

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4255834号
(P4255834)

(45) 発行日 平成21年4月15日 (2009. 4. 15)

(24) 登録日 平成21年2月6日 (2009. 2. 6)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 63/672 (2006. 01)

C O 8 G 63/672

D O 1 F 6/86 (2006. 01)

D O 1 F 6/86 3 O 1 D

D O 3 D 15/08 (2006. 01)

D O 1 F 6/86 3 O 1 G

D O 3 D 15/08

請求項の数 7 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2003-540249 (P2003-540249)
 (86) (22) 出願日 平成14年10月24日 (2002. 10. 24)
 (65) 公表番号 特表2005-507967 (P2005-507967A)
 (43) 公表日 平成17年3月24日 (2005. 3. 24)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/034108
 (87) 国際公開番号 W02003/037978
 (87) 国際公開日 平成15年5月8日 (2003. 5. 8)
 審査請求日 平成17年9月27日 (2005. 9. 27)
 (31) 優先権主張番号 10/016, 195
 (32) 優先日 平成13年10月31日 (2001. 10. 31)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

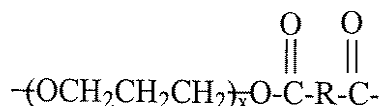
(54) 【発明の名称】 ポリトリメチレンエーテルエステル軟セグメントおよびテトラメチレンエステル硬セグメントを
 含むポリエーテルエステルエラストマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

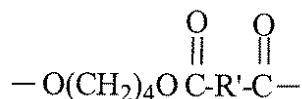
90 ~ 60 重量 % のポリトリメチレンエーテルエステル軟セグメントと、 10 ~ 40 重
 量 % のテトラメチレンエステル硬セグメントとを含むエラストマーであって、前記ポリ
 リメチレンエーテルエステル軟セグメントが、以下の構造：

【化 1】



によって表される反復単位を少なくとも 40 重量 % 含有し、
 前記テトラメチレンエステル硬セグメントが、以下の構造：

【化 2】



によって表される反復単位を少なくとも 50 モル % 含有することを特徴とするエラストマ
 ー。

(式中、x が 17 ~ 86 であり、R および R' は同一であっても異なってもよく、ジ
 カルボン酸等価物からカルボキシル官能基を除去した後に残る二価基である。)

【請求項 2】

硬セグメントの反復単位対軟セグメントの反復単位のモル比が 2 . 0 ~ 4 . 5 の範囲であり、1 . 4 ~ 2 . 4 d l / g の内部粘度を有することを特徴とする請求項 1 に記載のエラストマー。

【請求項 3】

ポリトリメチレンエーテルグリコールの数平均分子量が 1 , 0 0 0 ~ 5 , 0 0 0 であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のエラストマー。

【請求項 4】

繊維の形態であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のエラストマー。

【請求項 5】

(a) ポリトリメチレンエーテルグリコールと、(b) 1 , 4 - ブタンジオールと、(c) ジカルボン酸、エステル、酸塩化物または酸無水物を提供し、および反応させることによって請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のエラストマーを調製する方法。

【請求項 6】

ポリトリメチレンエーテルエステル軟セグメントを形成するために使用される重合性エーテルグリコールの少なくとも 8 5 重量% がポリトリメチレンエーテルグリコールであり、テトラメチレンエステル硬セグメントを形成するために使用されるジオールの少なくとも 8 5 モル% が 1 , 4 - ブタンジオールであり、かつ、ジカルボン酸、エステル、酸塩化物または酸無水物の少なくとも 8 5 モル% がテレフタル酸およびテレフタル酸ジメチルよりなる群から選択されることを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

ポリトリメチレンエーテルグリコールとポリテトラメチレンエステルを提供し、および反応させることによって調製される請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のエラストマーを調製する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本願は、本明細書で参考として援用される、2001年10月31日に出願された米国特許出願第 10 / 016 , 195 からの優先権を主張する。

【0002】

(発明の分野)

本発明は、ポリエーテルエステルエラストマーならびにその製造および使用に関する。

【0003】

(技術の背景)

熱可塑性エラストマー (T P E) は、2 種類の異なるクラスのポリマー (すなわち、加熱すると変形することができる熱可塑性ポリマーと、ゴム様ポリマーであるエラストマー) の特性を組み合わせたポリマーのクラスである。T P E の一形態が、通常、ポリマー特性が熱可塑性ポリマーのものに似ているいくつかのブロックと、通常、特性がエラストマーのものに似ているいくつかのブロックを通常含むブロックコポリマーである。特性が熱可塑性ポリマーに似ているブロックは「硬」セグメントと呼ばれることが多いのに対して、特性がエラストマーに似ているブロックは「軟」セグメントと呼ばれることが多い。硬セグメントは、従来の熱硬化性エラストマーにおける化学架橋と同様の特性をもたらすのに対して、軟セグメントはゴム様特性をもたらすと考えられる。

【0004】

硬セグメント対軟セグメントの重量比およびモル比ならびにセグメントのタイプは、結果として生じる T P E の特性をかなりの程度まで決める。例えば、軟セグメントが長いと、通常、T P E の初期引張弾性率は低くなるのに対して、硬セグメントのパーセンテージが高いと、ポリマーの初期引張弾性率は高くなる。他の特性も同様に影響を受けることがある。従って、分子レベルでの操作は T P E の特性の変化に影響を及ぼし、改善された T P E が常に求められている。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

しばしば、T P E の軟セグメントはポリ（アルキレンオキシド）セグメントから形成される。これまで、主なポリエーテルポリオールは、エチレンオキシド、1, 2 - プロピレンオキシド、およびテトラヒドロフランなどの環式エーテルから得られたポリマーをベースとしてきた。これらの環式エーテルは商業的供給元から容易に入手することができ、開環重合に供されると、ポリエーテルグリコール（例えば、それぞれ、ポリエチレンエーテルグリコール（P E G）、ポリ（1, 2 - プロピレン）グリコール（P P G）、およびポリテトラメチレンエーテルグリコール（P O 4 G, P T M E Gとも呼ばれる））を生じる。

【 0 0 0 6 】

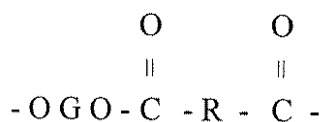
米国特許第 3, 023, 192（シバーズ（S h i v e r s））は、セグメントからなるコポリエーテルエステルおよびそれから作られた伸縮性ポリマーヤーンを開示している。セグメントからなるコポリエーテルエステルは、（a）ジカルボン酸またはエステル形成誘導体、（b）式 $\text{HO}(\text{RO})_n\text{H}$ のポリエーテル、ならびに（c）ビスフェノールおよび低級脂肪族グリコールから選択されるジヒドロキシ化合物から調製される。R は二価基であり、代表的なポリエーテルとして、ポリエチレンエーテルグリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコールなどが挙げられ、n は、約 350 ~ 6,000 の分子量を有するポリエーテルを生じるような値の整数である。

【 0 0 0 7 】

米国特許第 3, 651, 014（ウィッツィープ（W i t s i e p e））は、長鎖エステル単位および短鎖エステル単位の繰り返しからなるコポリエーテルエステルを開示している。長鎖エステル単位は、以下の式：

【 0 0 0 8 】

【化 3】

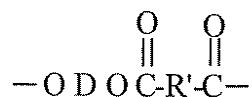


【 0 0 0 9 】

により表される。短鎖エステル単位は、以下の式：

【 0 0 1 0 】

【化 4】



【 0 0 1 1 】

により表される。R および R' は、300 未満の分子量を有するジカルボン酸からカルボキシル基を除去した後に残る二価基である。G は、600 より大きな分子量および 55 未満の融点を有する長鎖重合性エーテルグリコールから末端ヒドロキシル基を除去した後に残る二価基である。D は、低分子量ジオールから末端ヒドロキシル基を除去した後に残る二価基である。この特許のコポリエステルは、ジカルボン酸（またはその等価物）、（b）線状長鎖グリコール、および（c）低分子量ジオールから調製される。しかしながら、但し、少なくとも 2 種類のジカルボン酸（もしくはその等価物）または少なくとも 2 種類の低分子量ジオールのいずれかが用いられなければならない。「ポリ（1, 2 および 1, 3 - プロピレンオキシド）グリコール」を含む長鎖グリコールの表が列 4 にある。しかしながら、実施例は、長鎖重合性エーテルグリコールとしての P O 4 G の使用に向けられている。

【 0 0 1 2 】

米国特許第 4, 906, 729（G r e e n e ら）は、80 ~ 97 モルパーセントの共重

10

20

30

40

50

合テトラヒドロフランおよび3～20モルパーセントの共重合環式アルキレンオキシド（好ましくは、共重合3-メチルテトラヒドロフラン）を含む長鎖ポリアルキレンエーテルグリコールから形成された軟セグメントを有する、セグメントからなる熱可塑性コポリエーテルエステル、ならびにテナシティ、荷重除去力（unload power）、融解温度、および残留歪の組み合わせが改善された繊維およびフィルムを開示している。

【0013】

米国特許第4,937,314（Greene）は、ポリ（アルキレンオキシド）グリコールおよびテレフタル酸から得られた少なくとも70重量%の軟セグメントを含む熱可塑性コポリエーテルエステルエラストマーを開示している。硬セグメントはエラストマーの10～30重量%を構成し、95～100%のポリ（1,3-プロピレンテレフタレート）である。本明細書は、ポリ（アルキレンオキシド）グリコールの分子量が約1,500～約5,000であり、炭素：酸素比が2～4.3であることを開示している。代表的なポリ（アルキレンオキシド）グリコールとして、ポリ（エチレンオキシド）グリコール、ポリ（1,2-プロピレンオキシド）グリコール、ポリ（1,3-プロピレンオキシド）グリコール、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール（PO4G）などが挙げられる。実施例では、軟セグメントは、PO4Gおよびテトラヒドロフラン/エチレンオキシドコポリエーテルをベースとしている。

10

【0014】

米国特許第5,128,185（グリーン（Greene））は、ポリ（アルキレンオキシド）グリコールおよびテレフタル酸から得られた少なくとも83重量%の軟セグメントを含む熱可塑性コポリエーテルエステルエラストマーについて述べている。硬セグメントはエラストマーの10～17重量%を構成し、ポリ（1,3-プロピレンビベンゾエート）を含む。本明細書は、ポリ（アルキレンオキシド）グリコールの分子量が約1,500～約5,000であり、炭素：酸素比が2.5～4.3であることを開示している。代表的な例として、ポリ（エチレンオキシド）グリコール、ポリ（1,2-プロピレンオキシド）グリコール、ポリ（1,3-プロピレンオキシド）グリコール、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール（PO4G）などが挙げられる。実施例では、軟セグメントは、PO4Gおよびテトラヒドロフラン/3-メチルテトラヒドロフランをベースとしている。

20

【0015】

前記の特許の全ては、本明細書で参考として援用される。

30

【0016】

先行技術において例示されたものに基づくTPEは、主として、PO4G、テトラヒドロフランおよび3-アルキルテトラヒドロフランのコポリマー、PEG、PPG、ならびにこれらのコポリマーをベースとしている。ある範囲のポリエーテルエステルTPEを、これらのポリエーテルをベースとして製造することができるが、引張り強さ、伸び、ならびに伸縮回復性（引張り残留歪および回復力を含む）を含む物理的特性の全体的に改善が依然として必要とされる。本発明は、これらの特性の全体的に改善された均衡の達成に向けて特異な利点を提供する。特に予想外のことは、回復力が大きく増加し、応力緩和が大きく減少したことである。

40

【0017】

（発明の概要）

本発明は、約90～約60重量%のポリトリメチレンエーテルエステル軟セグメントおよび約10～約40重量%のテトラメチレンエステル硬セグメントを含むポリエーテルエステルエラストマーに関する。ポリエーテルエステルエラストマーは、好ましくは少なくとも約70重量%、より好ましくは少なくとも約74重量%のポリトリメチレンエーテルエステル軟セグメントを含み、好ましくは約85重量%までの、より好ましくは約82重量%までのポリトリメチレンエーテルエステル軟セグメントを含む。ポリエーテルエステルエラストマーは、好ましくは少なくとも約15重量%、より好ましくは少なくとも約18重量%のテトラメチレンエステル硬セグメントを含み、好ましくは約30重量%までの、

50

より好ましくは約 2.6 重量%までのテトラメチレンエステル硬セグメントを含む。

【0018】

硬セグメント対軟セグメントのモル比は、好ましくは少なくとも約 2.0、より好ましくは少なくとも約 2.5 であり、好ましくは約 4.5 まで、より好ましくは約 4.0 までである。

【0019】

ポリエーテルエステルは、好ましくは少なくとも約 1.4 d l / g、より好ましくは少なくとも約 1.6 d l / g、好ましくは約 2.4 d l / g までの、より好ましくは約 1.9 d l / g までの内部粘度を有する。

【0020】

ポリエーテルエステルは、好ましくは、(a) ポリトリメチレンエーテルグリコール、(b) 1,4-ブタンジオール、および(c) ジカルボン酸、エステル、酸塩化物、または酸無水物を提供し、および反応させることによって調製される。

【0021】

好ましい実施態様において、ポリトリメチレンエーテルエステル軟セグメントを形成するのに用いられる重合性エーテルグリコールの少なくとも 40 重量%がポリトリメチレンエーテルグリコールであり、ポリトリメチレンエーテルエステル軟セグメントを形成するのに用いられる重合性エーテルグリコールの 60 重量%までが、好ましくは、ポリエチレンエーテルグリコール、ポリプロピレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール、ならびにテトラヒドロフランおよび 3-アルキルテトラヒドロフランのコポリマー、ならびにその混合物からなる群より選択される重合性エーテルグリコールである。

【0022】

好ましい実施態様において、ポリトリメチレンエーテルエステル軟セグメントを形成するのに用いられる重合性エーテルグリコールの少なくとも 85 重量%がポリトリメチレンエーテルグリコールである。

【0023】

ポリトリメチレンエーテルグリコールは、好ましくは少なくとも約 1,000、より好ましくは少なくとも約 1,500 の数平均分子量を有する。ポリトリメチレンエーテルグリコールは、好ましくは約 5,000 未満、より好ましくは約 3,500 までの数平均分子量を有する。

【0024】

好ましい実施態様において、テトラメチレンエステル硬セグメントを形成するのに用いられるジオールの少なくとも 75 モル%が 1,4-ブタンジオールであり、ジオールの 25 モル%までが 1,4-ブタンジオール以外のジオール(好ましくは、2~15 個の炭素原子を有するジオール、より好ましくは、エチレングリコール、イソブチレングリコール、トリメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、2,2-ジメチルトリメチレングリコール、2-メチルトリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、およびデカメチレングリコール、ジヒドロキシシクロヘキサン、シクロヘキサンジメタノール、ヒドロキノンビス(2-ヒドロキシエチル)エーテル、ならびにその混合物から選択されるジオール)である。

【0025】

好ましい、1,4-ブタンジオール以外のジオールは 2~8 個の炭素原子を含む。エチレングリコールおよび 1,3-プロパンジオールならびにその混合物が最も好ましい。

【0026】

好ましい実施態様において、テトラメチレンエステル硬セグメントを形成するのに用いられるジオールの少なくとも 85 モル%が 1,4-ブタンジオールである。

【0027】

ジカルボン酸、エステル、酸塩化物、または酸無水物は、好ましくは、芳香族ジカルボン酸またはエステルであり、より好ましくは、テレフタル酸ジメチル、二安息香酸ジメチル

10

20

30

40

50

、イソフタル酸ジメチル、フタル酸ジメチル、およびナフタル酸ジメチル；テレフタル酸、二安息香酸、イソフタル酸、フタル酸、およびナフタル酸；ならびにその混合物からなる群より選択される。芳香族ジエステルがより好ましい。

【 0 0 2 8 】

好ましい実施態様において、ジカルボン酸、エステル、酸塩化物、または酸無水物の少なくとも 50 モル%（より好ましくは少なくとも 70 モル%、さらにより好ましくは少なくとも 85 モル%）は、テレフタル酸およびテレフタル酸ジメチルからなる群より選択される。

【 0 0 2 9 】

別の好ましい実施態様において、ジカルボン酸、エステル、酸塩化物、または酸無水物は、テレフタル酸およびテレフタル酸ジメチルからなる群より選択される。

10

【 0 0 3 0 】

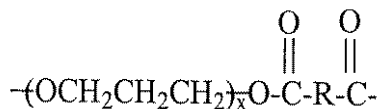
別の実施態様において、本発明は、ポリトリメチレンエーテルグリコールおよびポリテトラメチレンエステルを提供し、および反応させることによって調製されたポリエーテルエステルに関する。

【 0 0 3 1 】

1 つの実施態様において、本発明は、以下の構造：

【 0 0 3 2 】

【 化 5 】



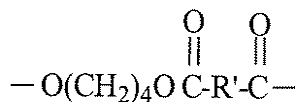
20

【 0 0 3 3 】

により表される軟セグメント、および以下の構造：

【 0 0 3 4 】

【 化 6 】



30

【 0 0 3 5 】

により表される硬セグメントを含むポリエーテルエステル（式中、x は約 17 ~ 約 86 であり、R および R' は同一であっても異なってもよく、ジカルボン酸等価物からカルボキシル官能基を除去した後に残る二価基である。）に関する。

【 0 0 3 6 】

本発明はまた、ポリエーテルエステルから作成された繊維に関する。

【 0 0 3 7 】

好ましい繊維として、一成分フィラメント、ステーブルファイバー、多成分繊維（例えば、二成分繊維（少なくとも 1 つの成分としてポリエーテルエステルを含む））が挙げられる。繊維は、織り地、編み地、および不織布を作成するのに用いられる。

40

【 0 0 3 8 】

さらに、本発明は、ポリエーテルエステル、繊維、および布地を作成する方法に関する。

【 0 0 3 9 】

本発明のポリエーテルエステルは、今までに達成されたことのない優れた強度および伸縮回復性を有する溶融紡糸可能な熱可塑性エラストマーを調製するのに使用することができる。

【 0 0 4 0 】

（発明の詳細な説明）

本発明は、約 90 ~ 約 60 重量%のポリトリメチレンエーテルエステル軟セグメントおよび約 10 ~ 約 40 重量%のテトラメチレンエステル硬セグメントを含むポリエーテルエス

50

テルエラストマーに関する。ポリエーテルエステルエラストマーは、好ましくは少なくとも約 70 重量%。より好ましくは少なくとも約 74 重量%のポリトリメチレンエーテルエステル軟セグメントを含み、好ましくは約 85 重量%までの、より好ましくは約 82 重量%までのポリトリメチレンエーテルエステル軟セグメントを含む。ポリエーテルエステルエラストマーは、好ましくは少なくとも約 15 重量%、より好ましくは少なくとも約 18 重量%のテトラメチレンエステル硬セグメントを含み、好ましくは約 30 重量%までの、より好ましくは約 26 重量%までのテトラメチレンエステル硬セグメントを含む。

【0041】

ポリエーテルエステルは、好ましくは少なくとも約 1.4 dl/g、より好ましくは少なくとも約 1.6 dl/g、好ましくは約 2.4 dl/g までの、より好ましくは約 1.9 dl/g までの内部粘度を有する。

10

【0042】

本明細書で「ポリトリメチレンエーテルエステル軟セグメント」および「軟セグメント」は、重合性エーテルグリコールおよびエステル結合を形成するジカルボン酸等価物の反応生成物を指すのに用いられる。ここで、軟セグメントを形成するのに用いられる重合性エーテルグリコールの少なくとも 40 重量%はポリトリメチレンエーテルグリコール (PO3G) である。軟セグメントを形成するのに用いられる重合性エーテルグリコールの好ましくは少なくとも 45 重量%、より好ましくは少なくとも 50 重量%、さらにより好ましくは少なくとも 85 重量%、最も好ましくは約 95 ~ 100 重量%は PO3G である。

20

【0043】

ポリトリメチレンエーテルグリコール、ジカルボン酸等価物などについて言及している場合、これらの品目の 1 つまたは複数の種類について言及していると理解すべきである。従って、例えば、軟セグメントを形成するのに用いられる重合性エーテルグリコールの少なくとも 40 重量%がポリトリメチレンエーテルグリコールであると言及している場合、1 つまたは複数の種類のポリトリメチレンエーテルグリコールを使用できると理解すべきである。

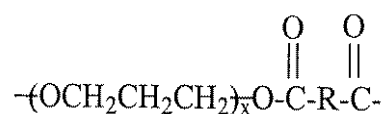
【0044】

PO3G が軟セグメントを形成するのに用いられる場合、軟セグメントは、以下の構造：

【0045】

【化 7】

30



【0046】

によって表される単位を含むと表すことができる。式中、R は、ジカルボン酸等価物からカルボキシル官能基を除去した後に残る二価基である。

【0047】

PO3G の広範囲の分子量を使用することができる。PO3G は、好ましくは少なくとも約 1,000、より好ましくは少なくとも約 1,500、最も好ましくは少なくとも約 2,000 の数平均分子量 (Mn) を有する。Mn は、好ましくは約 5,000 未満、より好ましくは約 4,000 未満、最も好ましくは約 3,500 未満である。従って、前記の式の x は少なくとも約 17、より好ましくは少なくとも約 25、最も好ましくは少なくとも約 34 であり、約 86 未満、より好ましくは約 67 未満、最も好ましくは約 60 未満である。本発明に有用な PO3G は、米国特許公開番号第 2002/7043 および 2002/10374 ならびにこれらの PCT 対応物 WO01/44348 および 01/44150 (これらの全ては、本明細書で参考として援用される) に記載されている。

40

【0048】

PO3G は、当該分野で周知の任意のプロセスによって調製することができる。例えば、PO3G は、1,3-プロパンジオールの脱水によって、またはオキセタンの開環重合に

50

よって調製することができる。このプロセスは、ポリエーテルグリコールが最終ポリマー生成物の仕様を満たす限り問題とされない。PO3Gを製造する方法は、米国特許公開番号第2002/7043および2002/10374ならびにこれらのPCT対応物WO01/44348および01/44150（これらの全ては、本明細書で参考として援用される）に記載されている。

【0049】

軟セグメントの60重量%までが、PO3G以外の重合性エーテルグリコールを含んでもよい。ポリエチレンエーテルグリコール（PEG）、ポリプロピレンエーテルグリコール（PPG）、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（PO4G）、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール、ならびにテトラヒドロフランおよび3-アルキルテトラヒドロフランのコポリマー（THF/3MeTHF）からなる群より選択される重合性エーテルグリコールが好ましい。他の重合性エーテルグリコールは、好ましくは少なくとも約1,000の、より好ましくは少なくとも約1,500の、好ましくは約5,000までの、より好ましくは約3,500までの数平均分子量を有する。特に重要なコポリマーは、テトラヒドロフランおよび3-メチルテトラヒドロフランのコポリマー（THF/3MeTHF）である。軟セグメントを形成するのに用いられるポリエチレンエーテルグリコールの好ましくは55重量%まで、より好ましくは50重量%まで、最も好ましくは15重量%までがPO3Gである。

【0050】

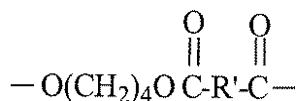
「テトラメチレンエステル硬セグメント」および「硬セグメント」は、1つまたは複数の種類のジオールおよびエステル結合を形成するジカルボン酸等価物の反応性生物を意味する。ここで、硬セグメントを形成するのに用いられる少なくとも50モル%、より好ましくは少なくとも75モル%、さらにより好ましくは少なくとも85モル%、最も好ましくは95～100モル%は1,4-ブタンジオールである。

【0051】

1,4-ブタンジオールが硬セグメントを形成するのに用いられる場合、硬セグメントは、以下の構造：

【0052】

【化8】



【0053】

を有する単位を含むと表すことができる。R'は、ジカルボン酸等価物からカルボキシル官能基を除去した後に残る二価基である。ほとんどの場合、本発明のポリエーテルエステルの軟セグメントおよび硬セグメントを調製するのに用いられるジカルボン酸等価物は同じである。

【0054】

硬セグメントはまた、50モル%まで（好ましくは25モル%まで、より好ましくは15モル%まで）の、ブチレンジオール以外のジオールを用いて調製することもできる。ブチレンジオール以外のジオールは、好ましくは、400g/mol未満の分子量を有する。他のジオールは好ましくは脂肪族ジオールであり、非環式でも環式でもよい。2～15個の炭素原子を有するジオール（例えば、エチレングリコール、イソブチレングリコール、トリメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、2,2-ジメチルトリメチレングリコール、2-メチルトリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、およびデカメチレングリコール、ジヒドロキシシクロヘキサン、シクロヘキサンジメタノール、ヒドロキノンビス（2-ヒドロキシエチル）エーテル）が好ましい。2～8個の炭素原子を含む脂肪族ジオールが特に好ましい。エチレングリコールおよび1,3-プロパンジオールからなる群より選択されるジオールが最も好ましい。2種類以上の異なるジオールを使用することができる。

【 0 0 5 5 】

「ジカルボン酸等価物」は、ジカルボン酸および本発明の化合物を製造する観点からの、その等価物ならびにその混合物を意味する。等価物は、グリコールおよびジオールとの反応においてジカルボン酸と実質的に同じように働く化合物である。

【 0 0 5 6 】

ジカルボン酸等価物は、芳香族でも、脂肪族でも、脂環式でもよい。この点について、「芳香族ジカルボン酸等価物」は、それぞれのカルボキシル基がベンゼン環構造の炭素原子に結合しているジカルボン酸等価物である（例えば、以下に記載のもの）。「脂肪族ジカルボン酸等価物」は、それぞれのカルボキシル基が、完全に飽和した炭素原子またはオレフィン二重結合の一部である炭素原子に結合しているジカルボン酸等価物である。この炭素原子が環にある場合、等価物は「脂環式」である。

10

【 0 0 5 7 】

ジカルボン酸等価物は、置換基が重合反応を妨げず、ポリエーテルエステル生成物の特性に悪影響を及ぼさない限り、任意の置換基またはその組み合わせを含んでもよい。ジカルボン酸等価物として、ジカルボン酸、ジカルボン酸のジエステル、ならびに酸ハロゲン化物（例えば、酸塩化物）および無水物などのジエステル形成誘導体が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

ジカルボン酸およびジカルボン酸のジエステルからなる群より選択されるジカルボン酸等価物が特に好ましい。ジカルボン酸のジメチルエステルがより好ましい。

20

【 0 0 5 9 】

芳香族ジカルボン酸、またはそれ単独でのジエステル、または少量の脂肪族もしくは脂環式ジカルボン酸もしくはジエステルとのジエステルが好ましい。芳香族ジカルボン酸のジメチルエステルが最も好ましい。

【 0 0 6 0 】

本発明において有用な代表的な芳香族ジカルボン酸として、テレフタル酸、イソフタル酸、二安息香酸、ナフタル酸、ベンゼン核を有する置換ジカルボン酸化合物（例えば、ビス（*p*-カルボキシフェニル）メタン、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-スルホニル二安息香酸など）、ならびに C_1 - C_{10} アルキルおよび他の環置換誘導体（例えば、ハロ、アルコキシ、またはアリアル誘導体）が挙げられる。芳香族ジカルボン酸も存在する場合には、*p*-(ヒドロキシエトキシ)安息香酸などのヒドロキシ酸も使用することができる。本発明において有用な代表的な脂肪族および脂環式ジカルボン酸は、セバシン酸、1, 3-または1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、ドデカン二酸、グルタル酸、コハク酸、シュウ酸、アゼライン酸、ジエチルマロン酸、フマル酸、シトラコン酸、アリルマロン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、ピメリン酸、スベリン酸、2, 5-ジエチルアジピン酸、2-エチルスベリン酸、2, 2, 3, 3-テトラメチルコハク酸、シクロペンタンジカルボン酸、デカヒドロ-1, 5-(または2, 6-)ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビスシクロヘキシルジカルボン酸、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルカルボン酸)、3, 4-フランジカルボン酸、および1, 1-シクロブタンジカルボン酸である。前記の脂肪族ジカルボン酸のジエステル、酸ハロゲン化物、および無水物の形でのジカルボン酸等価物もまた、本発明のポリエーテルエステルを生じるのに有用である。代表的な芳香族ジエステルとして、テレフタル酸ジメチル、二安息香酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、フタル酸ジメチル、およびナフタル酸ジメチルが挙げられる。

30

40

【 0 0 6 1 】

前記のうち、テレフタル酸、二安息香酸、イソフタル酸、およびナフタル酸；テレフタル酸ジメチル、二安息香酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、ナフタル酸ジメチル、およびフタル酸ジメチル；ならびにその混合物が好ましい。特に好ましいジカルボン酸等価物は、フェレンジカルボン酸の等価物（特に、テレフタル酸およびイソフタル酸ならびにそのジエステル（特に、ジメチルエステルであるテレフタル酸ジメチルおよびイソフタル酸ジメチル）からなる群より選択される等価物）である。さらに、2種類以上のジカルボン

50

酸等価物を使用することができる。例えば、テレフタル酸またはテレフタル酸ジメチルを、少量の他のジカルボン酸等価物と共に使用することができる。一例において、テレフタル酸およびイソフタル酸のジエステルの混合物が用いられた。

【 0 0 6 2 】

好ましい実施態様において、ジカルボン酸、エステル、酸塩化物、または酸無水物の少なくとも 50 モル% (より好ましくは少なくとも 70 モル%、さらにより好ましくは少なくとも 85 モル%、最も好ましくは約 95 ~ 100 モル%) は、テレフタル酸およびテレフタル酸ジメチルからなる群より選択される。

【 0 0 6 3 】

ポリエーテルエステルは、好ましくは、(a) ポリトリメチレンエーテルグリコール、(b) 1, 4 - ブタンジオール、および (c) ジカルボン酸、エステル、酸塩化物、または酸無水物を提供し、および反応させることによって調製される。前記のような他のグリコール、ジオールなども提供し、および反応させることができる。

【 0 0 6 4 】

本発明のポリエーテルエステルは、出発ジカルボン酸等価物に応じて従来のエステル交換反応、エステル化、またはエステル置換から始めて、都合よく製造される。例えば、テレフタル酸ジメチルをポリトリメチレンエーテルグリコールおよび過剰の 1, 4 - ブタンジオールと共に、エステル交換によって形成されるメタノールを蒸留除去しながら触媒の存在下で 150 ~ 250 で加熱する。この反応は一般的に約 1 気圧で行われる。反応生成物は、テレフタル酸ジメチルおよびポリトリメチレンエーテルグリコールおよび 1, 4 - ブタンジオールのエステル交換反応生成物の混合物 (主として、ビス(ヒドロキシブチル)テレフタレートと様々な量の(ヒドロキシ - ポリトリメチレンエーテル)テレフタレートと少量の対応するオリゴマー) である。次いで、この混合物は、ポリトリメチレンエーテルグリコール軟セグメントおよびテトラメチレンテレフタレート硬セグメント (1, 4 - ブタンジオールおよびテレフタル酸ジメチルの縮合生成物) を含むエラストマーポリエーテルエステルコポリマーへの重合または重縮合を受ける。重合 (重縮合) は、ジオールを除去して分子量を増大させるために、さらなるエステル交換および蒸留を伴う。重縮合は一般的に減圧下で行われる。圧力は、一般的に 0.01 ~ 18 mmHg (1.3 ~ 2400 Pa) の範囲、好ましくは 0.05 ~ 4 mmHg (6.7 ~ 553 Pa) の範囲、最も好ましくは 0.05 ~ 2 mmHg である。重縮合は一般的に約 220 ~ 260 の温度で行われる。

【 0 0 6 5 】

エステル交換および重合ステップは、前記のプロセス以外の別のプロセスを伴ってもよい。例えば、ランダム化が起こるまで、触媒 (例えば、エステル交換について述べた触媒、好ましくは、チタン酸テトラブチルなどのチタン触媒) の存在下で、ポリトリメチレンエーテルグリコールとポリテトラメチレンエステル (例えば、ポリテトラメチレンテレフタレート) を反応させることができる。両プロセスともブロックコポリマーをもたらす。

【 0 0 6 6 】

高温での過度の滞留時間および起こり得る付随する熱分解を避けるために、エステル交換において触媒を使用することができる。エステル交換プロセスにおいて有用な触媒として、チタン、ランタン、スズ、アンチモン、ジルコニウム、および亜鉛の有機化合物および無機化合物が挙げられる。チタン酸テトライソプロピルおよびチタン酸テトラブチルなどのチタン触媒が好ましく、完成ポリマーの重量に基づいて重量で少なくとも約 25 ppm (好ましくは少なくとも約 50 ppm、より好ましくは少なくとも約 70 ppm) のチタン、および約 1,000 ppm までの (好ましくは約 700 ppm までの、より好ましくは約 400 ppm までの) チタンの量で添加される。チタン酸テトライソプロピルおよびチタン酸テトラブチルはまた重縮合触媒としても有効である。エステル交換または直接エステル化反応の後に、および重合の前に、さらなる触媒を添加することができる。好ましくは、触媒はチタン酸テトラブチル (TBT) である。

【 0 0 6 7 】

エステル交換重合は、一般的に、添加溶媒なく熔融状態で行われるが、低温での揮発成分（例えば、水およびジオール）の除去を容易にするために、不活性溶媒を添加することができる。この技法は、ポリトリメチレンエーテルグリコールまたはジオールとジカルボン酸等価物との反応間に、特に、直接エステル化を伴う（すなわち、ジカルボン酸等価物が二塩基酸である）場合に有用である。特殊なポリマーを調製するために他の特別な重合法が有用な場合がある。重合（重縮合）はまた、遊離したジオールを除去するために真空内でまたは不活性ガスの流れの中でポリトリメチレンエーテルグリコール、ジカルボン酸等価物、および 1, 4 - ブタンジオールの反応物からの分割した固形生成物を加熱することによって固相において達成することができる。この種の重縮合は、本明細書では「固相重合」（または省略した「SPP」）と呼ばれる。

10

【0068】

前記のプロセスまたは任意のポリエーテルエステル調製段階のために、バッチ法または連続法を使用することができる。エステル交換による連続重合が好ましい。

【0069】

本発明のポリエーテルエステルエラストマーの調製において、熔融強度を高めるために既知の枝分かれ形成剤（branching agent）を取り入れることが望ましい場合もある。このような場合、枝分かれ形成剤は、一般的に、ポリマー 100 グラム当たり 0.00015 ~ 0.005 当量の濃度で用いられる。枝分かれ形成剤は、3 ~ 6 個のヒドロキシル基を有するポリオール、3 もしくは 4 個のカルボキシル基を有するポリカルボン酸、または全部で 3 ~ 6 個のヒドロキシル基およびカルボキシル基を有するヒドロキシ酸でもよい。代表的なポリオール枝分かれ形成剤として、グリセロール、ソルビトール、ペンタエリトリトール、1, 1, 4, 4 - テトラキス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、トリメチロールプロパン、および 1, 2, 6 - ヘキサントリオールが挙げられる。適切なポリカルボン酸枝分かれ形成剤として、ヘミメリト酸、トリメリト酸、トリメシン酸、ピロメリト酸、1, 1, 2, 2 - エタンテトラカルボン酸、1, 1, 2 - エタントリカルボン酸、1, 3, 5 - ペンタントリカルボン酸、1, 2, 3, 4 - シクロペンタンテトラカルボン酸、および同様の酸が挙げられる。酸はそのまま使用することができるが、その低級アルキルエステルの形で酸を使用することが好ましい。

20

【0070】

ポリエーテルエステルの特性は、組成物（ジカルボン酸等価物、1, 4 - ブタンジオール、ポリトリメチレンエーテルグリコール、他のジオール、他のグリコールなど）、硬セグメントの重量パーセント、および硬セグメント対軟セグメントのモル比を変えることによって影響を受ける。

30

【0071】

軟セグメント当たりの硬セグメント反復単位（HS / SS）の好ましいモル比は、硬セグメント反復単位の組成、硬セグメントの重量パーセント、およびポリエーテルグリコールの分子量によって決まる。硬セグメント対軟セグメントのモル比は、好ましくは少なくとも約 2.0、より好ましくは少なくとも約 2.5 であり、好ましくは約 4.5 まで、より好ましくは約 4.0 までである。比がこの範囲の最小値より小さい場合、ポリマーは、望ましくなく低いテナシティおよび低い融解温度を有する可能性がある。5 より大きな比では、ポリマーの熔融加工において困難が生じるかもしれない。加工性と特性の最良のバランスは、2.5 ~ 4.0 の硬セグメント対軟セグメントのモル比を有するコポリマーで得られる。

40

【0072】

本発明のポリエーテルエステルは、繊維、フィルム、および他の成形品の製造において有用である。

【0073】

繊維は、一成分繊維および多成分繊維（例えば、二成分繊維（少なくとも 1 つの成分としてポリエーテルエステルを含む））を含み、連続フィラメントでもステープルファイバーでもよい。繊維は、織り地、編み地、および不織布を作成するのに用いられる。不織布は

50

、熱接着（熱風接着および点接着）、エアエンタングルメント（air entanglement）などを含む、メルトブローン布、スパンボンド布、ならびにカード機で作成した布および接着した布のために使用する技法などの従来の技法を用いて作成することができる。

【0074】

繊維は、好ましくは、少なくとも約10デニール（11dtex）であり、好ましくは約2,000デニール（2,200dtex）まで、より好ましくは約1,200デニール（1,320dtex）まで、最も好ましくは約120デニール（132dtex）までである。

【0075】

紡糸速度は、少なくとも約200メートル/分（m/min）、より好ましくは少なくとも約400m/min、さらにより好ましくは少なくとも約500m/minでもよく、約1,200m/minまで、またはそれ以上でもよい。

【0076】

繊維は約1.5倍から約6倍まで、好ましくは少なくとも約1.5倍、好ましくは約4倍まで延伸することができる。一段階延伸が好ましい延伸法である。ほとんどの場合、繊維を延伸しないことが好ましい。

【0077】

繊維はヒートセットすることができ、好ましくは、温度は少なくとも約140、好ましくは約160までである。

【0078】

紡糸または後の加工のために仕上げ剤を施すことができ、仕上げ剤として、シリコン油、鉱油、ならびにポリエステルおよびポリエーテルエステルエラストマーなどに用いられる他の紡糸仕上げ剤が挙げられる。

【0079】

繊維は伸縮性があり、優れた耐塩素性を有し、通常のポリエステル染色条件下で染色ことができ、優れた強度および伸縮回復性（特に、改善された荷重除去力および応力緩和）を含む優れた物理的特性を有する。

【0080】

既知の技法によってポリエーテルエステルまたは繊維に従来の添加剤を組み込むことができる。添加剤として、つや消し剤（例えば、 TiO_2 、硫化亜鉛、または酸化亜鉛）、着色剤（例えば、染料）、安定剤（例えば、酸化防止剤、紫外線安定剤、熱安定剤など）、フィラー、難燃剤、顔料、抗菌剤、静電防止剤、光沢剤、エキステンダー、加工助剤、粘度上昇剤、および他の機能添加剤が挙げられる。

【0081】

（実施例）

以下の実施例は本発明を例示するために示され、限定することが意図されない。実施例において、全てのパーセント、部などは、特に指示のない限り重量で示される。

【0082】

（硬セグメント重量パーセントの計算）

硬セグメント重量パーセントは、以下の式：

【0083】

【数1】

$$\frac{100(M_{hs})[(w_1/M_1) - (w_2/M_2)]}{(M_{hs})[(w_1/M_1) - (w_2/M_2)] + (M_{ss})(w_2/M_2)}$$

【0084】

に従って計算された。

式中、

10

20

30

40

50

w_1 は、ジカルボン酸等価物の重量であり、

w_2 は、グリコールの重量であり、

M_1 は、amuでのジカルボン酸等価物の分子量であり、

M_2 は、原子質量単位(「amu」)(グラム/モル)でのグリコールの分子量であり、

M_{hs} は、amu(グラム/モル)での硬セグメント反復単位の分子量であり、

M_{ss} は、amu(グラム/モル)での軟セグメントの分子量である。

【0085】

(数平均分子量(M_n))

ポリトリメチレンエーテルグリコールの数平均分子量(M_n)は、NMR分光法を用いてヒドロキシル末端基を分析することによって、または滴定によって求めた。ヒドロキシル

10

【0086】

(内部粘度)

内部粘度(IV)の測定はASTM 2857-70法に従って行った。ポリマー試料を秤量前に70で3時間乾燥させた。試料を、m-クレゾールに溶解した0.5%溶液を用いて30で測定した。効率、正確さ、および精度を改善するために、オートヴィスク(AutoVisc)(登録商標)オートマチック・ミージャリング・システム(デザイン・サイエンティフィック、ジョージア州ゲーンズビル、U.S.A.)(Automatic Measuring System(Design Scientific, Gainesville, GA, U.S.A.)), 現在、AutoVisc(登録商標)Iの名称でキャノン・インストラメント、ペンシルヴァニア州ステートカレッジ、U.S.A.(Cannon Instruments, State College, PA, U.S.A.)によって製造されていると思われる)自動粘度測定装置を使用した。操作者の代わりに高密度赤外線繊維光学検出装置を使用し、温度を一定するために通常用いられる油浴または水浴の代わりに空気浴を使用した。AutoViscは、ASTM D-445「透明および不透明な液体の運動学的粘性に関する標準試験方法(Standard Test Method For Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids)」の精度規格値をしのいでいる。

20

30

【0087】

(繊維紡糸手順1)

熔融紡糸を行うために、内径2.2cm(7/8インチ)および長さ12.7cm(5インチ)の円柱セルを使用した。セルは、試料の上に挿入される液圧駆動ラムを備えていた。ラムは、セルにすっぽり収まるように設計された交換可能なTeflon(登録商標)先端部を有した。セル温度を制御するために、セルの下四分の一を取り囲む環状電気ヒーターを使用した。セルヒーター内部の熱電対がセル温度を記録した。セルの底部に紡糸口金(この内部は、直径1.27cm(0.5インチ)および長さ0.64cm(0.25インチ)の円柱状通路を含む)を取り付け、紡糸口金をセル空洞の底部につないだ。紡糸口金の空洞は、底部(すなわち、出口に最も近い)から以下の順番:50、50、325、50、200、50、100、50で挿入されるメッシュのステンレス鋼フィルターを含んだ。圧縮可能な環状アルミニウムシールをフィルターの「積み重ね」の上部にはめた。フィルターの下には長さ約2.5cm(1インチ)および内径0.16cm(1/16インチ)の円柱状通路があり、この円柱状通路の下部は、長さ0.069cm(0.027インチ)および内径0.023cm(0.009インチ)の出口開口部と合うように(垂直線から60度の角度で)先細になっていた。紡糸口金温度は別の環状ヒーターによって制御された。出て行くフィラメントは、40メートル/分で操作される一組の供給ロールに巻きつけられ、その後、160メートル/分(延伸比4倍)で操作される一組の延伸ロールに巻きつけられ、次いで、最終的な包装容器に送り出された。延伸ロールと供給ロールの速度の比によって延伸比が決まる。本明細書で報告される物理的特性は、延伸比

40

50

4で紡糸された繊維の物理的特性である。

【0088】

(繊維紡糸手順2)

延伸ロールを80メートル/分(延伸比2倍)で操作したことを除いて、繊維試験手順1の手順を行った。

【0089】

(繊維のテナシティおよび伸び)

破断テナシティT(グラム/デニール(gpd))およびパーセント破断伸びEを、アクリル接触面を備えるシリーズ(Series) 2712(002)ニューマティック・アクション・グリップ(Pneumatic Action Grips)を備えたインストロン(Instron)(登録商標)試験機で測定した。試験を3回繰り返し、次いで、結果の平均を記録した。

10

【0090】

テナシティおよび伸びの測定において用いられた繊維の平均デニールをDen1として報告する。

【0091】

(繊維の荷重除去力、応力緩和、およびパーセント残留歪)

荷重除去力、応力緩和、およびパーセント残留歪の測定において用いられた繊維の平均デニールをDen2として報告する。

【0092】

荷重除去力は $dN / tex_{eff} \times 1000$ で測定した。2インチ(5cm)ゲージ長の1本のフィラメントを各測定に使用した。ゼロから300%の伸びサイクルを用いて個々の測定を行った。荷重除去力(すなわち、特定の伸びでの応力)は、試料が1000%/分の一定の伸び率で5回繰り返され、次いで、5回目の伸び後30秒間、300%伸びで保持された後に測定した。この最後の伸びから荷重除去している間の応力すなわち荷重除去力を様々な伸びで測定した。荷重除去力は、一般式「 $UP \times / y$ 」(式中、xは、繊維が5回繰り返されたパーセント伸びであり、yは、応力すなわち荷重除去力が測定されたパーセント伸びである)を用いて有効荷重除去力として本明細書で報告する。

20

【0093】

応力緩和は、試料が5回目の加重サイクルの終わりに300%伸びで保持された30秒間にわたる、繊維におけるパーセント応力喪失として測定した。

30

$$S = ((F - C) * 100) / F$$

【0094】

式中、

S = 応力緩和, %

F = 最大伸びでの応力

C = 30秒後の応力

【0095】

パーセント残留歪は、チャート紙に記録した応力/ひずみ曲線から測定した。

【0096】

40

【表1】

略語

便宜上、いくつかの略語が本明細書で用いられる:

4GT	ポリテトラメチレンテレフタレート	
4GT硬セグメント	1,4-ブタンジオールおよびテレフタル酸ジメチル(DMT)から形成されたテトラメチレンテレフタレート硬セグメント	
PO4G	ポリテトラメチレンエーテルグリコール	10
PO4G軟セグメント	ポリテトラメチレンエーテルグリコールおよびDMTから形成されたポリテトラメチレンエーテルグリコール軟セグメント	
THF/3MeTHF	テトラヒドロフランおよび3-メチルテトラヒドロフランのコポリマー	
THF/3MeTHF軟セグメント	THF/3MeTHFから形成された軟セグメント	20
PO3G	ポリトリメチレンエーテルグリコール	
PO3G軟セグメント	ポリトリメチレンエーテルグリコールおよびDMTから形成された軟セグメント	
PO3G/4GTエラストマー	PO3G軟セグメントおよび4GT硬セグメントを含むエラストマー	
PO4G/4GTエラストマー	PO4G軟セグメントおよび4GT硬セグメントを含むエラストマー	30
THF/3MeTHF/4GTエラストマー	THF/3MeTHF軟セグメントおよび4GT硬セグメントを含むエラストマー	

【 0 0 9 7 】

(P O 3 G の調製)

数平均分子量 2 3 6 0 の P O 3 G を、係属中の米国特許公開番号第 2 0 0 2 / 7 0 4 3 (W O 0 1 / 4 4 3 4 8 に対応) の実施例 4 に記載の手順を用いて調製した。

【 0 0 9 8 】

数平均分子量 1 5 9 0 の P O 3 G を、重合を 1 7 0 で 1 1 . 5 時間行い、加水分解を 1 0 0 で 6 時間行った以外は前記の手順に従って調製した。 40

【 0 0 9 9 】

数平均分子量 3 0 8 0 の P O 3 G を、2 L 反応器内で前記の手順に従って調製した。重合を 1 6 0 ~ 1 7 0 で 3 6 時間行い、ポリマーの加水分解を 1 0 0 で 6 時間行った。

【 0 1 0 0 】

数平均分子量 2 8 0 0 の P O 3 G を、2 2 L 反応器内で前記の手順に従って調製した。重合を 1 6 0 ~ 1 7 0 で 2 9 時間行い、ポリマーの加水分解を 1 0 0 で 6 時間行った。

【 0 1 0 1 】

(エラストマーの調製)

エラストマーを調製するために、2 つの部分からなる樹脂反応がまを使用した。直径 8 0 50

mm、容量500mLの反応がまの底部を、O-リングおよびクランプを用いて三つ口反応がまの上部につないだ。揮発性の反応副生成物を濃縮するために、1つの接続箇所、冷却トラップにつながるテークオフアームを取り付けた。次に、冷却トラップを、不活性ガス（例えば、アルゴンもしくは窒素）を送り出すことができる、または真空を発生させることができる多岐管につないだ。反応物を、ステンレス鋼パドルスターラー付機械攪拌機を用いて攪拌し、コール・パーマー・サーヴォダイナ（Cole-Parmer Servodyne）（登録商標）コントローラ（Controller）444530トルク計と接続した。このトルク計によって、各測定を、予め決められたトルク測定値で再現可能に終わらせることができた。

【0102】

10

（実施例1）

樹脂反応がまに、数平均分子量2360のPO3Gポリエーテルグリコール50.0g（21.3mmol）、1,4-ブタンジオール18.1g（201mmol）、テレフタル酸ジメチル18.0g（92.7mmol）、およびエタノックス（Ethanox）（登録商標）330酸化防止剤0.30gを充填した。フラスコを排気し、不活性雰囲気を生じるためにN₂ガスを3回充填した。正のN₂ガスの流れの下で、触媒溶液1.0mLを添加した。触媒は、タイゾール（Tyzor）（登録商標）TBTチタン酸テトラブチルE.I.ドゥ ポント・デ・ネモアース・アンド・カンパニー、デラウェア州ウィルミントン（E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE）から入手可能）であり、1,4-ブタンジオールに溶解した5%溶液として使用した。反応物を、スズ/ビスマス金属浴に浸漬することで加熱した。重合をN₂の下で240で45分間進行させた。その時点で、真空を発生させ、圧力を、90分間にわたって大気圧から0.05~0.10mmHg（6.7~13.3Pa）に下げた。十分な粘度が得られるまで、反応を240で、減圧下で続けた。フラスコにN₂を充填し、まだ熱い間にポリマーを取り出した。単離収率は一般的に70~90%であった。繊維紡糸手順1に従って繊維を作成した。特性を表1に示す。

20

【0103】

（比較例A）

実施例1を繰り返したが、PO3Gの代わりに、分子量2000のポリテトラメチレンエーテルグリコールPO4Gを使用した。特性を表1に示す。

30

【0104】

（比較例B）

実施例1を繰り返したが、PO3Gの代わりに、分子量2117の、テトラヒドロフランTHFおよび3-メチルテトラヒドロフラン3MeTHFのコポリマー（92%THF/8%3MeTHF）を使用した。特性を表1に示す。

【0105】

（実施例2）

紡糸手順2（4倍延伸比の代わりに2倍延伸比）を用いて、実施例1を繰り返した。特性を表1に示す。

【0106】

40

（比較例C）

実施例2を繰り返したが、PO3Gの代わりに、分子量2000のポリテトラメチレンエーテルグリコールPO4Gを使用した。特性を表1に示す。

【0107】

（比較例D）

実施例2を繰り返したが、PO3Gの代わりに、分子量2117の、テトラヒドロフランTHFおよび3-メチルテトラヒドロフラン3MeTHFのコポリマー（92%THF/8%3MeTHF）を使用した。特性を表1に示す。

【0108】

【表2】

50

表 1

実施例	SS	HS	% HS	HS/SS モル比	IV	延伸比	HS/SS モル比	テナシティ (g/d)	伸び (%)	Den 2	荷重 除去力	応力 緩和 (%)	残留歪 (%)
1	PO3G	4GT	23.0	3.36	1.68	4X	81	0.77	439	77	121	12.33	43
A	PO4G	4GT	22.6	2.88	1.63	4X	79	0.77	374	78	42	31.69	89
B	THF/ 3Me-THF	4GT	24.0	3.22	1.79	4X	87	0.83	426	73	96	25.43	45
2	PO3G	4GT	23.0	3.36	1.68	2X	70	0.56	623	74	74	10.87	58
C	PO4G	4GT	22.6	2.88	1.63	2X	73	0.53	572	77	40	23.82	62
D	THF/ 3Me-THF	4GT	24.0	3.22	1.79	2X	78	0.58	536	80	71	18.97	54

10

【 0 1 0 9 】

表 1 から分かるように、ポリトリメチレンエーテルグリコール軟セグメントから得られたポリエーテルエステルエラストマーは、当該分野で周知のポリエーテルエステルと比較して靱性（テナシティおよび伸び）ならびに伸縮回復（荷重除去力、% 残留歪、および応力緩和）に関して特性が改善している（特に、荷重除去力が大きく、応力緩和が小さい）。

20

【 0 1 1 0 】

荷重除去力が大きいことは、所望の収縮力を得るのに必要な材料が少ないことを示している。応力緩和が小さいことは、本発明の繊維で作成された伸縮性のある衣服が、繰り返しまたは長期間使用する間に伸縮性を維持することを示している。

【 0 1 1 1 】

（実施例 3 ～ 7 ）

異なる Mn を有するポリトリメチレンエーテルグリコールを使用し、反応物の量を変えることで、実施例 1 を繰り返した。特性を表 2 に示す。

【 0 1 1 2 】

（実施例 8 ～ 1 2 ）

実施例 3 ～ 7 を、紡糸手順 2（4 倍延伸比の代わりに 2 倍延伸比）を用いて繰り返した。特性を表 2 に示す。

30

【 0 1 1 3 】

【表 3】

表2

実施例	% HS	HS/SS モル比	PO3G Mn	IV	延伸比	HS/SS モル比	テナシティ (グラム/ デニール)	伸び (%)	Den 2	荷重 除去力	応力 緩和 (%)	残留歪 (%)
3	25	2.6	1590	1.60	4X	68	0.69	367	70	142	14.0	50
4	21	2.99	2360	1.68	4X	80	0.76	435	70	129	13.2	36
5	19	3.12	2800	1.53	4X	71	0.58	457	63	104	13.6	38
6	19.5	3.53	3080	1.64	4X	80	0.75	460	84	114	11.6	33
7	17	2.99	3080	1.66	4X	76	0.63	498	83	96	11.4	31
8	25	2.6	1590	1.60	2X	64	0.52	551	69	91	12.0	66
9	21	2.99	2360	1.68	2X	63	0.58	590	70	85	12.5	49
10	19	3.12	2800	1.53	2X	67	0.37	658	67	71	12.6	49
11	19.5	3.53	3080	1.64	2X	69	0.52	638	73	77	11.8	45
12	17	2.99	3080	1.66	2X	56	0.51	594	70	67	11.9	41

【0114】

このデータは、本発明が広範囲のポリトリメチレンエーテルグリコールおよび様々なHS / SSモル比を有するエラストマーでうまくいくことを示している。

【0115】

(実施例13)

15モル%のテレフタル酸ジメチルの代わりにイソフタル酸ジメチルを使用し、反応物の量を変えることで、実施例1を繰り返した。特性を表3に示す。

【0116】

(実施例14)

実施例5を、紡糸手順2(4倍延伸比の代わりに2倍延伸比)を用いて繰り返した。特性を表3に示す。

【0117】

【表4】

表3

実施例	% HS	HS/SS モル比	IV	Den 1	テナシティ (グラム/ デニール)	伸び (%)	Den 2	荷重 除去力	応力 緩和 (%)	残留歪 (%)
13	23	3.36	1.55	53	0.70	430	59	109	14.4	34
14	23	3.36	1.55	53	0.51	611	55	75	13.6	46

【0118】

(実施例15)

PO3Gの代わりにポリマーブレンドを用いて、実施例1を繰り返した。ブレンドは、PO3G(Mn=2360)、PO4G(Mn=2041)、およびPO4G(Mn=2918)を30/17/13の比で含んでいた。特性を表5に示す。

【0119】

(実施例16)

実施例5を、紡糸手順2(4倍延伸比の代わりに2倍延伸比)を用いて繰り返した。特性を表5に示す。

【 0 1 2 0 】

【 表 5 】

表 5 - 30/17/13 PO3G (Mn = 2360)/PO4G (Mn = 2041)/PO4G (Mn = 2918)

実施例	% HS	HS/SS モル比	IV	Den 1	テナシディ (グラム/ デニール)	伸び (%)	Den 2	荷重 除去力	応力 緩和 (%)	残留歪 (%)
15	21.0	3.59	1.58	73	0.59	444	72	97	19.0	39
16	21.0	3.59	1.58	68	0.41	624	64	81	15.5	47

10

【 0 1 2 1 】

表 5 から分かるように、および表 1 と比較して、P O 3 G と P O 4 G のブレンドは P O 3 G と P O 4 G の中間の特性を有する。

【 0 1 2 2 】

本発明の実施態様の前開示は例示および説明のために示された。網羅的であることも、開示されたまさにその形態に本発明を限定することも意図されない。本明細書に記載した実施態様の多くの変化および変更が、前記の開示を考慮して当業者に明らかであろう。本発明の範囲は、添付の特許請求の範囲およびその等価物によってのみ限定されなければならない。

20

なお、本発明は、特許請求の範囲に記載された発明を含め、以下の発明を包含する。

(1) 約 9 0 ~ 約 6 0 重量%のポリトリメチレンエーテルエステル軟セグメントと、約 1 0 ~ 約 4 0 重量%のテトラメチレンエステル硬セグメントと、を含むことを特徴とするポリエーテルエステルエラストマー。

(2) 約 8 5 ~ 約 7 0 重量%のポリトリメチレンエーテルエステル軟セグメントと、約 1 5 ~ 約 3 0 重量%のテトラメチレンエステル硬セグメントと、を含むことを特徴とする (1) に記載のポリエーテルエステル。

(3) 約 8 2 ~ 約 7 4 重量%のポリトリメチレンエーテルエステル軟セグメントと、約 1 8 ~ 約 2 6 重量%のテトラメチレンエステル硬セグメントと、を含むことを特徴とする (1) に記載のポリエーテルエステル。

30

(4) 硬セグメント対軟セグメントのモル比が約 2 . 0 ~ 約 4 . 5 の範囲であることを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかに記載のポリエーテルエステル。

(5) 硬セグメント対軟セグメントのモル比が約 2 . 5 ~ 約 4 . 0 の範囲であることを特徴とする (4) に記載のポリエーテルエステル。

(6) 約 1 . 4 ~ 約 2 . 4 d l / g の内部粘度を有することを特徴とする (1) ~ (5) のいずれかに記載のポリエーテルエステル。

(7) (a) ポリトリメチレンエーテルグリコールと、(b) 1 , 4 - ブタンジオールと、(c) ジカルボン酸、エステル、酸塩化物または酸無水物を提供し、および反応させることによって調製されることを特徴とする (1) ~ (6) のいずれかに記載のポリエーテルエステル。

40

(8) ポリトリメチレンエーテルエステル軟セグメントを形成するのに用いられる重合性エーテルグリコールの少なくとも 8 5 重量%がポリトリメチレンエーテルグリコールであり、テトラメチレンエステル硬セグメントを形成するのに用いられるジオールの少なくとも 8 5 モル%が 1 , 4 - ブタンジオールであり、ジカルボン酸、エステル、酸塩化物または酸無水物の少なくとも 8 5 モル%がテレフタル酸およびテレフタル酸ジメチルからなる群より選択されることを特徴とする (7) に記載のポリエーテルエステル。

(9) ポリトリメチレンエーテルグリコールの数平均分子量が少なくとも約 1 , 0 0 0 であることを特徴とする (7) または (8) に記載のポリエーテルエステル。

(1 0) ポリトリメチレンエーテルグリコールの数平均分子量が約 5 , 0 0 0 未満であることを特徴とする (7) 、(8) 、または (9) に記載のポリエーテルエステル。

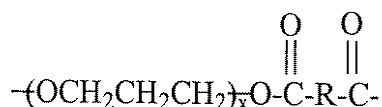
50

(1 1) ポリトリメチレンエーテルグリコールの数平均分子量が約 1 , 5 0 0 ~ 約 3 , 5 0 0 の範囲であることを特徴とする (9) に記載のポリエーテルエステル。

(1 2) ポリトリメチレンエーテルグリコールとポリテトラメチレンエステルを提供し、および反応させることによって調製されることを特徴とする (1) ~ (6) のいずれかに記載のポリエーテルエステル。

(1 3) 以下の構造：

【化 3】

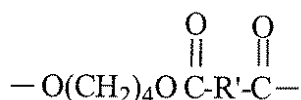


10

によって表される軟セグメントと、

以下の構造：

【化 4】



によって表される硬セグメントと、

を含むことを特徴とするポリエーテルエステル。

(式中、x が約 1 7 ~ 約 8 6 であり、R および R ' は同一であっても異なってもよく、ジカルボン酸等価物からカルボキシル官能基を除去した後に残る二価基である。)

20

(1 4) 繊維の形態であることを特徴とする (1) ~ (1 3) のいずれかに記載のポリエーテルエステル。

(1 5) (1) ~ (1 3) のいずれかに記載のポリエーテルエステルを含む繊維を含むことを特徴とする布地。

(1 6) (a) ポリトリメチレンエーテルグリコールと、(b) 1 , 4 - ブタンジオールと、(c) ジカルボン酸、エステル、酸塩化物または酸無水物を提供し、および反応させることによって (1) ~ (1 3) のいずれかに記載のポリエーテルエステルを調製する方法。

(1 7) ポリトリメチレンエーテルグリコールとポリテトラメチレンエステルを提供し、および反応させることによって調製される (1) ~ (1 3) のいずれかに記載のポリエーテルエステルを調製する方法。

30

(1 8) ポリトリメチレンエーテルエステル軟セグメントを形成するために使用される重合性エーテルグリコールの少なくとも 8 5 重量% がポリトリメチレンエーテルグリコールであり、テトラメチレンエステル硬セグメントを形成するために使用されるジオールの少なくとも 8 5 モル% が 1 , 4 - ブタンジオールであり、かつ、ジカルボン酸、エステル、酸塩化物または酸無水物の少なくとも 8 5 モル% がテレフタル酸およびテレフタル酸ジメチルよりなる群から選択されることを特徴とする (1 6) に記載の方法。

フロントページの続き

(72)発明者 マーク ビー・ゴールドフィンガー

アメリカ合衆国 19382 ペンシルベニア州 ウェスト チェスター レーク ジョージ サ
ークル 450

(72)発明者 ハリ バイブ サンカラ

アメリカ合衆国 19808 デラウェア州 ウィルミントン リマリック サークル 5509
アパートメント 43

審査官 中村 浩

(56)参考文献 特開平06-271747(JP,A)

特表2005-507972(JP,A)

特開平07-216071(JP,A)

特開2000-355650(JP,A)

特開平09-075693(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G63/00-63/91

D01F 6/86

D03D15/08

REGISTRY(STN)

CAplus(STN)