

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4296095号
(P4296095)

(45) 発行日 平成21年7月15日 (2009. 7. 15)

(24) 登録日 平成21年4月17日 (2009. 4. 17)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 65/04 (2006. 01)

C O 8 G 65/04

C O 8 G 18/48 (2006. 01)

C O 8 G 18/48

Z

D O 1 F 6/70 (2006. 01)

D O 1 F 6/70

Z

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2003-560085 (P2003-560085)
 (86) (22) 出願日 平成15年1月9日 (2003. 1. 9)
 (65) 公表番号 特表2005-532419 (P2005-532419A)
 (43) 公表日 平成17年10月27日 (2005. 10. 27)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/001330
 (87) 国際公開番号 W02003/059989
 (87) 国際公開日 平成15年7月24日 (2003. 7. 24)
 審査請求日 平成17年11月24日 (2005. 11. 24)
 (31) 優先権主張番号 60/347, 385
 (32) 優先日 平成14年1月10日 (2002. 1. 10)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 599088656
 インビスタ テクノロジーズ エス エイ
 アール エル
 スイス国 8001 チューリッヒ タル
 シュトラッセ 80
 (74) 代理人 110000741
 特許業務法人小田島特許事務所
 (72) 発明者 ブラックメイア, ガーフリード
 アメリカ合衆国ペンシルベニア州1906
 3 メディア・フォックスキャッチャーレー
 ン221
 (72) 発明者 パルマー, チャールズ・フランシス, ジュ
 ニア
 アメリカ合衆国バージニア州22980ウ
 エインズボロ・パークドライブ45
 最終頁に続く

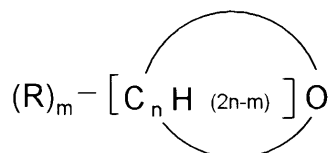
(54) 【発明の名称】 テトラヒドロフランと、酸化エチレンと、付加的な環状エーテルとのコポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

テトラヒドロフラン、酸化エチレン及び少なくとも1つの付加的な環状エーテルを重合させることによって誘導された構成単位を含んでなるコポリマーであって、こゝで付加的な環状エーテルが式

【化 1】



(式中 R は C₁ ~ C₅ のアルキル、又は置換アルキル基であり、n は 4 又は 6 ~ 9 の整数であり、そして m は 0 又は 1 であるが、ただし n が 4 のときは m は 1 である) で表されるコポリマー。

【請求項 2】

前記付加的な環状エーテルが、3 - メチル - テトラヒドロフラン、3 - エチル - テトラヒドロフラン、2 - メチル - テトラヒドロフラン、及びオキセパンから成る群から選択される請求項 1 記載のコポリマー。

【請求項 3】

少くとも一つの有機ポリイソシアネート化合物と、請求項 1 又は 2 記載のコポリマーグリコールの反応生成物を含んでなるポリウレタンポリマー。

【請求項 4】

請求項 3 記載のポリウレタンポリマーを含んでなるスパンデックスのフィラメント。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、テトラヒドロフランと、酸化エチレンと、付加的な環状エーテルとのコポリマーを含んでなる新規な組成物に関する。

【背景技術】

10

【0002】

テトラヒドロフラン（THF、オキシラン）のホモポリマー、すなわち、ポリテトラメチレンエーテルグリコールが、ポリウレタン中の軟質セグメントとして使用するために周知である。これらのホモポリマーは、ポリウレタンエラストマー及びファイバーにすぐれた動的性質を与える。それらは非常に低いガラス転移温度を有するが、それらの結晶溶融温度が室温よりも高い温度である。従って、それらは周囲温度において蠟質の固体であり、固化を妨ぐために高温に維持される必要がある。

【0003】

環状エーテルとの共重合が、ポリテトラメチレンエーテル鎖の結晶度を低減するために用いられている。これは、ポリグリコールのポリマー溶融温度を下げ、同時に、軟質セグメントとしてかかるコポリマーを含有するポリウレタンの特定の動的性質を改良する場合がある。この目的のために用いられるモノマーには、モノマー含有量に依存して、コポリマー溶融温度を下げるができる酸化エチレンがある。又、THFと酸化エチレンとのコポリマーを使用することにより、ポリウレタンの特定の動的性質、例えば、破断点伸びを増大させる場合があり、それは、いくつかの最終用途に望ましい。

20

【0004】

THFと酸化エチレンとのコポリマーは、本技術分野に周知である。それらの製造が、例えば、ブラックメイヤー（Pruckmayr）によって特許文献 1 及び特許文献 2 に記載されている。かかるコポリマーは、例えば、非特許文献 1 によって記載された、環状エーテル重合の周知の方法の何れによって製造されてもよい。この重合方法は、強プロトン酸またはルイス酸による、ヘテロポリ酸による、並びにパーフルオロスルホン酸またはパーフルオロスルホン酸樹脂による触媒を有する。いくつかの場合には、特許文献 3 に記載されているように、カルボン酸無水物など、重合促進剤を用いることが有利である場合がある。これらの場合、一次ポリマー生成物はジエステルであり、それは、所望のポリマーグリコールを得るために後続の工程において加水分解される必要がある。

30

【0005】

ドライ（Dorai）に対する特許文献 4 には、THFと1つもしくはそれ以上のモノマーとの重合からポリテトラメチレンエーテルのジエステルを製造することが開示されている。ドライは、3-メチルTHF、酸化エチレン、酸化プロピレンなどを含めているが、THFと、酸化エチレンと、環状または置換環状エーテルとのグリコールコポリマーについて記載していない。

40

【0006】

THFと酸化エチレンとのコポリマーとして形成されたグリコールが、物理的性質の点からホモポリマーグリコールに対して利点がある。20モルパーセントを上回る酸化エチレン含有量において、コポリマーグリコールは室温において中程度に粘性の液体であり、ポリテトラヒドロフランの融点よりも高い温度において同じ分子量のポリテトラヒドロフランより低い粘度を有する。THFコポリマーから製造されたポリウレタンの特定の物理的性質は、THFホモポリマーから製造されたそれらのポリウレタンの性質を凌ぐ。

【0007】

しかしながら、これらのコポリマーにおいて酸化エチレン（EO）を使用することと関

50

連してある不便な点がある。EOが非常に親水性であり、必要とされる濃度で用いられる時に相応するポリウレタンの水過敏性を増大させることがある。

【0008】

【特許文献1】米国特許第4,139,567号明細書

【特許文献2】米国特許第4,153,786号明細書

【特許文献3】米国特許第4,163,115号明細書

【特許文献4】米国特許第5,684,179号明細書

【非特許文献1】P.ドレイファス(P. Dreyfuss)著の「ポリテトラヒドロフラン」(ゴードン&ブリーチ(Gordon & Breach)、ニューヨーク、1982年)

10

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、テトラヒドロフラン、酸化エチレン及び少なくとも1つの付加的な環状エーテルを重合させることによって製造されたコポリマーグリコールである。本発明はまた、少なくとも1つの有機ポリイソシアネート化合物と、テトラヒドロフラン、酸化エチレン及び少なくとも1つの付加的な環状エーテルを共重合させることによって製造されたコポリマーグリコールとの反応生成物を含んでなるポリウレタンポリマーを目的としている。本発明はまた、前述のポリウレタンを含んでなるスパンデックスフィラメントを目的としている。

20

【0010】

発明の詳細な記述

本発明は、THFと、酸化エチレンと、1つもしくはそれ以上の付加的な環状エーテルとのコポリマーを含んでなる目的のグリコール組成物に関する。本明細書中で用いた用語「コポリマー」は、少なくとも3つのモノマーから形成されたポリマーを意味する。酸化エチレンをポリマーグリコール中に導入することにより、後続のポリウレタン生成物の親水性の特徴を増大させるので、この親水性を制御するか、または更には最小にし、それによって、これらのコポリマーから最終的に製造された生成物の水過敏性を減少させることが望ましい。付加的な環状エーテルまたは置換環状エーテルが、より疎水性であり、酸化エチレンモノマーによってもたらされた親水性の増大を相殺する。これは、本発明のコポリマーから製造されたポリウレタンなどの化合物の水過敏性を減少させるのに役立つ。かかる疎水性モノマーの例は、酸化エチレンよりも分子中により小さい比率の酸素を含有するアルキル置換テトラヒドロフラン及び比較的大きい環の環状エーテルである。ポリマー鎖中に酸化テトラメチレン及び酸化エチレン単位を含有する、並びにポリマー主鎖に沿って不規則に分布した付加的なポリエーテルモノマー単位を含有するコポリマーグリコールを製造することができる。3-メチルオキシソランなどのアルキル置換オキシソランが、相応するアルキル置換THF、すなわち、この場合は3-メチル-THFと称されることに留意のこと。本明細書中で用いた用語「環状エーテル」は、非置換及び置換された形の両方を含めると理解される。

30

【0011】

本発明のコポリマーは、固体のパーフルオロスルホン酸樹脂触媒を用いて米国特許第4,139,567号明細書のブラックメイア(Pruckmayr)の方法によって製造されてもよい。あるいは、何れかの他の酸性環状エーテル重合触媒を使用して、これらのコポリマー、例えば、ヘテロポリ酸を製造してもよい。本発明の実施において有用なヘテロポリ酸及びそれらの塩は、環状エーテルの重合および共重合について例えば米国特許第4,658,065号明細書のアオシマ(Aoshima)らによって記載された触媒である。

40

【0012】

当業者に周知である広範囲の強酸及びスーパーアシッド触媒を、本発明の環状エーテルの共重合に用いることができる。これらには、フッ素化スルホン酸、担持ルイス酸または

50

ブレンステッド酸、及び様々なゼオライト及び不均一酸触媒 (heterogeneous acid catalysts) などがあるがそれらに制限されない。ネイフィオン (NAFION) (登録商標) PFIEP 製品などの過フッ素化イオン交換ポリマー (PFIEP)、過フッ素化スルホン酸ポリマーの群が、約 25 モル % 以上の EO レベルにおいて使用するのに概して適している。ネイフィオン (NAFION) (登録商標) は、デラウェア州、ウィルミントンの E. I. デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE) (以下、デュポン) の市販品である。フルオロスルホン酸は、特に EO のより低いレベルのために、触媒として広く用いられている。ヘテロポリ酸 (例えば、リンタングステン酸) が概して、用いた EO レベルの範囲について適している。

10

【0013】

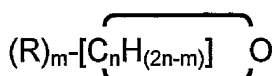
ポリマー中の酸化エチレンのモル濃度が 1 % ~ 60 %、好ましくは 1 % ~ 30 % である。付加的な環状エーテルのモル濃度が 1 % ~ 40 %、好ましくは 1 % ~ 20 % である。

【0014】

前記環状エーテルを式 1 によって表わすことができる。

【0015】

【化 1】



20

【0016】

式中、

R が、C1 - C5 アルキルまたは置換アルキル基であり、

n が、3 ~ 4 または 6 ~ 9 の値の整数であり、

m が 0 または 1 であるが、ただし、n = 4 であるとき、m が 1 である。

【0017】

環状エーテルの例は以下の通りである。

【0018】

30

【表 1】

環の C	化学物質名
C3	オキシタン、メチルーオキシタン、及びジメチルーオキシタン
C4	3-メチルーTHF 及び 3-エチルーTHF などのアルキルーテトラヒドロフラン、及び 2-メチルーTHF
C6	オキセパン
C7	オキソカン
C8	オキソナン
C9	オキセカン

40

【0019】

上記の式によって示されないが、3, 4 - ジメチルオキソラン (3, 4 - ジメチル - THF) 及びペルフルオロアルキルオキシラン、例えば、(1H, 1H - ペルフルオロペン

50

チル) - オキシランを、本発明の目的のために付加的な環状置換エーテルとして用いることができる。

【0020】

THF / EO / 3 - MeTHF コポリマー中のモノマーのモルパーセント比率は、3 ~ 50 % の EO、3 - MeTHF の 5 ~ 25 % であり、残部が THF である。好ましいモルパーセントの範囲は 8 ~ 25 % の EO、5 ~ 15 % の 3 - MeTHF、及び残部が THF である。

【0021】

本発明の共重合プロセスの間に、酸化エチレンが重合開始剤(または促進剤)の働きをし、共重合が、歪3員環の開環によって始まり、本発明の他の環状エーテルの開環を急速に開始する。酸化エチレン、テトラヒドロフラン、アルキル置換テトラヒドロフランなどの第3のモノマーが、疎水性及び親水性コモノマー単位を組み合わせるので、組成の慎重な制御が新規なポリマー鎖をもたらす。これらの新規なコポリマーは、ポリウレタンポリマー中の「軟質セグメント」として重要である。それらは、スパンデックスの製造に用いられるとき、特に重要である。

【0022】

「スパンデックス」は、繊維形成物質がセグメント化ポリウレタン少なくとも85重量%を含んでなる長鎖合成ポリマーである製造繊維を意味する。セグメント化ポリウレタンを、ポリマーグリコール、ジイソシアネート、及び二官能性鎖延長剤から製造することができる。スパンデックスポリマーの製造において、前記ポリマーは、ジイソシアネート及びジアミンによるヒドロキシ末端基の連続的な反応によって伸長される。各々の場合において、コポリマーが鎖の伸長により、粘度などの必要な性質を有する紡糸可能なポリマーとならなくてはならない。

【0023】

本発明のポリウレタンの製造に使用されてもよいポリマーグリコールは、約1500 ~ 4000の数平均分子量を有することができる。使用することができるジイソシアネートには、1 - イソシアナト - 4 - [(4 - イソシアナトフェニル)メチル]ベンゼン、(「4, 4' - MDI」) 1 - イソシアナト - 2 - [(4 - シアナトフェニル)メチル]ベンゼン(「2, 4' - MDI」)、4, 4' - MDI 及び 2, 4' - MDI の混合物、ビス(4 - イソシアナトシクロヘキシル)メタン、5 - イソシアナト - 1 - (イソシアナトメチル) - 1, 3, 3 - トリメチルシクロヘキサン、1, 3 - ジイソシアナト - 4 - メチル - ベンゼン、及びそれらの混合物などがある。ポリウレタンが望ましいとき、鎖延長剤がジオール、例えばエチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、または1, 4 - ブタンジオール、及びそれらの混合物である。

【0024】

場合により、ブタノールなどの一官能性アルコール連鎖停止剤(chain terminator)を使用してポリマーの分子量を制御することができ、ペンタエリトリールなどの、より高官能性のアルコール「鎖分枝(chain brancher)」を使用して粘度を制御することができる。かかるポリウレタンをスパンデックスに熔融紡糸、乾燥紡糸、または湿式紡糸することができる。ポリウレタンウレア(ポリウレタンの亜類)が望ましいとき、鎖延長剤がジアミン、例えば、エチレンジアミン、1, 3 - ブタンジアミン、1, 4 - ブタンジアミン、1, 3 - ジアミノ - 2, 2 - ジメチルブタン、1, 6 - ヘキサレンジアミン、1, 2 - プロパンジアミン、1, 3 - プロパンジアミン、N - メチルアミノビス(3 - プロピルアミン)、2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジアミン、1, 5 - ジアミノペンタン、1, 4 - シクロヘキサン - ジアミン、1, 3 - ジアミノ - 4 - メチルシクロヘキサン、1, 3 - シクロヘキサン - ジアミン、1, 1 - メチレン - ビス(4, 4' - ジアミノヘキサン)、3 - アミノメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 3 - ジアミノペンタン、m - キシリレンジアミン、及びそれらの混合物である。場合により、連鎖停止剤、例えば、ジエチルアミン、シクロヘキシルアミン、またはn - ヘキシルアミンを使用して、ポリマーの分子量を制御することができ、ジエチレントリアミ

ンなどの三官能性「鎖分枝」を使用して溶液粘度を制御することができる。スパンデックスが望ましいとき、ポリウレタンウレアが典型的には乾燥紡糸されるか、または湿式紡糸される。

【0025】

本発明の実施は以下の実施例によって示されるが、それらは本発明の範囲を限定することを意図するものではない。

【0026】

材料

THF、2-メチル-THF、フルオロスルホン酸、及びリントングステン酸水和物は、ウィスコンシン州、ミルウォーキーのアルドリッチケミカル (Aldrich Chemical, Milwaukee WI) から入手できる。リントングステン酸水和物を、使用する前に少なくとも3時間、300 で加熱することによって脱水した。

【0027】

3-メチル-THF、3-エチル-THF、及びオキセパンを、本明細書に記載した方法によって製造した。

【実施例】

【0028】

実施例 1

THF、3-エチル-THF、及び酸化エチレンの共重合を示すためにこの実施例を提供した。THF (160 g、2.22 モル) 及び 3-エチル-THF (40 g、0.4 モル) を、機械攪拌機、ドライアイス冷却器、温度計、及びガス入口管を備えた 500 ml の 4 首の丸底フラスコに添加した。1, 4-ブタンジオール (0.8 g、0.01 モル) を、80 メッシュ未満に低温粉碎された、10 g の乾燥ネフィオン (NAFION) (登録商標) NR-50 と共に分子量制御剤として添加した。ネフィオン (登録商標) NR-50 は、デュポンから入手できるビードの形の固体パーフルオロスルホン酸樹脂である。重合混合物を攪拌し、50 に加熱した。この時点で酸化エチレンをガス入口管経由でゆっくりと添加し、8.3 g (0.19 モル) が添加されるまで添加し続けたが、それは約 4 時間かかった。次いで EO 供給を止め、ガス入口装置を乾燥窒素でフラッシュした。加熱を更に 15 分間続け、次いで、重合容器を濾過の前に 30 に冷却した。固体触媒を回収し、再利用できた。ポリマー溶液を 0.2 mmHg (0.027 kPa) 圧力において 100 で真空乾燥させた。最終生成物の濾過により、透明な粘性のポリマー 50 g (24%) を生じたが、それを、フーリエ変換赤外分光法 (FTIR)、核磁気共鳴分光分析法 (NMR)、及びゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって特性決定した。それは、以下の性質及び組成を有した。

数平均分子量：3100

THF 含有量：72 モル%

EO 含有量：25 モル%

3-エチル-THF の含有量：3 モル%

【0029】

実施例 2

THF、3-エチル-THF、及び酸化エチレンの共重合を示すためにこの実施例を提供した。

【0030】

機械攪拌機、ドライアライト (Drierite) 防湿管を有するドライアイス還流冷却器、温度計、及びガス入口管を備えた 250 ml の丸底重合反応器を準備した。THF (26 g、0.36 モル)、3-エチル-THF (13 g、0.13 モル)、及び乾燥ネフィオン触媒粉末 (銘柄 NR-50、3 g) を添加した。混合物を攪拌しながら、窒素の緩慢な流れ下で 60 に加熱した。この装置が 60 に達したとき、酸化エチレンガス (EO) を約 6 g / 時間の速度でガス入口管を通してゆっくりと添加した。合計 6.5 g の EO が添加されるまで、EO の添加を続けた。次いで、EO の供給を止め、ガス入口装

置を窒素でフラッシュした。加熱を更に 15 分間続け、次に、重合容器を室温まで冷却させた。

【0031】

ポリマー溶液を濾過によって固体触媒から分離し、触媒に付着した何れのポリマーをも、乾燥メタノールで洗浄することによって除去した。未反応モノマーを蒸留によって溶液から除去し、ポリマー残留物を 100 及び Hg の 1 mm (0.13 kPa) の圧力において 1 時間、真空乾燥させた。最終的な濾過により、末端基滴定によって測定した数平均分子量が 1075 である透明なポリマー 36 重量%を生じ、NMR 分析によって測定したとき、以下の組成であった。

49 重量%の THF、

20 重量%の 3 - エチル - THF、及び

31 重量%の EO

【0032】

実施例 3

THF、オキセパン、及び酸化エチレンの共重合を示すためにこの実施例を提供した。機械攪拌機、ドライアライト防湿管を有するドライアイス還流冷却器、温度計、及びガス入口管を備えた 100 ml の丸底重合反応器を準備した。THF (10 g、0.14 モル)、オキセパン (酸化ヘキサメチレン、10 g、0.1 モル)、及び乾燥ネイフィオン触媒粉末 (銘柄 NR - 50、2 g) を添加した。1, 4 - ブタンジオールを、分子量制御剤として添加した。混合物を攪拌しながら、窒素の緩慢な流れ下で 70 に加熱した。装置が 70 に達したとき、酸化エチレンガスを 1 時間当たり 4.5 g の速度においてガス入口管を通してゆっくりと添加した。合計 9 g の EO が添加されるまで、EO の添加を続けた。次いで EO の供給を止め、ガス入口装置を窒素でフラッシュした。加熱を更に 15 分間続け、次いで重合容器を室温に冷却させた。

【0033】

ポリマー溶液を濾過によって固体触媒から分離し、触媒に付着した何れのポリマーをも、乾燥メタノールで洗浄することによって除去した。ポリマーを、100 及び Hg の 1 mm (0.13 kPa) の圧力で 1 時間、真空乾燥することによって溶液から単離した。最終的な濾過により、末端基滴定によって測定した数平均分子量が 2420 である透明なポリマー 45 重量%を生じ、NMR 分析によって測定したとき以下の組成であった。

45 重量%の THF、

20 重量%のオキセパン、及び

35 重量%の EO

【0034】

実施例 4

THF、3 - メチル - THF、及び酸化エチレンの共重合を示すためにこの実施例を提供した。

【0035】

THF (800 g、11.1 モル) 及び 3 - メチル - THF (100 g、1.15 モル) を、機械攪拌機、ドライアイス冷却器、温度計、及びガス入口管を備えた 2 リットルの 4 首丸底重合反応器に添加した。1, 4 - ブタンジオール (4 g、0.033 モル) を分子量制御剤として添加し、乾燥ネイフィオンペレット (銘柄 NR - 50、30 g) を重合触媒として添加した。

【0036】

重合混合物を攪拌し、50 に加熱し、その時に、酸化エチレンをガス入口管経由でゆっくりと添加した。55 g (1.25 モル) が約 4 時間にわたって添加されるまで、酸化エチレンの添加を続けた。次いで酸化エチレンの供給を止め、ガス入口装置を窒素でフラッシュした。加熱を更に 15 分間続け、次いで、重合容器を濾過の前に 35 に冷却した。固体触媒残留物を洗浄し、再循環させることができた。ポリマー溶液を 2 mmHg の圧力 (0.27 kPa) で 100 において 1 時間、真空乾燥させた。最終生成物の濾過に

より、以下の代表的な性質を有する透明な粘性のポリマーを生じた。

M_n : 2700

粘度 : 40 において 10 . 5 ポアズ (1 . 05 Pa . s)

溶融体温度 : - 3 . 9

E O 含有量 : 28 モル %

3 - メチル - T H F 含有量 : 8 モル %

【 0037 】

実施例 5 ~ 15

これらの実施例は、フルオロスルホン酸 (F S A) 触媒を用いる、T H F、3 - メチル - T H F、及び酸化エチレンの共重合を示した。

10

【 0038 】

これらの実施例の各々 (表 1) の手順は次の通りである。乾燥したバツフル付き及びジャケット付きガラス反応器が、熱電対、窒素及び酸化エチレンのガラス濾ガス入口、出口を有する固体二酸化炭素冷却器、及び機械攪拌機を備えた。3 - M e T H F を、付加的な T H F によって T H F 中の 3 - M e T H F の 55 % 溶液としてフラスコに入れ、表 1 に示すようなモノマー配合量を生じ、10 ~ 15 に冷却した。フラスコを窒素で洗い流し、フルオロスルホン酸を 3 ~ 5 分間にわたって乾燥添加漏斗を通して滴下した。次に、反応塊を反応温度に加熱し、酸化エチレンを約 3 時間にわたって添加した。反応塊の全体にわたって均一な温度を維持するために攪拌を実施した。著しく粘性の内容物の温度を 45

20

まで上昇させたが、それを超えないようにした。酸化エチレン供給速度を制御して、温度を加減した。

【 0039 】

反応を終結及び中和するために、二酸化炭素冷却器を単蒸留ヘッドに置き換え、温水 (600 mL) を添加した。フラスコの内容物を 100 に加熱し、T H F / 水蒸留物を除去した。窒素流を維持して蒸留を速めた。T H F を取り除いたとき、攪拌を止め、内容物を分離させた。水層を除去し、次に、有機層を温水 600 mL のバッチで 2 回、洗浄した。第 2 の洗浄後に、水酸化カルシウム 15 g を十分に攪拌し、付加的な水を沈降させ、それを除去した。p H が 7 - 8 になるまで、付加的な水酸化カルシウムを少しずつ添加した。ポリマー配合物を 80 に維持し、低粘度を維持した。

【 0040 】

30

ポリマーを単離するために、中和された湿潤ポリマーを 90 の真空下でストリッピングした。固形分を、スチーム加熱ブフナー漏斗上のワットマン (W h a t m a n) # 1 濾紙の上のケイソウ土マットを通して濾過することによって除去した。曇りのないポリマーを秤量し、分子量を末端基滴定によって定量し、 ^1H N M R によって組成を測定した。これらのデータを表 2 にまとめる。

【 0041 】

【表 2】

表 1

実施例	THF (g)	EO (g)	3-MeTHF (g)	FSA (g)	Rxn 時間 (hr)	Rxn 温度 (°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

上の表の Rxn は反応を意味する

【 0 0 4 2 】

【表 3】

表 2

実施例	転化率	EO の%	3-MeTHF の%	Mn	融点 (°C)
5	56	4.8	9.5	1804	14.8
6	52.9	5.0	10.0	2166	7.79
7	該当なし	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

【 0 0 4 3 】

実施例 1 6 ~ 2 0

これらの実施例は、無水リンタングステン酸（PTA）触媒を用いてTHF、3-メチル-THF、及び酸化エチレンの共重合を示すために提供される。

【 0 0 4 4 】

5 Lのバッフル付き、ジャケット付き反応器が、熱電対、酸化エチレン及び窒素入口、N₂出口を有するドライアイス冷却器、及び機械攪拌機を備えた。この装置を、N₂洗浄によって100 で乾燥させた。THF、水、及び無水PTAをフラスコに添加し、冷却した（表3を参照のこと）。表3に示すように、付加的なTHFによって、THF中の3-MeTHFの55%溶液として3-MeTHFをフラスコに入れ、表3に示したようなモノマー配合量をもたらし、10~15 に冷却した。反応器を窒素で洗い、攪拌機を250rpmに設定した。酸化エチレンを、冷却しながら約2~4時間にわたって連続的に添加し、特定の反応温度を維持した。酸化エチレンのすべてを添加した後、全反応時間が終了するまで、攪拌を続けた。反応時間の後、脱イオン水1Lを添加し、混合物を45において少なくとも30分間、攪拌した。

【 0 0 4 5 】

粗製コポリマーを精製するために、45 のメタノールの等しい容積で反応混合物を稀釈し、弱塩基イオン交換樹脂の充填されたカラム中にメタノール溶液を送り、酸触媒を吸着した。次に、未反応のTHF、メタノール、及び水を真空中で除去した。固形分を、スチーム加熱ブフナー漏斗上のワットマン（Whatman）#1濾紙の上のケイソウ土マットを通して濾過によって除去した。曇りのないポリマーを秤量し、分子量を末端基滴定によって定量し、¹H NMRによっ組成を測定した。これらのデータを表4にまとめる。

【 0 0 4 6 】

【表4】

表 3

実施例	THF (g)	EO (g)	3-MeTHF (g)	PTA (g)	Rxn 時間 (hr)	Rxn 温度 (°C)	EO 添加 時間 (hr)
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

【 0 0 4 7 】

【表 5】

表 4

時間	転化率	EO の%	3-MeTHF の%	Mn	融点 (°C)
16	59	14.6	12	3420	-0.37
17	53.6	14.45	12.9	4438	-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

10

【0048】

実施例 21

この実施例は、THF、2-メチル-THF、及び酸化エチレンの共重合を示すために提供される。機械攪拌機、ドライライト防湿管を有するドライアイス還流冷却器、温度計、及びガス入口管を備えた250mlの丸底重合反応器を準備した。テトラヒドロフラン(THF、25g、0.35モル)、2-メチル-THF(75g、0.75モル)、及び乾燥ネイフィオン触媒粉末(銘柄NR-50、6.5g)を添加した。混合物を攪拌しながら、窒素の緩慢な流れ下で60 に加熱した。装置が60 に達したとき、酸化エチレンガス(EO)を1時間当たり約6gの速度でガス入口管を通してゆっくりと添加した。合計17gのEOが添加されるまで、EOの添加を続けた。次いでEOの供給を止め、ガス入口装置を窒素でフラッシュした。次に、加熱を更に15分間続け、次いで重合容器を室温に冷却させた。

20

【0049】

ポリマー溶液を濾過によって固体触媒から分離し、触媒に付着した何れのポリマーをも、乾燥メタノールで洗浄することによって除去した。ポリマーを、100 及びHgの1mm(0.13kPa)の圧力で1時間、真空乾燥することによって溶液から単離した。最終的な濾過により、末端基滴定によって測定された分子量が2000である透明なポリマー30重量%を生じ、NMR分析によって測定したとき、以下の組成であった。

30

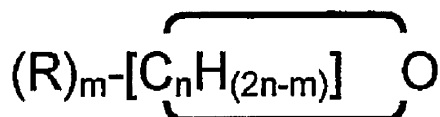
25重量%のTHF、
40重量%の2-メチル-THF、及び
35重量%のEO

本発明の好適な実施の態様は次のとおりである。

1. テトラヒドロフラン、酸化エチレン及び少なくとも1つの付加的な環状エーテルを重合させることによって誘導された構成単位を含んでなるコポリマー。
2. 前記付加的な環状エーテルが構造

40

【化1】



(式中、

50

R が、C 1 - C 5 アルキルまたは置換アルキル基であり、

n が、3 ~ 4 または 6 ~ 9 の値の整数であり、

m が 0 または 1 であるが、ただし、n = 4 であるとき、m が 1 である) によって表される 1 に記載のコポリマー。

3 . 前記付加的な環状エーテルが、3 , 4 - ジメチル - テトラヒドロフラン及びペルフルオロアルキル - オキシランよりなる群から選択される 1 に記載のコポリマー。

4 . 前記付加的な環状エーテルが、オキセタン、メチル - オキセタン、ジメチル - オキセタン、3 - メチル - テトラヒドロフラン、3 - エチル - テトラヒドロフラン、2 - メチル - テトラヒドロフラン、オキセパン、オキソカン、オキソナン、及びオキセカンよりなる群から選択される 2 に記載のコポリマー。

10

5 . 酸化エチレンから誘導された構成単位の前記モル濃度が 1 パーセント ~ 40 パーセントである 1 に記載のコポリマー。

6 . 酸化エチレンから誘導された構成単位の前記モル濃度が 3 パーセント ~ 35 パーセントである 5 に記載のコポリマー。

7 . 前記付加的な環状エーテルから誘導された構成単位の前記モル濃度が 3 パーセント ~ 40 パーセントである 1 に記載のコポリマー。

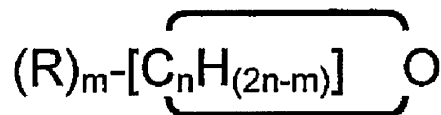
8 . 前記付加的な環状エーテルから誘導された構成単位の前記モル濃度が 5 パーセント ~ 30 パーセントである 7 に記載のコポリマー。

9 . 少なくとも 1 つの有機ポリイソシアネート化合物と、酸化エチレン、テトラヒドロフラン及び少なくとも 1 つの付加的な環状エーテルを共重合させることによって誘導された構成単位を含んでなるコポリマーグリコールとの反応生成物を含んでなるポリウレタンポリマー。

20

10 . 前記付加的な環状エーテルが、構造

【化 2】



30

(式中、

R が、C 1 - C 5 アルキルまたは置換アルキル基であり、

n が、3 ~ 4 または 6 ~ 9 の値の整数であり、

m が 0 または 1 であるが、ただし、n = 4 であるとき、m が 1 であり、

かつ 2 - メチル - テトラヒドロフランを含めない) によって表される 9 に記載のポリウレタンポリマー。

11 . 前記付加的な環状エーテルが、オキセタン、メチル - オキセタン、ジメチル - オキセタン、3 - メチル - テトラヒドロフラン、3 - エチル - テトラヒドロフラン、オキセパン、オキソカン、オキソナン、及びオキセカンよりなる群から選択される 9 に記載のポリウレタンポリマー。

40

12 . 前記付加的な環状エーテルが、3 , 4 - ジメチル - テトラヒドロフラン及びペルフルオロアルキル - オキシランよりなる群から選択される 9 に記載のポリウレタンポリマー。

13 . 9、10、11、または 12 に記載のポリウレタンポリマーを含んでなるスパンデックスのフィラメント。

フロントページの続き

(72)発明者 ロドーン, ギャリー・アーサー

アメリカ合衆国バージニア州 2 2 9 8 0 ウェインズボロ・ペルハムドライブ 5 0 0

審査官 中村 浩

(56)参考文献 特開昭 6 1 - 1 2 3 6 2 8 (J P , A)

特開平 0 2 - 2 4 8 4 2 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C08G 65/00-65/48

C08G 18/00-18/17

D01F 1/00- 9/04

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)