



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 603 15 592 T2 2008.05.08

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 463 771 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 603 15 592.8

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US03/01330

(96) Europäisches Aktenzeichen: 03 729 686.0

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2003/059989

(86) PCT-Anmeldetag: 09.01.2003

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 24.07.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 06.10.2004

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 15.08.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 08.05.2008

(51) Int Cl.⁸: C08G 65/20 (2006.01)

C08G 65/18 (2006.01)

C08G 18/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

347385 P 10.01.2002 US

(73) Patentinhaber:

Invista Technologies S.à.r.l., Wilmington, Del., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR

(72) Erfinder:

PRUCKMAYR, Gerfried, Media, PA 19063, US;
PALMER, Charles Francis, Waynesboro, VA 22980,
US; LODDEN, Gary Arthur, Waynesboro, VA
22980, US

(54) Bezeichnung: COPOLYMERE AUS TETRAHYDROFURAN; ETHYLENOXID UND EINEM ZUSÄTZLICHEN CYCLISCHEN ETHER

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

TECHNISCHER HINTERGRUND DER ERFINDUNG

1. TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung betrifft neue Zusammensetzungen, die Copolymeren von Tetrahydrofuran, Ethylenoxid und einem zusätzlichen cyclischen Ether aufweisen.

2. BESCHREIBUNG DER VERWANDTEN TECHNIK

[0002] Homopolymere von Tetrahydrofuran (THF, Oxolan), d. h. Polytetramethylenetherglycole, sind für die Verwendung als weiche Segmente in Polyurethanen bekannt. Diese Homopolymere verleihen Polyurethan-Elastomeren und -fasern hervorragende dynamische Eigenschaften. Sie haben sehr niedrige Glasübergangstemperaturen, aber ihre Kristallschmelztemperaturen liegen oberhalb der Raumtemperatur. Daher sind sie bei Umgebungstemperaturen wachsartige Feststoffe und müssen auf erhöhten Temperaturen gehalten werden, um ein Erstarren zu verhindern.

[0003] Um die Kristallinität der Polytetramethylenether-Ketten zu vermindern, ist Copolymerisation mit einem cyclischen Ether angewandt worden. Dadurch wird die Schmelztemperatur des Polyglycols erniedrigt, und gleichzeitig können bestimmte dynamische Eigenschaften eines Polyurethans verbessert werden, das ein solches Copolymer als weiches Segment enthält. Zu den für diesen Zweck verwendeten Comonomeren gehört Ethylenoxid, das die Schmelztemperatur des Copolymers in Abhängigkeit vom Comonomergehalt unter die Umgebungstemperatur absenken kann. Durch die Verwendung von THF und Ethylenoxid können außerdem bestimmte dynamische Eigenschaften von Polyurethanen erhöht werden, zum Beispiel die Reißdehnung, was für einige Endanwendungen wünschenswert ist.

[0004] Copolymeren von THF mit Ethylenoxid sind dem Fachmann bekannt. Ihre Herstellung wird z. B. von Pruckmayr in US-Patent 4139567 und US-Patent 4153786 beschrieben. Solche Copolymeren können nach einem der bekannten Verfahren zur Polymerisation cyclischer Ether hergestellt werden, die beispielsweise in "Polytetrahydrofuran" von P. Dreyfuss (Gordon & Breach, N.Y., 1982) beschrieben werden. Derartige Polymerisationsverfahren beinhalten eine Katalyse durch starke Protonen- oder Lewis-Säuren, durch Heteropolysäuren sowie durch Perfluorsulfonsäuren oder Kationenaustauscherharze. In einigen Fällen kann die Verwendung eines Polymerisationspromotors vorteilhaft sein, wie z. B. von Carbonsäureanhydrid, wie in US-Patent 4163115 beschrieben. In diesen Fällen sind die primären Polymerprodukte Diester, die in einem anschließenden Schritt hydrolysiert werden müssen, um die gewünschten polymeren Glycole zu erhalten.

[0005] US-Patent 5684179 von Dorai (Dorai) offenbart die Herstellung von Diestern von Polytetramethylenethern aus der Polymerisation von THF mit einem oder mehreren Comonomeren. Dorai bezieht zwar 3-Methyl-THF, Ethylenoxid, Propylenoxid usw. ein, beschreibt aber kein Glycol-Copolymer von THF, Ethylenoxid und cyclischen oder substituierten cyclischen Ethern.

[0006] Glycole, die als Copolymeren von THF und Ethylenoxid gebildet werden, bieten Vorteile gegenüber Homopolymer-Glycolen im Hinblick auf physikalische Eigenschaften. Bei einem Ethylenoxidegehalt über 20 mol-% sind die Copolymer-Glycole bei Raumtemperatur mäßig viskose Flüssigkeiten und haben eine niedrigere Viskosität als Polytetrahydrofuran mit dem gleichen Molekulargewicht bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt von Polytetrahydrofuran. Bestimmte physikalische Eigenschaften der aus THF-Copolymeren hergestellten Polyurethane übertreffen die Eigenschaften derjenigen Polyurethane, die aus THF-Homopolymeren hergestellt werden.

[0007] Es gibt jedoch gewisse Nachteile, die mit der Verwendung von Ethylenoxid (EO) in diesen Copolymeren verbunden sind. Ethylenoxid ist ziemlich hydrophil und kann die Wasserempfindlichkeit der entsprechenden Polyurethane erhöhen, wenn es in den erforderlichen Konzentrationen eingesetzt wird.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Die Erfindung ist ein durch Polymerisation von Tetrahydrofuran, Ethylenoxid und mindestens einem zusätzlichen cyclischen Ether hergestelltes Copolymer-Glycol. Die Erfindung betrifft außerdem auf ein Polyurethan-Polymer, welches das Reaktionsprodukt mindestens einer organischen Polyisocyanat-Verbindung und eines Copolymer-Glycols aufweist, das durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran, Ethylenoxid und mindes-

tens einem zusätzlichen cyclischen Ether hergestellt wurde. Die Erfindung betrifft ferner Spandex-Filamente, welche die oben erwähnten Polyurethane aufweisen.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

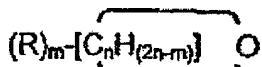
[0009] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Glycol-Stoffzusammensetzung, die Copolymeren von THF, Ethylenoxid und einem oder mehreren zusätzlichen cyclischen Ether aufweist. Hierin bedeutet der Begriff "Copolymer" ein Polymer, das aus mindestens drei Monomeren gebildet wird. Da der Einbau von Ethylenoxid in das Polymer-Glycol den hydrophilen Charakter des späteren Polyurethan-Produkts erhöht, ist es wünschenswert, diese Hydrophilie zu kontrollieren oder sogar zu minimieren und dadurch die Wasserempfindlichkeit von Produkten zu vermindern, die schließlich aus diesen Copolymeren hergestellt werden. Die zusätzlichen cyclischen Ether oder substituierten cyclischen Ether sind stärker hydrophob und gleichen die Erhöhung der Hydrophilie aus, die durch das Ethylenoxid-Comonomer verursacht wird. Dies dient zur Verminderung der Wasserempfindlichkeit von Verbindungen, wie z. B. von Polyurethanen, die aus den erfindungsgemäßen Copolymeren hergestellt werden. Beispiele derartiger hydrophober Monomere sind alkylsubstituierte Tetrahydrofuran und cyclische Ether mit größerem Ring, die einen kleineren Sauerstoffanteil im Molekül enthalten als Ethylenoxid. Es kann ein Copolymer-Glycol erzeugt werden, das Tetramethylenoxid- und Ethylenoxid-Einheiten in der Polymerkette sowie Einheiten des zusätzlichen Polyether-Monomers enthält, die zufällig entlang der Polymer-Hauptkette verteilt sind. Zu beachten ist, daß alkylsubstituierte Oxolane, wie z. B. 3-Methyloxolan, in diesem Fall als das entsprechende alkylsubstituierte THF bezeichnet werden, d. h. als 3-Methyl-THF. Hierin ist der Begriff "cyclische Ether" so zu verstehen, daß er sowohl nichtsubstituierte als auch substituierte Formen einschließt.

[0010] Die erfindungsgemäßen Copolymeren können nach dem Verfahren von Pruckmayr in US-Patent 4139567 unter Verwendung eines festen Perfluorsulfonsäure-Harzkatalysators hergestellt werden. Alternativ kann irgendein anderer saurer Polymerisationskatalysator für cyclische Ether verwendet werden, um diese Copolymeren zu erzeugen, z. B. Heteropolysäuren. Die Heteropolysäuren und ihre Salze, die bei der praktischen Ausführung der Erfindung verwendbar sind, sind die Katalysatoren, die z. B. von Aoshima et al. in US-Patent 4658065 für die Polymerisation und Copolymerisation von cyclischen Ether beschrieben werden.

[0011] Eine große Kollektion von starken Säure- und Supersäurekatalysatoren, die dem Fachmann bekannt sind, können für die Copolymerisation von cyclischen Ether gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. Diese schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf fluorierte Sulfonsäuren, Lewis- oder Brönsted-Säuren auf Trägern und verschiedene Zeolithe und heterogene Säurekatalysatoren. Perfluorierte Ionenaustauscherpolymeren (PFIEP), wie z. B. die NAFION®-PFIEP-Produkte, eine Familie von perfluorierten Sulfonsäurepolymeren, sind im allgemeinen zur Verwendung bei Ethylenoxidgehalten von etwa 25 mol-% oder mehr geeignet. NAFION® ist im Handel von E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE (nachstehend: DuPont) erhältlich. Fluorsulfonsäuren werden allgemein als Katalysatoren eingesetzt, besonders für die niedrigeren Ethylenoxidgehalte. Heteropolysäuren (beispielsweise Phosphorwolframsäure) sind im allgemeinen über den verwendeten Bereich von Ethylenoxidgehalten geeignet.

[0012] Die molare Konzentration von Ethylenoxid in dem Polymer beträgt 1% bis 60%, vorzugsweise 1% bis 30%. Die molaren Konzentrationen der zusätzlichen cyclischen Ether betragen 1% bis 40%, vorzugsweise 1% bis 20%.

[0013] Die cyclischen Ether können durch die Formel 1 dargestellt werden:



wobei

R eine C₁- bis C₅-Alkylgruppe oder substituierte Alkylgruppe ist,

n eine ganze Zahl mit dem Wert 3 bis 4 oder 6 bis 9 ist,

m gleich null oder 1 ist, außer daß m gleich 1 ist, wenn n=4 ist.

[0014] Beispiele von cyclischen Ether sind die folgenden:

Ring C chemische Bezeichnung

C3 Oxetan, Methyloxetan und Dimethyloxetane

C4 Alkyltetrahydrofuran, wie z. B. 3-Methyl-THF und 3-Ethyl-THF sowie 2-Methyl-THF

C6 Oxepan

C7 Oxocan

C8 Oxonan und
C9 Oxecan

[0015] Obwohl nicht durch die obige Formel dargestellt, können 3,4-Dimethyloxolan (3,4-Dimethyl-THF) und Perfluoralkyloxirane, z. B. (1H, 1H-Perfluorpentyl)-oxiran, als zusätzlicher substituierter cyclischer Ether für die Zwecke der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden.

[0016] Die Molprozent-Anteile der Monomere in dem THF/EO/3-MeTHF-Copolymer betragen 3–50% EO, 5–25% 3-MeTHF, und der Rest ist THF. Bevorzugte Molprozent-Bereiche sind 8–25% EO, 5–15% 3-MeTHF, und der Rest THF.

[0017] Während des erfindungsgemäßen Copolymerisationsprozesses wirkt das Ethylenoxid als Polymerisationsinitiator (oder -promotor), und die Copolymerisation beginnt mit der Öffnung des gespannten 3-gliedrigen Rings, die schnell die Ringöffnung der anderen erfindungsgemäßen cyclischen Ether auslöst. In dem Maße, wie das Ethylenoxid, Tetrahydrofuran und ein drittes Monomer, wie z. B. alkylsubstituiertes Tetrahydrofuran, hydrophobe und hydrophile Comonomer-Einheiten vereinigen, bietet die bewußte Steuerung der Zusammensetzung neuartige Polymerketten. Diese neuen Copolymeren sind von Wert als "weiche Segmente" in Polyurethan-Polymeren. Sie sind von besonderem Wert, wenn sie bei der Herstellung von Spandex eingesetzt werden.

[0018] "Spandex" bedeutet einen hergestellten Faserstoff, in dem die faserbildende Substanz ein langketiges synthetisches Polymer ist, das aus mindestens 85 Gew.-% eines segmentierten Polyurethans besteht. Das segmentierte Polyurethan kann aus einem polymeren Glycol, einem Diisocyanat und einem difunktionellen Kettenverlängerer bestehen. Bei der Herstellung der Spandex-Polymeren wird das Polymer durch sequentielle Reaktion der Hydroxyl-Endgruppen mit Diisocyanaten und Diaminen verlängert. In jedem Fall muß das Copolymer eine Kettenverlängerung erfahren, um ein spinnfähiges Polymer mit den notwendigen Eigenschaften einschließlich der Viskosität zu liefern.

[0019] Polymere Glycole, die bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Polyurethans verwendbar sind, können ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von etwa 1500–4000 aufweisen. Verwendbare Diisocyanate sind unter anderem 1-Isocyanato-4-[(4-isocyanatophenyl)methyl]benzol, ("4,4'-MDI"), 1-Isocyanato-2-[(4-cyanatophenyl)-methyl]benzol ("2,4'-MDI"), Gemische von 4,4'-MDI und 2,4'-MDI, Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan, 5-Isocyanato-1-(isocyanatomethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexan, 1,3-Diisocyanato-4-methylbenzol und Gemische davon. Wenn ein Polyurethan gewünscht wird, ist der Kettenverlängerer ein Diol, zum Beispiel Ethylenglycol, 1,3-Propandiol oder 1,4-Butandiol und Gemische davon.

[0020] Wahlweise kann zur Steuerung des Molekulargewichts des Polymers ein monofunktioneller Alkohol-Kettenabbrecher verwendet werden, wie z. B. Butanol, und ein höherfunktioneller Alkohol-"Kettenverzweiger", wie z. B. Pentaerythritol, kann zur Steuerung der Viskosität verwendet werden. Derartige Polyurethane können durch Schmelzspinnen, Trockenspinnen oder Naßspinnen zu Spandex verarbeitet werden. Wenn ein Polyurethanharnstoff (eine Unterkategorie von Polyurethanen) gewünscht wird, ist der Kettenverlängerer ein Diamin, z. B. Ethylen diamin, 1,3-Butandiamin, 1,4-Butandiamin, 1,3-Diamino-2,2-dimethylbutan, 1,6-Hexandiamin, 1,2-Propandiamin, 1,3-Propandiamin, N-Methylaminobis(3-propylamin), 2-Methyl-1,5-pentandiamin, 1,5-Diaminopentan, 1,4-Cyclohexandiamin, 1,3-Diamino-4-methylcyclohexan, 1,3-Cyclohexandiamin, 1,1-Methylenbis(4,4'-diaminohexan), 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan, 1,3-Diaminopentan, m-Xylyoldiamin und deren Gemische. Wahlweise können ein Kettenabbrecher, z. B. Diethylamin, Cyclohexylamin oder n-Hexylamin, verwendet werden, um das Molekulargewicht des Polymers zu steuern, und ein trifunktioneller "Kettenverzweiger", wie z. B. Diethylentriamin, kann zur Steuerung der Lösungsviskosität verwendet werden. Polyurethanharnstoffe werden typischerweise trockengesponnen oder naßgesponnen, wenn Spandex gewünscht wird.

[0021] Die praktische Ausführung der vorliegenden Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele demonstriert, die nicht als Einschränkung des Umfangs der Erfindung beabsichtigt sind.

Materialien

[0022] THF, 2-Methyl-THF, Fluorsulfonsäure und Phosphorwolframsäurehydrat sind von Aldrich Chemical, Milwaukee, WI, beziehbar. Das Phosphorwolframsäurehydrat wurde dehydriert, indem es vor dem Gebrauch mindestens drei Stunden auf 300°C erhitzt wurde.

[0023] 3-Methyl-THF, 3-Ethyl-THF und Oxepan wurden nach Verfahren hergestellt, die in der Literatur beschrieben werden.

BEISPIELE

Beispiel 1

[0024] Dieses Beispiel wurde bereitgestellt, um die Copolymerisation von THF, 3-Ethyl-THF und Ethylenoxid darzustellen. THF (160 g, 2,22 mol) und 3-Ethyl-THF (40 g, 0,4 mol) wurden in einen 500 ml-4-Hals-Rundkolben gegeben, der mit einem mechanischen Rührwerk, Trockeneis-kondensator, Thermometer und Gaseinlaßrohr ausgestattet war. 1,4-Butandiol (0,8 g, 0,01 mol) wurde als Molekulargewicht-Steuerungsmittel zusammen mit 10 g trockenem NAFION® NR-50 zugesetzt, das durch Tieftemperaturmahlen auf 80 mesh zerkleinert war. NAFION® NR-50 ist ein festes Perfluorsulfonsäureharz in Perlenform, beziehbar von DuPont. Das Polymerisationsgemisch wurde gerührt und auf 50°C erwärmt.

[0025] An diesem Punkt wurde Ethylenoxid langsam durch das Gaseinlaßrohr zugesetzt, und die Zugabe wurde fortgeführt, bis 8,3 g (0,19 mol) zugesetzt waren, was etwa 4 Stunden dauerte. Die Ethylenoxid-Zufuhr wurde dann abgeschaltet, und das Gaseinlaßsystem wurde mit trockenem Stickstoff gespült. Die Erwärmung wurde weitere 15 Minuten fortgeführt, und der Polymerisationsbehälter wurde dann vor der Filtration auf 30°C abgekühlt. Der Feststoffkatalysator wurde zurückgewonnen und konnte wiederverwendet werden. Die Polymerlösung wurde bei 100°C und einem Druck von 0,2 mm Hg (0,027 kPa) vakuumgetrocknet. Eine abschließende Produktfiltration ergab 50 g (24%) eines durchsichtigen, viskosen Polymers, das durch Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie (FTIR), Kernresonanzspektroskopie (NMR) und Gelpermeationschromatographie (GPC) charakterisiert wurde. Es hatte die folgenden Eigenschaften und die folgende Zusammensetzung:

Zahlengemitteltes Molekulargewicht:	3100
THF-Gehalt:	72 mol-%
Ethylenoxid-Gehalt:	25 mol-%
3-Ethyl-THF-Gehalt:	3 mol-%

Beispiel 2

[0026] Dieses Beispiel wurde bereitgestellt, um die Copolymerisation von THF, 3-Ethyl-THF und Ethylenoxid darzustellen.

[0027] Ein 250 ml-Polymerisationsreaktor mit rundem Boden wurde aufgestellt, der mit einem mechanischen Rührwerk, einem Trockeneis-Rückflußkondensator mit Drierit-Feuchtigkeitsschutzrohr, Thermometer und Gaseinlaßrohr ausgestattet war. THF (26 g, 0,36 mol), 3-Ethyl-THF (13 g, 0,13 mol) und trockenes NAFION®-Katalysatorpulver (Qualität NR-50, 3 g) wurden zugesetzt. Das Gemisch wurde bei gleichzeitigem Rühren unter einem langsamen Stickstoffstrom auf 60°C erhitzt. Als das System 60°C erreicht hatte, wurde Ethylenoxid-Gas (EO) langsam mit einer Geschwindigkeit von etwa 6 g/h durch das Gaseinlaßrohr zugeführt. Die Ethylenoxid-Zufuhr wurde fortgesetzt, bis insgesamt 6,5 g Ethylenoxid zugesetzt worden waren. Die Ethylenoxid-Zufuhr wurde dann abgeschaltet, und das Gaseinlaßsystem wurde mit Stickstoff gespült. Das Erhitzen wurde weitere 15 Minuten fortgeführt, und dann ließ man den Polymerisationsbehälter auf Raumtemperatur abkühlen.

[0028] Die Polymerlösung wurde durch Filtration von dem festen Katalysator abgetrennt, und an dem Katalysator anhaftendes Polymer wurde durch Waschen mit trockenem Methanol entfernt. Nicht umgesetztes Monomer wurde durch Destillation aus der Lösung entfernt, und der Polymerrückstand wurde eine Stunde bei 100°C und einem Druck von 1 mm Hg (0,13 kPa) vakuumgetrocknet. Eine abschließende Filtration ergab 36 Gew.-% eines durchsichtigen Polymers mit einem durch Endgruppentitration bestimmten zahlengemittelten Molekulargewicht von 1075 und der folgenden, durch NMR-Analyse ermittelten Zusammensetzung:

49 Gew.-% THF,
20 Gew.-% 3-Ethyl-THF, und
31 Gew.-% Ethylenoxid.

Beispiele 3

[0029] Dieses Beispiel wurde bereitgestellt, um die Copolymerisation von THF, Oxepan und Ethylenoxid darzustellen. Ein 100 ml-Polymerisationsreaktor mit rundem Boden wurde aufgestellt, der mit einem mechanischen Rührwerk, einem Trockeneis-Rückflußkondensator mit Drierit-Feuchtigkeitsschutzrohr, Thermometer

und Gaseinlaßrohr ausgestattet war. THF (10 g, 0,14 mol), Oxepan (Hexamethylenoxid, 10 g, 0,1 mol) und trockenes NAFION®-Katalysatorpulver (Qualität NR-50, 2 g) wurden zugesetzt. 1,4-Butandiol wurde als Molekulargewicht-Steuerungsmittel zugesetzt. Das Gemisch wurde bei gleichzeitigem Rühren unter einem langsamem Stickstoffstrom auf 70°C erhitzt. Als das System 70°C erreicht hatte, wurde Ethylenoxid-Gas langsam durch das Gaseinlaßrohr mit einer Geschwindigkeit von 4,5 g pro Stunde zugesetzt. Die Ethylenoxid-Zugabe wurde fortgesetzt, bis insgesamt 9 g Ethylenoxid zugesetzt worden waren. Die Ethylenoxid-Zufuhr wurde dann abgeschaltet, und das Gaseinlaßsystem wurde mit Stickstoff gespült. Das Erhitzen wurde weitere 15 Minuten fortgeführt, und dann ließ man den Polymerisationsbehälter auf Raumtemperatur abkühlen.

[0030] Die Polymerlösung wurde durch Filtration von dem festen Katalysator abgetrennt, und an dem Katalysator anhaftendes Polymer wurde durch Waschen mit trockenem Methanol entfernt. Das Polymer wurde durch 1-stündiges Vakuumtrocknen bei 100°C und einem Druck von 1 mm Hg (0,13 kPa) aus der Lösung isoliert. Eine abschließende Filterung ergab 45 Gew.-% eines durchsichtigen Polymers mit einem durch Endgruppentitration bestimmten zahlenmittleren Molekulargewicht von 2420 und der folgenden, durch NMR-Analyse bestimmten Zusammensetzung:

45 Gew.-% THF,
20 Gew.-% Oxepan und
35 Gew.-% Ethylenoxid

Beispiel 4

[0031] Dieses Beispiel wurde bereitgestellt, um die Copolymerisation von THF, 3-Methyl-THF und Ethylenoxid darzustellen.

[0032] THF (800 g, 11,1 mol) und 3-Methyl-THF (100 g, 1,15 mol) wurden in einen 2 Liter-4-Hals-Rundkolben-Polymerisationsreaktor gegeben, der mit einem mechanischen Rührwerk, Trockeneiskondensator, Thermometer und Gaseinlaßrohr ausgestattet war. 1,4-Butandiol (4 g, 0,033 mol) wurde als Molekulargewicht-Steuerungsmittel zugesetzt, und trockene NAFION®-Pellets (Qualität MR-50, 30 g) wurden als Polymerisationskatalysator zugesetzt.

[0033] Das Polymerisationsgemisch wurde gerührt und auf 50°C erhitzt, danach wurde Ethylenoxid langsam durch das Gaseinlaßrohr zugesetzt. Die Ethylenoxid-Zugabe wurde fortgeführt, bis 55 g (1,25 mol) während eines Zeitraums von etwa 4 Stunden zugesetzt worden waren. Die Ethylenoxid-Zufuhr wurde dann abgeschaltet, und das Gaseinlaßsystem wurde mit Stickstoff gespült. Das Erhitzen wurde weitere 15 Minuten fortgeführt, und dann ließ man den Polymerisationsbehälter vor der Filtration auf 35°C abkühlen.

[0034] Der feste Katalysatorrückstand wurde gewaschen und konnte wiederverwertet werden. Die Polymerlösung wurde 1 Stunde bei 100°C und einem Druck von 2 mm Hg (0,27 kPa) vakuumentrocknet. Eine abschließende Produktaufarbeitung ergab ein durchsichtiges viskoses Polymer mit den folgenden typischen Eigenschaften:

M_n :	2700
Viskosität:	10,5 Poise (1,05 Pa·s) bei 40°C
Schmelztemperatur:	-3,9°C
Ethylenoxid-Gehalt:	28 Mol-%
3-Methyl-THF-Gehalt:	8 Mol-%

Beispiele 5–15

[0035] Diese Beispiele demonstrierten die Copolymerisation von THF, 3-Methyl-THF und Ethylenoxid unter Verwendung von Fluorsulfonsäure-(FSA-)Katalysator.

[0036] Das Verfahren für jedes dieser Beispiele (Tabelle 1) ist wie folgt: ein trockener abgeschirmter und ummantelter Glasreaktor war mit einem Thermoelement, einem Glasfritte-Gaseinlaß für Stickstoff und Ethylenoxid, einem festen Kohlendioxidkondensator mit Auslaß und einem mechanischen Rührwerk ausgestattet. Das 3-MeTHF wurde als 55%-ige Lösung von 3-MeTHF in THF zusammen mit zusätzlichem THF in den Kolben eingefüllt, um die in Tabelle 1 dargestellte Monomerbeladung zu ergeben, und auf 10–15°C abgekühlt. Der Kolben wurde mit Stickstoff ausgespült, und Fluorsulfonsäure wurde im Verlauf von 3–5 Minuten tropfenweise durch einen trockenen Zugabetrichter zugesetzt. Die Reaktionsmasse wurde dann auf die Reaktionstemperatur erhitzt, und Ethylenoxid wurde etwa 3 Stunden lang zugesetzt. Es wurde gerührt, um in der gesamten Reaktionsmasse eine einheitliche Temperatur aufrechtzuerhalten. Die Temperatur

des zunehmend viskosen Inhalts ließ man 45°C ansteigen, aber diesen Wert nicht überschreiten. Die Steuerung der Ethylenoxid-Zuflußgeschwindigkeit wurde benutzt, um die Temperatur zu moderieren.

[0037] Um die Reaktion abzuschließen und zu neutralisieren, wurde der Kollhendioxid-Kondensator durch einen einfachen Destillationskopf ausgetauscht und heißes Wasser (600 ml) wurde zugesetzt. Der Kolbeninhalt wurde auf 100°C erhitzt, um ein THF/Wasser-Destillat zu entfernen. Ein Stickstoffzufluß wurde aufrechterhalten, um die Destillation zu beschleunigen. Nach dem Austreiben des THF wurde das Rühren unterbrochen und eine Trennung des Inhalts abgewartet. Die Wasserschicht wurde entfernt, und die organische Schicht wurde dann zweimal mit zwei 600 ml-Chargen Heißwasser gewaschen. Nach dem zweiten Waschen wurden 15 g Calciumhydroxid gründlich eingerührt, wodurch weiteres Wasser ausgeschieden wurde, das entfernt wurde. Weiteres Calciumhydroxid wurde in kleinen Portionen zugesetzt, bis der pH-Wert 7–8 betrug. Das Polymergemisch wurde auf 80°C gehalten, um eine niedrige Viskosität aufrechtzuerhalten.

[0038] Um das Polymer zu isolieren, wurde das neutralisierte nasse Polymer unter Vakuum bei 90°C ausgedämpft. Feststoffe wurden durch Filtration durch eine Kieselgurfiltermatte auf einem Whatman #1-Filterpapier auf einem dampfbeheizten Büchner-Trichter entfernt. Das trübungsfreie Polymer wurde gewogen, das Molekulargewicht wurde durch Endgruppentitration bestimmt und die Zusammensetzung wurde durch ¹H NMR bestimmt. Diese Daten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

TABELLE 1

Beispiel	THF (g)	EO (g)	3-MeTHF (g)	FSA (g)	Rxn-Zeit (h)	Rxn-Temp (°C)
5	663	37,1	176	37,1	4,4	40
6	663,6	37,1	176,4	37	2,3	30,1–34,6
7	663,6	37	176,4	37,2	2,3	30,7–39,2
8	663,6	37	176,4	37,7	4	34,4–41,2
9	1448	81	385	80,8	4	35–40
10	1448	53,2	385	80,8	4	35
11	2949	204	647	141,4	4	35–41
12	2949	204	647	141,4	4,25	32–42
13	2768	204	792	75,1	4	25–32
14	2768	204	792	74,6	3,7	15–22
15	2768	204	792	75,9	4,5	10,5–31

Rxn in der obigen Tabelle bedeutet Reaktion

TABELLE 2

Beispiel	Umsetzung	% EO	% 3-MeTHF	Mn	Schmelzpunkt (°C)
5	56	4,8	9,5	1804	14,8
6	52,9	5,0	10,0	2166	7,79
7	Entfällt	4,4	9,3	2244	9,89
8	63,9	5,4	9,6	1657	7,39
9	51,6	4,7	9,6	1778	16,15
10	51,1	2,9	9,3	1996	17,89
11	56,2	6,4	9	2274	17,18
12	50,6	7	9	2000	16,14
13	4,2	11,8	8,1	843	14,97
14	2,9	13,3	11,3	660	4,21
15	16,3	9	11,2	1085	11,05

Beispiele 16–20

[0039] Diese Beispiele werden bereitgestellt, um die Copolymerisation von THF, 3-Methyl-THF und Ethylenoxid unter Verwendung von wasserfreiem Phosphorwolframsäure-(PTA-)Katalysator darzustellen.

[0040] Ein abgeschirmter, ummantelter 5-Liter-Reaktor war mit einem Thermoelement, Ethylenoxid- und Stickstoffeinlaß, einem Trockeneiskondensator mit N₂-Auslaß und einem mechanischen Rührwerk ausgestattet. Das Gerät wurde bei 100°C mit einer N₂-Spülung getrocknet. Das THF, Wasser und die wasserfreie Phosphorwolframsäure (PTA) wurden in den Kolben gegeben und abgekühlt (Siehe Tabelle 3). Das 3-MeTHF wurde als 55%-ige Lösung von 3-MeTHF in THF mit zusätzlichem THF in den Kolben eingefüllt, um die in Tabelle 3 dargestellte Monomerbeladung zu ergeben, und auf 10–15°C abgekühlt. Der Reaktor wurde mit Stickstoff gespült, und das Rührwerk wurde auf 250 U/min eingestellt. Das Ethylenoxid wurde stetig während eines Zeitraums von etwa 2 bis 4 Stunden zugesetzt, unter Kühlung, um die spezifizierte Reaktionstemperatur aufrechtzuerhalten. Nachdem das gesamte Ethylenoxid zugesetzt war, wurde das Rühren fortgesetzt, bis die gesamte Reaktionszeit beendet war. Nach der Reaktionszeit wurde 1 Liter entionisiertes Wasser zugesetzt, und das Gemisch wurde mindestens 30 Minuten bei 45°C gerührt.

[0041] Das Rohpolymer wurde gereinigt, indem das Reaktionsgemisch mit einem gleichen Volumen Methanol bei 45°C verdünnt und die Methanolösung durch eine Säule geleitet wurde, die mit einem schwach basischen Ionenaustauscherharz zur Adsorption des Säurekatalysators gepackt war. Das nicht umgesetzte THF, Methanol und Wasser wurden dann im Vakuum entfernt. Feststoffe wurden durch Filtration durch eine Kieselgurfiltermatte auf einem Whatman #1-Filterpapier auf einem dampfbeheizten Büchner-Trichter entfernt. Das trübungsfreie Polymer wurde gewogen, das Molekulargewicht wurde durch Endgruppentitration bestimmt, und die Zusammensetzung wurde durch ¹H NMR bestimmt. Diese Daten sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

TABELLE 3

Beispiel	THF (g)	EO (g)	3-MeTHF (g)	PTA (g)	Rxn-Zeit (h)	Rxn-Temp (°C)	EO-Zugabezeit (h)
16	2808	178	792	130	4,1	–4–4	3,1
17	2808	178	792	75,6	4	–4,4–1,5	2,9
18	2943	70,8	657,3	75,6	6	–4,8–0,4	2,33
19	2943	123	657	75,6	5	–1–3,6	3,83
20	2988	162	612	75,6	5	14–22	4,8

TABELLE 4

Beispiel	Umsetzung	% EO	% 3-MeTHF	Mn	Schmelzpunkt (°C)
16	59	14,6	12	3420	-0,37
17	53,6	14,45	12,9	4483	-3,21
18	26,7	15,2	10,2	2233	4,46
19	46,6	13,9	10,35	2194	7,37
20	66,3	12,1	8,6	4180	10,02

Beispiel 21

[0042] Dieses Beispiel wird bereitgestellt, um die Copolymerisation von THF, 2-Methyl-THF und Ethylenoxid darzustellen. Ein 250 ml-Polymerisationsreaktor mit rundem Boden wurde aufgestellt, der mit einem mechanischen Rührwerk, einem Trockeneis-Rückflußkondensator mit Drierit-Feuchtigkeitsschutzrohr, Thermometer und Gaseinlaßrohr ausgestattet war. Tetrahydrofuran (THF, 25 g, 0,35 mol), 2-Methyl-THF (75 g, 0,75 mol) und trockenes NAFION®-Katalysatorpulver (Qualität NR-50, 6,5 g) wurden zugesetzt. Das Gemisch wurde bei gleichzeitigem Rühren unter einem langsamen Stickstoffstrom auf 60°C erhitzt. Als das System 60°C erreicht hatte, wurde Ethylenoxidgas (EO) langsam durch das Gaseinlaßrohr mit einer Geschwindigkeit von etwa 6 g pro Stunde zugesetzt. Die Ethylenoxid-Zugabe wurde fortgeführt, bis insgesamt 17 g Ethylenoxid zugesetzt worden waren. Die Ethylenoxid-Zufuhr wurde dann abgeschaltet, und das Gaseinlaßsystem wurde mit Stickstoff gespült. Das Erhitzen wurde weitere 15 Minuten fortgeführt, und dann ließ man den Polymerisationsbehälter auf Raumtemperatur abkühlen.

[0043] Die Polymerlösung wurde durch Filtration von dem festen Katalysator abgetrennt, und an dem Katalysator anhaftendes Polymer wurde durch Waschen mit trockenem Methanol entfernt. Das Polymer wurde durch 1-stündiges Vakuumtrocknen bei 100°C und einem Druck von 1 mm Hg (0,13 kPa) aus der Lösung isoliert. Eine abschließende Filtration ergab 30 Gew.-% eines durchsichtigen Polymers mit einem durch Endgruppentitration bestimmten Molekulargewicht von 2000 und der folgenden Zusammensetzung:

25 Gew.-% THF,

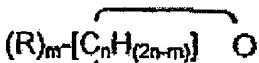
40 Gew.-% 2-Methyl-THF und

35 Gew.-% Ethylenoxid,

bestimmt durch NMR-Analyse.

Patentansprüche

1. Copolymer, das Bestandteile aufweist, die durch Polymerisieren von Tetrahydrofuran, Ethylenoxid und mindestens eines zusätzlichen cyclischen Ethers abgeleitet werden, wobei der zusätzliche cyclische Ether durch die Struktur



dargestellt wird, wobei

R eine C₁-C₅-Alkyl- oder substituierte Alkylgruppe ist,

n eine ganze Zahl mit dem Wert 3 bis 4 oder 6 bis 9 ist,

m gleich null oder 1 ist, außer dass m gleich 1 ist, wenn n = 4 ist,

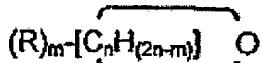
und wobei die Einheiten des mindestens einen zusätzlichen cyclischen Ethers statistisch entlang der Polymerhauptkette verteilt sind.

2. Copolymer nach Anspruch 1, wobei der zusätzliche cyclische Ether 3,4-Dimethyltetrahydrofuran ist.

3. Copolymer nach Anspruch 1, wobei der zusätzliche cyclische Ether aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Oxetan, Methyloxetan, Dimethyloxetan, 3-Methyltetrahydrofuran, 3-Ethyltetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran, Oxepan, Oxocan, Oxanon und Oxecan besteht.

4. Copolymer nach Anspruch 1, wobei die molare Konzentration der aus Ethylenoxid abgeleiteten Bestandteile 1% bis 40% beträgt.

5. Copolymer nach Anspruch 4, wobei die molare Konzentration der aus Ethylenoxid abgeleiteten Bestandteile 3% bis 35% beträgt.
6. Copolymer nach Anspruch 1, wobei die molare Konzentration der aus dem zusätzlichen cyclischen Ether abgeleiteten Bestandteile 3% bis 40% beträgt.
7. Copolymer nach Anspruch 6, wobei die molare Konzentration der aus dem zusätzlichen cyclischen Ether abgeleiteten Bestandteile 5% bis 30% beträgt.
8. Polyurethanpolymer, welches das Reaktionsprodukt mindestens einer organischen Polyisocyanatverbindung und eines Copolymerglycols aufweist, das Bestandteile aufweist, die durch Copolymerisation von Ethylenoxid, Tetrahydrofuran und mindestens eines zusätzlichen cyclischen Ethers abgeleitet werden, wobei der zusätzliche cyclische Ether durch die Struktur



dargestellt wird, wobei
R eine C₁-C₅-Alkyl- oder substituierte Alkylgruppe ist,
n eine ganze Zahl mit dem Wert 3 bis 4 oder 6 bis 9 ist, und
m gleich null oder 1 ist, außer dass m gleich 1 ist, wenn n = 4 ist, und kein 2-Methyltetrahydrofuran enthält, und wobei die Einheiten des mindestens einen zusätzlichen cyclischen Ethers statistisch entlang der Polymerhauptkette verteilt sind.

9. Polyurethanpolymer nach Anspruch 8, wobei der zusätzliche cyclische Ether aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Oxetan, Methyloxetan, Dimethyloxetan, 3-Methyltetrahydrofuran, 3-Ethyltetrahydrofuran, Oxepan, Oxocan, Oxanon und Oxecan besteht.
10. Polyurethanpolymer nach Anspruch 8, wobei der zusätzliche cyclische Ether 3,4-Dimethyltetrahydrofuran ist.
11. Elastan-Filament, welches das Polyurethanpolymer nach Anspruch 8, 9 oder 10 aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen