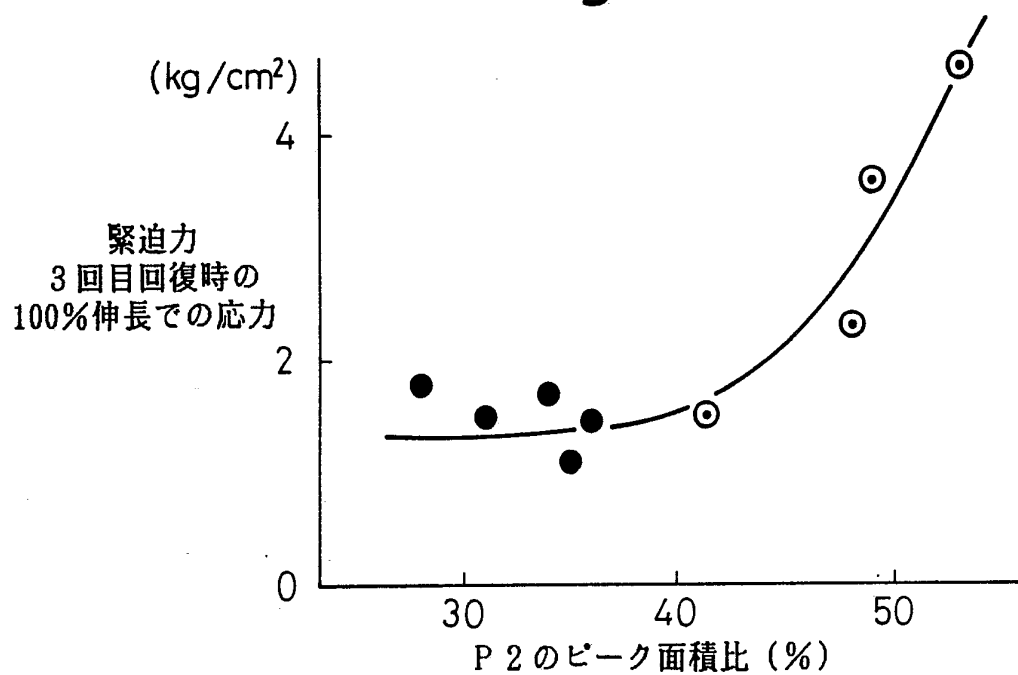
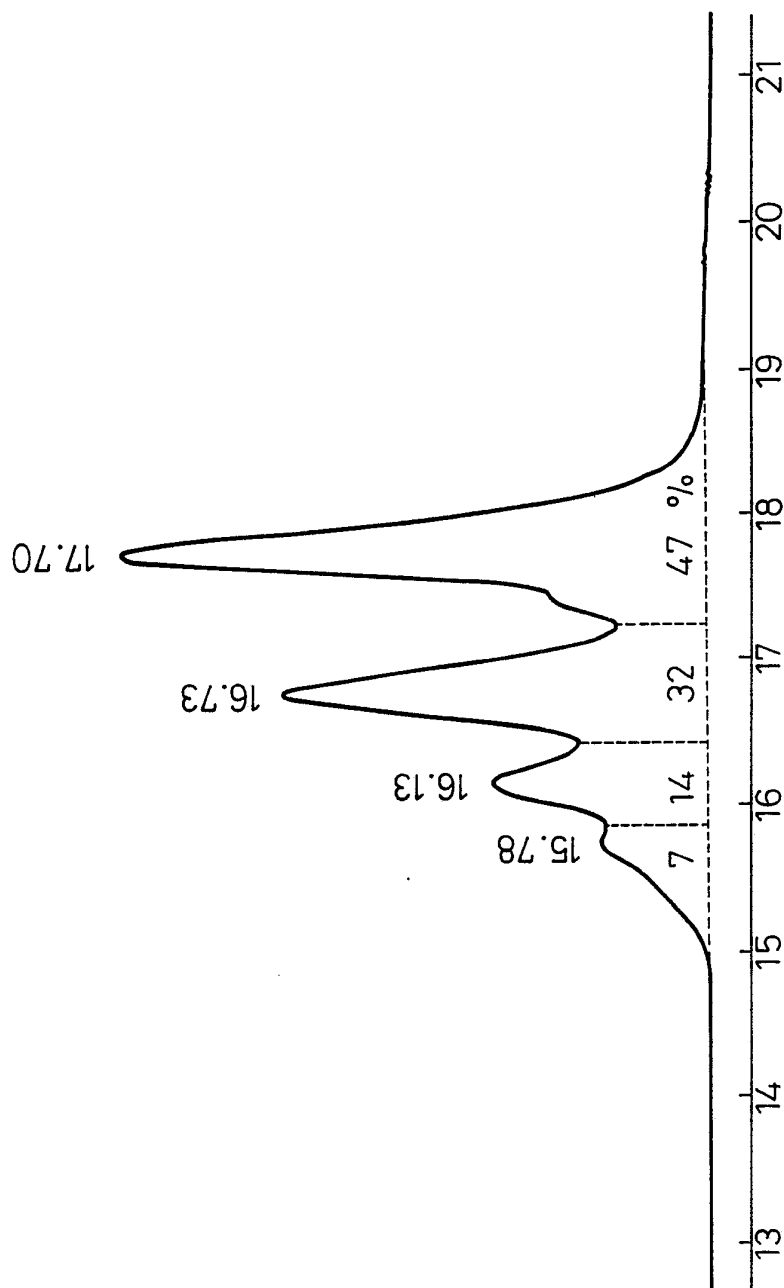


Fig. 36



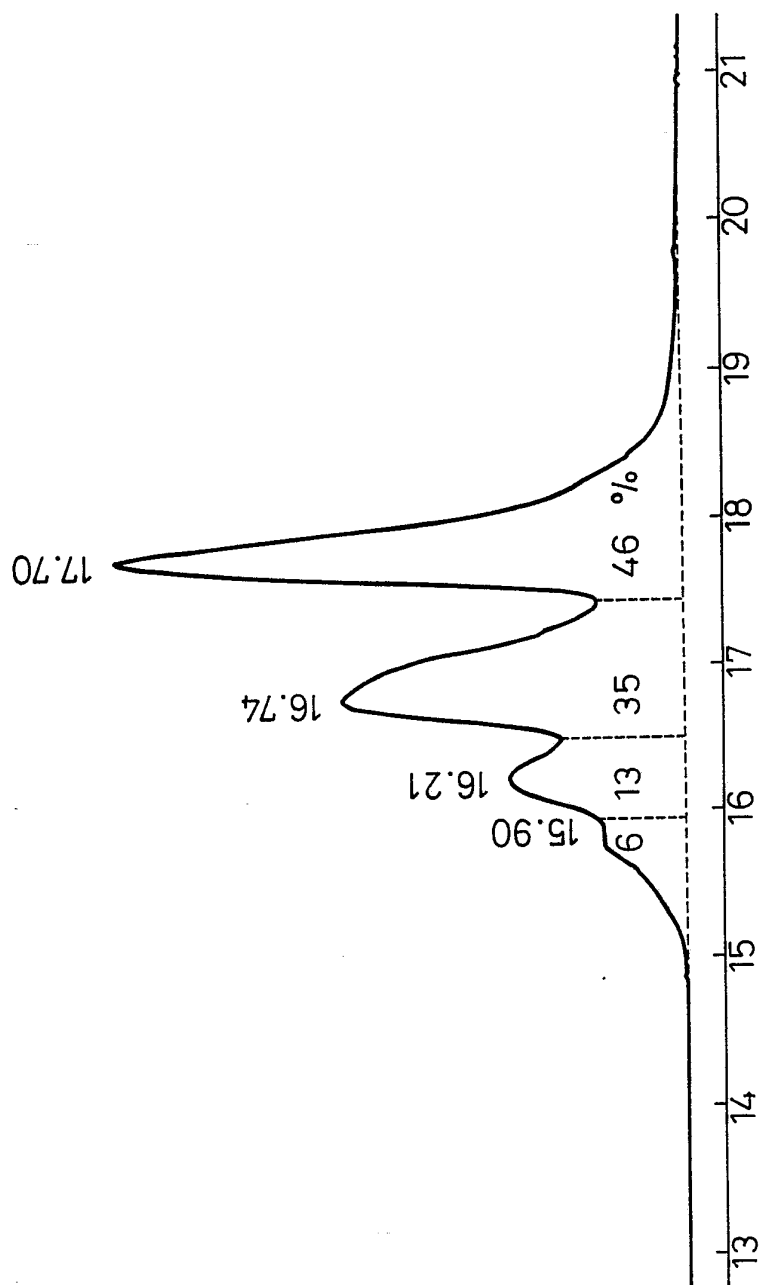
$\frac{35}{37}$

Fig. 37



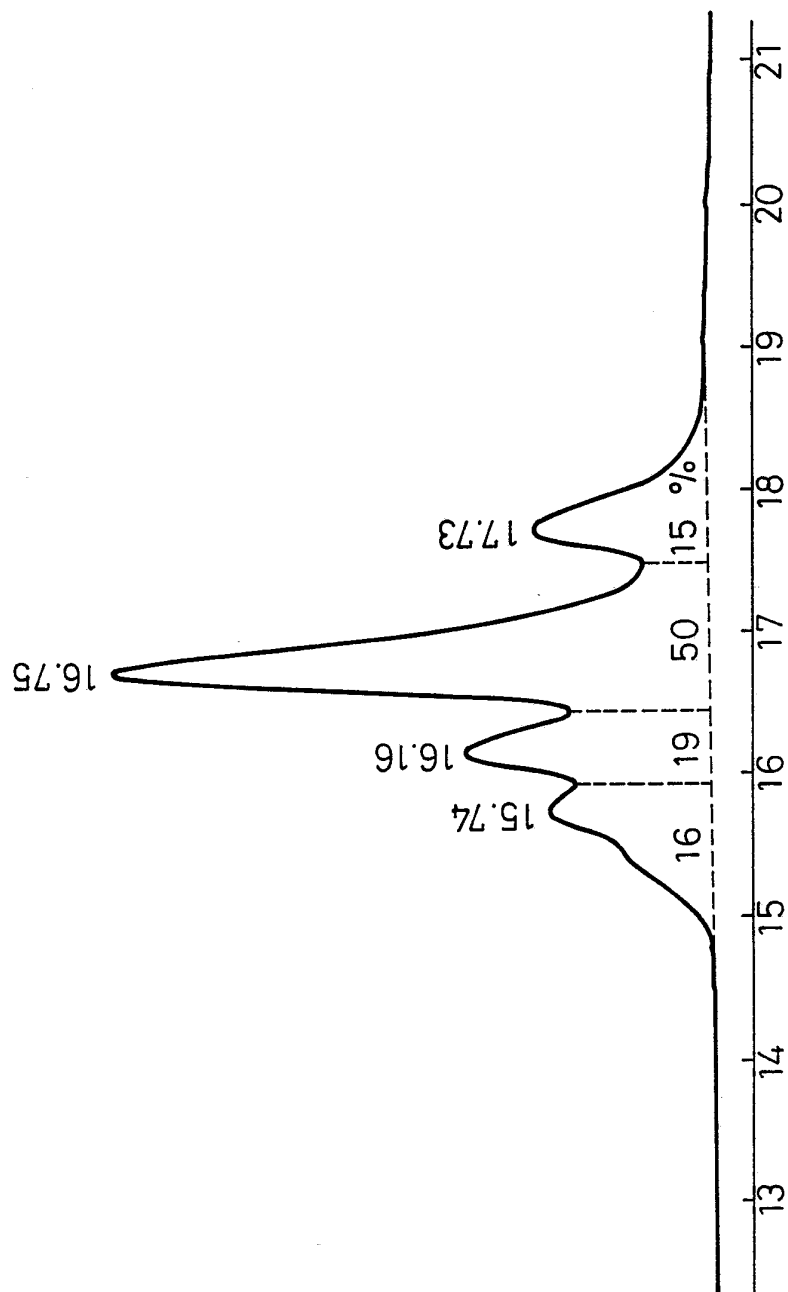
$\frac{36}{37}$

Fig. 38



$\frac{37}{37}$

Fig. 39



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/00458

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl ⁵ C07C275/14, 24, 26, 40, C08G18/32, 65		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C07C275/14, 24, 26, 40, C08G18/32, 65	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	JP, A, 46-4796 (Bayer AG.), November 19, 1971 (19. 11. 71), & BE, A, 765,650 & NL, A, 7,104,911 & DE, A, 2,017,510 & FR, A, 2,086,038 & US, A, 3,711,443 & GB, A, 1,347,115	1-6
A	JP, A, 59-64621 (Bayer AG.), April 12, 1984 (12. 04. 84), & DE, A, 3,232,736 & EP, A, 105,168 & US, A, 4,520,186 & DE, A, 3,362,307	1-6
A	JP, A, 3-48652 (Texaco Chemical Co.), March 1, 1991 (01. 03. 91), & EP, A, 408,211 & CA, A, 2,020,344 & US, A, 5,084,202	1-6
A	JP, A, 3-135950 (BASF AG), June 10, 1991 (10. 06. 91), & EP, A, 414,102 & DE, A, 3,927,630	1-6
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "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 "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 "Z" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
June 19, 1992 (19. 06. 92)		July 14, 1992 (14. 07. 92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP92/00458

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)		
Int. Cl. ⁸ C07C275/14, 24, 26, 40, C08G18/32, 65		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	C07C275/14, 24, 26, 40 C08G18/32, 65	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
A	JP, A, 46-4796 (バイエル AG), 19. 11月. 1971 (19. 11. 71) &BE, A, 765,650 &NL, A, 7,104,911 &DE, A, 2,017,510 &FR, A, 2,086,038 &US, A, 3,711,443 &GB, A, 1,347,115	1 - 6
A	JP, A, 59-64621 (バイエル AG), 12. 4月. 1984 (12. 04. 84) &DE, A, 3,232,736 &EP, A, 1,051,68 &US, A, 4,520,186 &DE, A, 3,362,307	1 - 6
A	JP, A, 3-48652 (テキサコ・ケミカル・Co.), 1. 3月. 1991 (01. 03. 91) &EP, A, 408,211 &CA, A, 2,020,344 &US, A, 5,084,202	1 - 6
※ 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、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の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の文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
19. 06. 92	14.07.92	
国際調査機関	権限のある職員	4 H 6 9 1 7
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	小 澤 菊 雄

第2ページから続く情報		
A	(重 複 の 続 き) JP, A, 3-135950 (BASF AG), 10. 6月. 1991 (10. 06. 91) & EP, A, 414102 & DE, A, 3927630	1 - 6
V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見 次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。 1. ☐ 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。 2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。 3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。		
VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見 次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。 1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。 2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____ 3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____ 4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。 追加手数料異議の申立てに関する注意 ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。 ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。		