

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4934270号
(P4934270)

(45) 発行日 平成24年5月16日(2012.5.16)

(24) 登録日 平成24年2月24日(2012.2.24)

(51) Int.Cl. F I
CO8G 69/44 (2006.01) CO8G 69/44
CO8G 69/40 (2006.01) CO8G 69/40

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2003-551181 (P2003-551181)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成14年10月24日(2002.10.24)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2005-511834 (P2005-511834A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成17年4月28日(2005.4.28)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/034107		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02003/050159		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成15年6月19日(2003.6.19)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成17年6月23日(2005.6.23)		7
審判番号	不服2008-24299 (P2008-24299/J1)	(74) 代理人	100077481
審判請求日	平成20年9月22日(2008.9.22)		弁理士 谷 義一
(31) 優先権主張番号	10/013, 073	(74) 代理人	100088915
(32) 優先日	平成13年12月10日(2001.12.10)		弁理士 阿部 和夫
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 復代理人	100133721
(31) 優先権主張番号	10/073, 745		弁理士 主代 静義
(32) 優先日	平成14年2月11日(2002.2.11)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		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アミドおよびその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

200%より大きい破断点伸びを有するポリトリメチレンエーテルエステルアミドであって、

前記ポリトリメチレンエーテルエステルアミドは、平均モル質量800～5,000を有するポリトリメチレンエーテルソフトセグメントに対してエステル結合によって結合された平均モル質量300～5,000を有するポリアミドハードセグメントを含み、

前記ポリトリメチレンエーテルエステルアミドは、エステル結合が形成されるような条件下で、カルボキシル末端ポリアミドまたはその二酸無水物、二酸塩化物またはジエステル酸相当物とポリトリメチレンエーテルグリコールとを反応させることによって調製され

る、
前記カルボキシル末端ポリアミドは、ラクタムとジカルボン酸との重縮合物、又はアミノ酸とジカルボン酸との重縮合物であって、

前記ラクタムはラウリルラクタムであり、前記アミノ酸は12-アミノドデカン酸であり、前記ジカルボン酸はアジピン酸である、

ことを特徴とするポリトリメチレンエーテルエステルアミド。

【請求項 2】

前記ソフトセグメントを形成するために使用されるポリエーテルグリコールの85～100重量%がポリトリメチレンエーテルグリコールであることを特徴とする、請求項1に記載のポリトリメチレンエーテルエステルアミド。

10

20

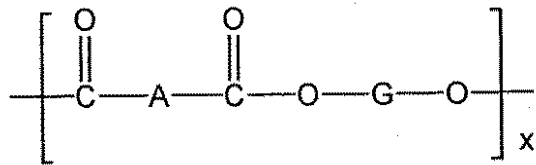
【請求項 3】

ポリアミドハードセグメント 10 重量% から 60 重量% と、ポリトリメチレンエーテルソフトセグメント 40 重量% から 90 重量% と、を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のポリトリメチレンエーテルエステルアミド。

【請求項 4】

以下の式 (I) :

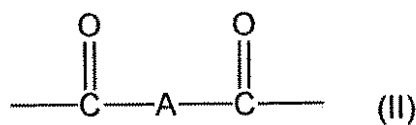
【化 1】



10

(式中、

【化 2】



は、カルボキシル末端基またはその酸相当物を含有するポリアミドセグメントを表し、

20

【化 3】



は、ポリエーテルセグメントであり、X の平均値は 5 ~ 60 までであり、かつポリエーテルセグメントの少なくとも 75 重量% がポリトリメチレンエーテル単位を含む) によって表される一般構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載のポリトリメチレンエーテルエステルアミド。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のポリトリメチレンエーテルエステルアミドを含有する造形物品。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、参照により本明細書中に組み込まれる、2001 年 12 月 10 日出願の米国特許出願第 10 / 013, 073 号および 2002 年 2 月 11 日出願の第 10 / 073, 745 号から優先権を請求するものである。

【0002】

(発明の背景)

(発明の分野)

40

本発明の分野は、ポリエーテルエステルアミドおよびそれらの使用である。

【0003】

(関連技術の説明)

熱可塑性エラストマー (TPE) は、他の 2 種類のポリマー、つまり加熱すると二次成形することが可能な熱可塑性樹脂、およびゴム状ポリマーであるエラストマーの特性を兼ね備えたポリマーの種類である。TPE の 1 つの形態は、そのポリマー特性が一般に、熱可塑性プラスチックの特性に類似しているいくつかのブロックと、その特性が一般に、エラストマーの特性に類似しているいくつかのブロックと、を通常含有するブロック共重合体である。その特性が熱可塑性プラスチックに類似しているそれらのブロックは、「ハード」セグメントと呼ばれる場合が多く、その特性がエラストマーに類似しているそれらのブ

50

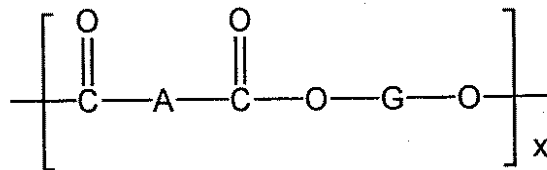
ロックは、「ソフト」セグメントと呼ばれることが多い。かかるＴＰＥにおいて、ハードセグメントは、従来の熱硬化性エラストマーにおいて化学架橋の代わりをし、ソフトセグメントは、ゴム状特性を提供すると考えられる。改善された熱可塑性エラストマー、特に高い強度、伸びおよび無荷重力、および低い引張残留歪などの向上したゴム状弾性を有するエラストマーが、繊維および他の形状の物品で使用するために求められている。

【０００４】

カルボキシル末端基を有する、ポリエーテルグリコールおよびポリアミドから製造されるポリエーテルエステルアミドブロック重合体は公知である。そのすべてが参照により本明細書中に組み込まれる、米国特許第４，２３０，８３８号、同第４，２５２，９２０号、同第４，３４９，６６１号、同第４，３３１，７８６号および同第６，３００，４６３号によって示されているように、これらのポリマーは、ポリエチレングリコール、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、それらからのコポリエーテル、およびＴＨＦと３－アルキルＴＨＦとのコポリマーを用いて製造されている。その一般構造は、以下の式（Ⅰ）：

【０００５】

【化７】

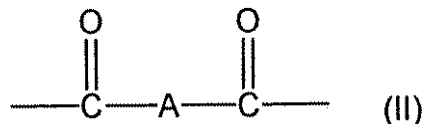


【０００６】

によって示すことが可能であり、
式中、

【０００７】

【化８】

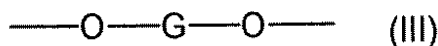


【０００８】

は、カルボキシル末端基またはその酸相当物（例えば、二酸無水物、二酸塩化物またはジエステル）を含有するポリアミドセグメントを表し、

【０００９】

【化９】



【００１０】

は、ポリエーテルセグメントである。

【００１１】

ポリ（エチレングリコール）を用いて製造されたポリエーテルエステルアミドは、相当な量の水分を吸収するという不利点を有する。上記の特許に記載のポリプロピレングリコールは、１，２－プロピレンオキシドから誘導されたポリエーテルグリコールを意味する。ポリプロピレングリコールを用いた重合は一般に、立体障害を受ける二級ヒドロキシル基が存在するために、ゆっくりと進行する。これらのポリマーが高温で維持される長時間の間によって、熱分解および変色が生じ得る。ポリテトラメチレンエーテルエステルアミドブロック重合体は、製造するのが容易であり、このため、ゴム状弾性を有する繊維を製造

10

20

30

40

50

するのに使用されている。テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）と３－メチルＴＨＦとのコポリマーから誘導されるポリエーテルエステルアミドエラストマーは比較的新規であり、優れた物理的性質、特に高い無荷重力および伸張後の弾性回復（低い引張残留歪）を有することが見出されている。

【００１２】

上記の特許のいずれにも、ポリトリメチレンエーテルグリコールからポリエーテルエステルアミドエラストマーを製造することは記述されていない。意外なことに、ポリトリメチレンエーテルエステルアミドは、ポリテトラメチレンエーテルエステルアミドブロック重合体およびテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）と３－メチルＴＨＦとのコポリマーポリエーテルエステルアミドエラストマーと比較して、向上したゴム状弾性を提供することが見出されている。特に伸びおよび引張残留歪の向上が注目に値する。

10

【００１３】

（発明の概要）

本発明は、ポリトリメチレンエーテルエステルアミドおよびその使用に関する。

【００１４】

ポリアミドセグメントは、好ましくは少なくとも約３００、さらに好ましくは少なくとも約４００の平均モル質量を有する。その平均モル質量は、好ましくは約５，０００まで、さらに好ましくは約４，０００まで、最も好ましくは約３，０００までである。

【００１５】

ポリトリメチレンエーテルセグメントは、少なくとも約８００、さらに好ましくは少なくとも約１，０００、さらに好ましくは少なくとも約１，５００の平均モル質量を有する。その平均モル質量は、好ましくは約５，０００まで、さらに好ましくは約４，０００まで、最も好ましくは約３，５００までである。

20

【００１６】

ポリトリメチレンエーテルエステルアミドは、１個から平均約６０個までのポリアルキレンエーテルエステルアミド繰り返し単位を含有することが好ましい。それは平均で、少なくとも約５個、さらに好ましくは少なくとも約６個のポリアルキレンエーテルエステルアミド繰り返し単位であることが好ましい。それは平均で、好ましくは約３０個まで、さらに好ましくは約２５個までのポリアルキレンエーテルエステルアミド繰り返し単位である。

30

【００１７】

ポリアルキレンエーテルエステルアミド繰り返し単位の少なくとも４０重量％は、ポリトリメチレンエーテル繰り返し単位である。ソフトセグメントを形成するのに使用されるポリエーテルグリコールの好ましくは少なくとも５０重量％、さらに好ましくは少なくとも約７５重量％、最も好ましくは約８５～１００重量％が、ポリトリメチレンエーテルグリコールである。

【００１８】

時にハードセグメントとも呼ばれるポリアミドセグメントの重量パーセントは、好ましくは少なくとも約１０％、最も好ましくは少なくとも約１５％であり、かつ好ましくは約６０％まで、さらに好ましくは約４０％まで、最も好ましくは約３０％までである。時にソフトセグメントとも呼ばれるポリトリメチレンエーテルセグメントの重量パーセントは、好ましくは約９０％まで、さらに好ましくは約８５％までであり、かつ好ましくは少なくとも約４０％、さらに好ましくは少なくとも約６０％、最も好ましくは少なくとも約７０％である。

40

【００１９】

ポリトリメチレンエーテルエステルアミドは、ポリトリメチレンエーテルソフトセグメントに対するエステル結合によって結合されたポリアミドハードセグメントを含有し、カルボキシル末端ポリアミドまたはその二酸無水物、二酸塩化物またはジエステル酸相当物およびポリエーテルグリコールを、エステル結合が形成するような条件下にて反応させることによって製造される。それは、カルボキシル末端ポリアミドと、ポリトリメチレンエ

50

ーテルグリコールを好ましくは少なくとも50重量%、さらに好ましくは少なくとも75重量%、最も好ましくは約85~100重量%含むポリエーテルグリコールとを反応させることによって製造される。

【0020】

好ましい一実施形態において、カルボキシル末端ポリアミドは、ラクタム、アミノ酸またはそれらの組み合わせとジカルボン酸との重縮合生成物である。そのカルボキシル末端ポリアミドは、 $C_4 \sim C_{14}$ ラクタムと $C_4 \sim C_{14}$ ジカルボン酸との重縮合生成物であることが好ましい。さらに好ましくは、カルボキシル末端ポリアミドは、ラウリルラクタム、カプロラクタム、ウンデカノラクタムおよびそれらの混合物からなる群より選択されるラクタムと、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、およびイソフタル酸ならびにそれらの混合物からなる群より選択されるジカルボン酸との重縮合生成物である。代替方法としては、カルボキシル末端ポリアミドは、アミノ酸とジカルボン酸との、好ましくは $C_4 \sim C_{14}$ アミノ酸と好ましくは $C_4 \sim C_{14}$ ジカルボン酸との重縮合生成物である。さらに好ましくは、カルボキシル末端ポリアミドは、11-アミノ-ウンデカン酸および12-アミノドデカン酸ならびにそれらの混合物からなる群より選択されるアミノ酸と、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、およびイソフタル酸ならびにそれらの混合物からなる群より選択されるジカルボン酸との重縮合生成物である。

10

【0021】

他の好ましい実施形態では、カルボキシル末端ポリアミドは、ジカルボン酸とジアミンとの縮合生成物である。カルボキシル末端ポリアミドは、 $C_4 \sim C_{14}$ アルキルジカルボン酸と $C_4 \sim C_{14}$ ジアミンとの縮合生成物であることが好ましい。さらに好ましくは、ポリアミドは、ナイロン6-6、ナイロン6-9、ナイロン6-10、ナイロン6-12およびナイロン9-6からなる群より選択される。

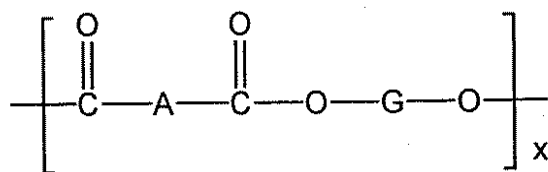
20

【0022】

好ましくは、ポリトリメチレンエーテルエステルアミドは、以下の式(I)：

【0023】

【化10】



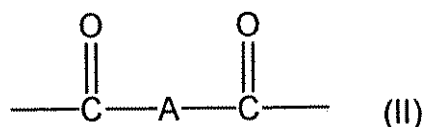
30

【0024】

によって表される一般構造を有し、
式中、

【0025】

【化11】



40

【0026】

は、カルボキシル末端基またはその酸相当物を含有するポリアミドセグメントを表し、

【0027】

【化12】



【 0 0 2 8 】

は、ポリエーテルセグメントであり、Xは、1から平均約60までであり、かつそのポリエーテルセグメントの少なくとも40重量%がポリトリメチレンエーテル単位を含む。(AおよびGは、ポリトリメチレンエーテルエステルアミドおよび出発材料の説明から確認されるセグメントの部分を示すのに用いられている。)

【 0 0 2 9 】

請求項1に記載のポリトリメチレンエーテルエステルアミドは、上記の式(I)(式中、(II)は、カルボキシル末端基またはその酸相当物を含有するポリアミドセグメントを表し、(III)は、ポリトリメチレンエーテルセグメントであり、Xは、1から平均約60までである)によって表される一般構造を有することが好ましい。

10

【 0 0 3 0 】

本発明は、ポリトリメチレンエーテルエステルアミドを含有する造形品にもまた関する。好ましい造形品には、繊維、布およびフィルムが含まれる。

【 0 0 3 1 】

(発明の詳細な説明)

本発明は、ポリトリメチレンエーテルエステルアミドおよびその使用に関する。

【 0 0 3 2 】

ポリトリメチレンエーテルエステルアミドは、ポリエーテルソフトセグメントまたはブロックにエステル結合によって結合されたポリアミドハードセグメントまたはブロックを含有するものとして考えることができる。したがって、それらは時として、ブロック重合体と呼ばれる。それらは、カルボキシル末端ポリアミド(またはその酸相当物)とポリエーテルグリコールを反応させることによって製造される。

20

【 0 0 3 3 】

本明細書において、ポリトリメチレンエーテルエステルアミド、カルボキシル末端ポリアミドまたはその酸相当物、ポリトリメチレンエーテルグリコール等に言及する場合、これらの要素の1種類または複数種を意味すると理解されたい。したがって、例えば、ソフトセグメントを形成するために使用される高分子量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する場合、1種類または複数種のポリトリメチレンエーテルグリコールを使用することができると理解されたい。

30

【 0 0 3 4 】

ポリトリメチレンエーテルエステルアミドの一般構造は、式(I)(式中、(II)は、カルボキシル末端ポリアミド(またはその酸相当物)セグメントを表し、(III)は、その少なくとも40重量%がポリトリメチレンエーテルグリコールからであるポリエーテルセグメントであり、本明細書においてポリトリメチレンエーテルセグメントと呼ばれる(それは、「ポリ(トリメチレンオキシド)セグメント」とも呼ぶことが可能である))に関して考えられる。

【 0 0 3 5 】

ポリアミドセグメントは、好ましくは少なくとも約300、さらに好ましくは少なくとも約400の平均モル質量を有する。その平均モル質量は、好ましくは約5,000まで、さらに好ましくは約4,000まで、最も好ましくは約3,000までである。

40

【 0 0 3 6 】

ポリトリメチレンエーテルセグメントは、好ましくは少なくとも約800、さらに好ましくは少なくとも約1,000、さらに好ましくは少なくとも約1,500の平均モル質量を有する。その平均モル質量は、好ましくは約5,000まで、さらに好ましくは約4,000まで、最も好ましくは約3,500までである。

【 0 0 3 7 】

ポリトリメチレンエーテルエステルアミドは、少なくとも1種類のポリエーテルエステル

50

アミド繰り返し単位を含有する。それは、ポリアルキレンエーテルエステルアミド繰り返し単位を平均で約 60 個まで含有することが好ましい。それは平均で、ポリアルキレンエーテルエステルアミド繰り返し単位を好ましくは少なくとも約 5 個、さらに好ましくは少なくとも約 6 個含有する。それは平均で、ポリアルキレンエーテルエステルアミド繰り返し単位を好ましくは約 30 個まで、さらに好ましくは約 25 個まで含有する。

【0038】

時にハードセグメントとも呼ばれるポリアミドセグメントの重量パーセントは、好ましくは少なくとも約 10 %、最も好ましくは少なくとも約 15 % であり、かつ好ましくは約 60 % まで、さらに好ましくは約 40 % まで、最も好ましくは約 30 % までである。時としてソフトセグメントとも呼ばれるポリトリメチレンエーテルセグメントの重量パーセントは、好ましくは約 90 % まで、さらに好ましくは約 85 % までであり、かつ好ましくは少なくとも約 40 %、さらに好ましくは少なくとも約 60 %、最も好ましくは少なくとも約 70 % である。

10

【0039】

本発明のポリトリメチレンエーテルエステルアミドを製造するのに有用な、カルボキシル末端ポリアミドまたは二酸無水物、二酸塩化物またはジエステルなどのその酸相当物はよく知られている。それらは、そのすべてが参照により本明細書中に組み込まれる米国特許第 4,230,838 号、同第 4,252,920 号、同第 4,331,786 号、同第 4,349,661 号および同第 6,300,463 号など、他のポリアルキレンエステルアミドの製造に関する多くの特許および出版物に記述されている。

20

【0040】

好ましいポリアミドは、ジカルボン酸鎖末端を有するポリアミドであり、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第 4,331,786 号に記述されているような、ラクタム、アミノ酸またはジアミンと二酸との重縮合を含む方法など、かかるポリアミドを製造するのに通常使用される方法によって得られる直鎖脂肪族ポリアミドが最も好ましい。

【0041】

好ましいポリエーテルエステルアミドは、そのカルボキシル末端ポリアミドポリアミドが、ラクタムまたはアミノ酸とジカルボン酸との重縮合から誘導されるポリエーテルエステルアミドである。ジカルボン酸は、連鎖制限剤として機能し、ラクタムまたはアミノ酸とジカルボン酸との正確な比は、ポリアミドハードセグメントの所望の最終モル質量が達成されるように選択される。好ましいラクタムは、ラウリルラクタム、カプロラクタムおよびウンデカノラクタムなど、炭素原子 4 ~ 14 個を含有する。ラウリルラクタムが最も好ましい。好ましいアミノ酸は、炭素原子 4 ~ 14 個を含有し、11 - アミノ - ウンデカン酸および 12 - アミノドデカン酸を含む。そのジカルボン酸は、直鎖脂肪族、脂環式、または芳香族のいずれかであることが可能である。好ましいジカルボン酸は、炭素原子 4 ~ 14 個を含有する。その例には、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、およびイソフタル酸が含まれる。直鎖脂肪族ジカルボン酸、特にアジピン酸およびドデカン二酸が最も好ましい。

30

【0042】

ポリアミドは、ジカルボン酸とジアミンとの縮合生成物であることも可能である。この場合には、過剰なジカルボン酸を使用して、カルボキシル末端の存在を確実なものとする。二酸とジアミンとの正確な比は、ポリアミドハードセグメントの所望の最終モル質量が達成されるように選択される。直鎖脂肪族または脂環式二酸を使用することができる。好ましいジカルボン酸は、炭素原子 4 ~ 14 個を含有し、炭素原子 4 ~ 14 個を含有する直鎖脂肪族ジカルボン酸が最も好ましい。その例には、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸およびドデカン二酸が含まれる。ドデカン二酸がもっとも好ましい。炭素原子 4 ~ 14 個を含有する直鎖脂肪族ジアミンが好ましい。ヘキサメチレンジアミンが最も好ましい。上記の二酸およびジアミンから誘導されるポリアミドの例には、それぞれ、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,12 - ドデカン二酸との縮合生成物、およびノナメチレンジアミンとアジピ

40

50

ン酸との縮合生成物である、ナイロン 6 - 6、ナイロン 6 - 9、ナイロン 6 - 10、ナイロン 6 - 12 およびナイロン 9 - 6 が含まれる。

【0043】

ポリトリメチレンエーテルエステルアミドのソフトセグメントは、ポリトリメチレンエーテルグリコール (PO3G) から製造される。本発明に有用な PO3G は、それらのすべてが参照により本明細書中に組み込まれる米国特許出願公開番号：2002/0007043 A1 および 2002/0010374 A1、およびそれらの PCT に対応する WO01/44348 および WO01/44150 に記述されている。

【0044】

PO3G は、当技術分野で公知のいずれかの方法によって製造することができる。1, 3 - プロパンジオールの脱水化反応によって、またはオキセタンの開環重合によって製造することができる。そのプロセスは、ポリエーテルグリコールが最終ポリマー生成物に対する指定を満たしている限り、無関係である。PO3G を製造する方法は、それらのすべてが参照により本明細書中に組み込まれる米国特許出願公開番号：2002/0007043 A1 および 2002/0010374 A1、ならびにそれらの PCT に対応する WO01/44348 および WO01/44150 に記述されている。

【0045】

ソフトセグメントの 60 重量%までが、PO3G 以外に高分子量エーテルグリコールを含有することが可能である。好ましいのは、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、およびテトラヒドロフランと 3 - アルキルテトラヒドロフランとのコポリマー (THF/3MeTHF) からなる群より選択されるエーテルグリコールである。その他の高分子量エーテルグリコールは、それらを含むポリトリメチレンエーテルセグメントが、少なくとも約 800、さらに好ましくは少なくとも約 1,000、さらに好ましくは少なくとも約 1,500 の平均モル質量を有するような平均モル質量を有する。ソフトセグメントを形成するのに使用されるポリエーテルグリコールの好ましくは少なくとも約 50 重量%、さらに好ましくは少なくとも約 75 重量%、最も好ましくは約 85 ~ 100 重量%が、PO3G である。

【0046】

少量の他の繰返し単位もまた、ポリトリメチレンエーテルエステルアミド中に存在してもよい。たとえば、これらの分岐剤が得られたポリマーの流動学的性質を変化させる可能性があるとしても、これらの他の繰返し単位の中でも、トリアミン、トリヒドロキシ化合物、もしくはトリカルボン酸などの三官能性以上の化合物である分岐剤が挙げられる。三官能性化合物が、分岐剤として好ましい。有用な分岐剤の例には、トリメシン酸およびトリス (2 - アミノエチル) アミンが含まれる。

【0047】

ポリトリメチレンエーテルエステルアミドは、公知の方法によって製造することが可能であり、例えば、それらすべてが参照により本明細書中に組み込まれる米国特許第 4,230,838 号、同第 4,331,786 号、同第 4,252,920 号、同第 4,208,493 号、同第 5,444,120 号および同第 6,300,463 号、ならびに S. Fakirov 等, Makromol. Chem., vol. 193, p. 2391 ~ 2404 (1992) を参照のこと。それらは、減圧および温度 200 ~ 280 で、触媒存在下に、カルボキシル末端ポリアミドをポリアルキレングリコールと反応させることによって製造することが好ましい。圧力は通常、範囲約 0.01 ~ 約 18 mmHg (1.3 ~ 2400 Pa)、好ましくは範囲約 0.05 ~ 約 4 mmHg (6.7 ~ 533 Pa)、最も好ましくは範囲約 0.05 ~ 約 2 mmHg (6.7 ~ 267 Pa) である。適切な触媒の例には、ブチルスズ酸などのスズ触媒、テトラアルキルオルトチタネートなどのチタン触媒 (例えば、テトラブチルチタネートまたはテトライソプロピルチタネート)、またはテトラブチルジルコネートなどのジルコネート触媒が含まれる。テトラブチルジルコネートが好ましい。

10

20

30

40

50

【0048】

ポリトリメチレンエーテルエステルアミドは、熱可塑性エラストマーが使用される場合には常に有用である。それらは特に、自動車および電機用途の成形用樹脂（ガラス繊維強化および他の繊維強化成形用樹脂を含む）など、繊維、布、フィルムおよび他の造形品の製造に有用である。

【0049】

その繊維は弾力があり、優れた強度および伸びおよび伸長回復性、特に改善された無荷重力を含む、優れた物理的性質を有する。通常、それらは、特に高い伸び、例えば200%以上から回復した場合に、他のポリエーテルグリコールをベースとする同様なポリマーよりも、伸長後にかなり高い伸びおよびかなり優れた弾性回復（低い引張残留歪）を有する。これらのポリマーはまた、高レベルの強度を保持しながら、高レベルの伸びを示す。これは、下着および水着などの布中の弾性繊維として使用される場合に特に重要である。

10

【0050】

その繊維には、1成分繊維および多成分系繊維（少なくとも1種類の成分としてポリエーテルエステルアミドを含有する）、例えば2成分繊維および複合繊維（例えば、参照により本明細書中に組み込まれるWO02/27082およびWO02/27083に記載されている）が含まれ、かつ連続フィラメントまたはステーブルファイバーであることが可能である。その繊維は、織物、メリヤス生地および不織布を製造するのに使用される。メルトブロー、スパンボンデッド、およびカードおよびボンド不織布などに使用される、熱接着（熱風接着およびポイント接着）、エアー交絡等を含む従来の技術を用いて、不織布

20

【0051】

繊維および布は、それらすべてが参照により本明細書中に組み込まれるH. Mark等, Ed., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 6, John Wiley & Sons, New York, 1986, p733~755およびp802~839、米国特許第4,331,786号、同第5,489,667号および同第6,300,463号に記述されているような標準方法によって、あるいは他の公知の方法によって、製造することが可能である。

【0052】

その繊維は、好ましくは少なくとも約10デニール（11デシテックス）であり、かつ好ましくは約2,000デニール（2,200デシテックス）まで、さらに好ましくは約1,200デニール（1,320デシテックス）まで、最も好ましくは約120デニール（132デシテックス）までである。

30

【0053】

紡糸速度は、少なくとも約200メートル/分（m/分）、さらに好ましくは少なくとも約400m/分、またさらに好ましくは少なくとも約500m/分であり、かつ約2,000m/分または約3,000m/分まで、またはそれ以上であることが可能である。

【0054】

ほとんどの場合には、繊維を延伸しないことが好ましい。しかしながら、繊維は延伸することが可能であり、延伸する場合には、延伸倍率は、好ましくは約1.5倍～約6倍の範囲、さらに好ましくは少なくとも約1.5倍、さらに好ましくは約4倍までである。単一段階の延伸が、好ましい延伸技術である。

40

【0055】

紡糸またはその後の加工で、仕上げ剤を塗布することが可能であり、仕上げ剤には、シリコン油、鉱油、およびポリエーテルエステルアミドエラストマーに使用される他の紡糸仕上げ剤等が含まれる。

【0056】

公知の技術によって、従来の添加剤を、ポリトリメチレンエーテルエステルアミド、ポリトリメチレンエーテルグリコール、ポリアミドまたは繊維中に組み込むことができる。そ

50

の添加剤には、艶消剤（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、熱安定剤等）、充填剤、難燃剤、顔料、抗菌剤、帯電防止剤、光学的増白剤、増量材、加工助剤、粘度向上剤、および他の機能性添加剤が含まれる。

【0057】

（実施例）

本発明を以下の実施例で説明するが、それは制限することを意図するものではない。そこで、すべてのパーセンテージ、部等は、別段の指定がない限り、重量によるものである。

【0058】

（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 ）を、NMR分光法を用いた、または滴定によるヒドロキシル末端基の分析によって決定した。ASTM E222法に従ってヒドロキシル数を決定し、何かが本発明の範囲内であるかどうかを分析するのに用いるべき方法である。

【0059】

（ポリマー溶融温度および融解エンタルピー）

ポリマー溶融温度 T_m を、DuPontモデル910示差走査熱量計で測定した。それは、加熱速度10 /分を用いて、第2加熱サイクルで観察された等方性溶融への転移の吸熱の最も低いポイントでの温度として定義される。 $H(J/g)$ は、ハードセグメント領域の融解エンタルピーである。

【0060】

（ハードセグメントの重量パーセントの計算）

ハードセグメントの重量%、 $HS\%$ を、以下の式：

$$HS\% = \frac{100 (w_{HS}) ((M_{HS}-34)/M_{HS})}{(w_{HS}) ((M_{HS}-34)/M_{HS}) + (w_{SS}) ((M_{SS}-2)/M_{SS})}$$

（式中、 w_{HS} は、グラムで示されるハードセグメントの初期重量であり、

M_{HS} は、原子質量単位（「amu」）でのハードセグメントのモル重量（g/モル）であり、

w_{SS} は、グラムで示されるソフトセグメントの初期重量であり、

M_{SS} は、原子質量単位でのソフトセグメントのモル重量である）に従って計算した。

【0061】

（固有粘度）

固有粘度IVの測定は、ASTM法2857-70に従って行った。IVは dl/g で示す。ポリマー試料を秤量前に70で3時間乾燥させた。m-クレゾール中の0.5%溶液を用いて、試料を30で試験した。効率、正確さ、および精度を高めるために、AutoVisc（登録商標）Automatic Measuring System（Design Scientific社（米国、ジョージア州ゲーンズビル）、現在、AutoVisc（登録商標）Iという製品名でCannon Instruments社（米国、ペンシルヴェニア州ステートカレッジ）によって製造されている）自動粘度測定システムを使用した。高密度の赤外線繊維光学検出システムを人の作業者の代わりに用い、一定温度を提供するのに通常使用される油浴または水浴の代わりに空気浴を用いた。AutoViscは、ASTM D-445、「透明および不透明液体の動粘性率の標準試験法」の精度規格を上回る。

【0062】

（繊維紡糸手順）

溶融紡糸を実施するために、内径2.2cm（7/8インチ）および長さ12.7cm（5インチ）の円柱形セルを用いた。そのセルは、試料の上に差し込まれる油圧運転式ラムを備える。そのラムは、セルの内側にぴったりと適合するように設計された交換可能なTeflon（登録商標）チップを有する。セルの下方4分の1を取り囲む環状電気加熱器をセルの温度を調節するのに使用した。セル加熱器の内側の熱伝対によって、セルの温度

10

20

30

40

50

を記録した。紡糸口金をセルの底部に取り付け、その紡糸口金の内部は、セルキャビティの底部に連結される直径1.27 cm (0.5インチ) および長さ0.64 cm (0.25インチ) の円柱形通路を含む。紡糸口金のキャビティは、底部 (つまり、出口から最も近い) から始まって以下の順番で挿入される以下のメッシュ: 50、50、325、50、200、50、100、50のステンレス鋼フィルターを含む。圧縮性環状アルミニウムシールをフィルターの「スタック」の上に取り付けた。以下で、フィルターは、長さ約2.5 cm (1インチ) および内径0.16 cm (1/16インチ) の円柱形通路であり、その下部は長さ0.069 cm (0.027インチ) および内径0.023 cm (0.009インチ) の出口オリフィスと接触するように (垂直面から角度60度で) 先細りになっている。口金温度は、別々の環状加熱器によって調節した。口金を出てきた後、速度 a rpmで運転される2つの供給ロールの周りに繊維を数回巻きつけ、速度 b rpmで運転される2つの延伸ロールの周りに数回巻きつけた。その後、速度 c rpmで回転して、それらは直径6インチのボビン上に収集される。 b/a の比は、「延伸倍率」と呼ばれる。以下の例を、延伸倍率4倍を用いて製造した。

【0063】

(繊維強度および伸び)

グラム/デニール (gpd) で示される破断強度 T 、および破断点伸び E (%) を、アクリル接触面を有する2712 (002) シリーズの空気圧作用グリップ (Pneumatic Action Grips) を備えたInstron (登録商標) 試験器で測定した。その試験を3回繰り返し行い、次いで、その結果の平均を報告する。

【0064】

(繊維の無荷重力および残留歪 (%))

「無荷重力」を dN / テックス_{eff} で測定した。1つのフィラメント、ゲージ長2インチ (2.5 cm) を各測定で使用した。ゼロ ~ 100% および / またはゼロ ~ 200% の伸長サイクルおよび / またはゼロ ~ 300% の伸長サイクルを用いて、個々の測定を行った。1000% / 分の一定伸長率で試料を5回循環させ、次いで、5回目の伸長後30秒間、伸長100%、200% または300% で保持した後に、無荷重力 (つまり、特定の伸びでの応力) を測定した。この最後の伸長から荷重を除き、応力または無荷重力を様々な伸びで測定した。本明細書では、無荷重力を、一般形「 $UP_{x/y}$ 」(式中、 x は、繊維が5回循環された伸び (%) であり、 y は、応力、または無荷重力が測定された伸び (%) である) を用いて示す。

【0065】

残留歪 (%) をチャート紙に記録された応力 / 歪曲線から測定した。

【0066】

(実施例1)

ハードセグメントを標準三口フラスコ中で調製した。1つの接合部に、取り外しアームを装着し、揮発反応の副生成物を冷却トラップに導いて、凝縮した。次に、その冷却トラップを、アルゴンもしくは窒素などの不活性ガスを送出すること、または真空を提供することが可能なマニホールドに連結した。ステンレス鋼パドル攪拌器を備え、かつ歯数比1:1を有するCole-Palmer Servodyne (登録商標) Controller 4445-30トルク計と接続された機械攪拌機を用いて、その反応を攪拌した。

【0067】

その三口フラスコに、アジピン酸20.0 g (136 mmol) およびラウリルラクタム91.8 g (465 mmol) を装入した。真空排気を繰り返し (3回)、窒素を再充填することによって、窒素雰囲気を導入した。反応を220 °C で1時間、続いて245 °C で2時間加熱した。窒素雰囲気下にて、その反応を室温まで冷却した。

【0068】

窒素雰囲気下にて室温に冷却した後、反応生成物を無色の固体として単離した。秤量し、かつその後のエラストマー製造例で使用するために、その物質を小さな断片に容易に分解

10

20

30

40

50

することができた。ポリアミドハードセグメントの単離収率は、94%であった。

【0069】

参照により本明細書中に組み込まれる係属中の米国特許出願公開第2002/7043号(WO01/44348に対応する)の実施例4に記載の手順を用いて、数平均分子量2360を有するPO3Gを製造した。

【0070】

ポリエーテルエステル-アミドエラストマーを調製するために、上記のハードセグメント15.0g(18.4mmol)、2360MnのPO3G43.1g(18.3mmol)、Ethanox(登録商標)330酸化防止剤0.40g、およびブチルスズ酸触媒0.117g(0.2重量%)を、樹脂反応釜に装入した。フラスコを排気し、N₂ガスで3回再充填して、不活性雰囲気を作り出した。N₂下にて、210で1時間、次いで235で1時間、反応を加熱した。その時点で、真空を導入し、圧力を90分にわたり気圧から0.01~0.1mmHg(1.3~13Pa)に下げた。トルク計によって、90rpmで90直流ミリボルトが読み取れるまで、真空下にて245で反応を続けた。フラスコをN₂で再充填し、まだ熱い間にポリマーを取り出した。単離収率は88%であった。材料を表1に示す。特性は、表2に示す。

【0071】

(実施例2)

実施例1を繰り返し、UP200/100および残留歪200(%)が測定された。

【0072】

(比較例A)

実施例1に従って、ハードセグメントを調製した。アミノ酸と二酸とのモル比3.8:1で、11-アミノウンデカン酸およびアジピン酸を三口フラスコに装入した。真空排気および窒素の再充填を繰り返す(3回)ことによって、窒素雰囲気を導入した。反応を245~250で3時間加熱し、窒素雰囲気下にて、室温まで冷却した。代替方法としては、突沸を避けるために、最初の1時間、反応を210で実施し、続いて240~250で2時間実施する。

【0073】

窒素雰囲気下にて室温まで冷却した後、ハードセグメントを無色の固体として単離した。秤量し、かつその後のエラストマー製造例で使用するために、その物質を小さな断片に容易に分解することができた。ポリアミドハードセグメントの単離収率は、89%であった。T_mの始まりは135であり、Hは62.2J/gであった。

【0074】

ポリエーテル-エステル-アミドエラストマーを調製するために、そのプロセスはまた、実施例1と同様であった。11-アミノウンデカン酸およびアジピン酸から生成されたハードセグメント30g(33.5mmol)、Mn=2276g/molを有する、テトラヒドロフランと3-メチルテトラヒドロフランとのコポリエーテルソフトセグメント(THF/3MeTHF)77.2g(33.9mmol)、メチル側基を含有する繰り返し単位14%、Ethanox(登録商標)330酸化防止剤0.40g、およびブチルスズ酸触媒0.215g(0.2重量%)を、樹脂反応釜に装入した。フラスコを排気し、N₂ガスで3回再充填して、不活性雰囲気を作り出した。N₂下にて、210で1時間、次いで235で90分、反応を加熱した。その時点で、真空を導入し、圧力を90分間にわたり気圧から0.01~0.08mmHg(1.3~10.6Pa)に下げた。トルク計によって、90rpmで90直流ミリボルトが読み取れるまで、真空下にて235~240で反応を続けた。フラスコをN₂で再充填し、まだ熱い間にポリマーを取り出した。単離収率は86%であった。材料を表1に示す。特性は、表2に示す。

【0075】

(比較例B)

比較例Aに記述するように、ハードセグメントを調製した。ポリ(テトラメチレンエーテル)グリコール(PTMEG)をソフトセグメントとして用いて、比較例Aに記述するよ

うに、ポリエーテルエステル - アミドエラストマーを製造した。

【 0 0 7 6 】

【 表 1 】

表 1

実施例 番号	ハードセグメント		ソフトセグメント			HS %
	ラクタム/アミノ酸	二酸	ポリエーテル	分子量	メチル %	
1	ラウリルラクタム	アジピン酸	ポリトリメチレンエーテル グリコール	2360	0	25.0
2	ラウリルラクタム	アジピン酸	ポリトリメチレンエーテル グリコール	2360	0	25.0
A	11-アミノ-ウンデカン酸	アジピン酸	THF/3MeTHF コポリエーテル	2276	14	27.2
B	11-アミノ-ウンデカン酸	アジピン酸	ポリテトラメチレン エーテルグリコール	2000	0	29.8

10

【 0 0 7 7 】

【 表 2 】

表 2

実施例	IV Dl/g	ハード セグメントの Tm (°C, 始まり)	ハード セグメント の ΔH (J/g)	T gpd	E (%)	強度 (gpd)	UP 100 50	残留歪 100 (%)	UP 200 100	残留歪 200 (%)	UP 300 200	残留歪 300 (%)
1	1.68	109.2	11.6	1.02	460	1.77	-	-	-	-	108	38
2	1.68	109.2	11.6	0.87	541	1.70	-	-	47.7	14.4	99	37
A	1.55	132.5	8.9	0.79	325	1.23	52.4	7.0	46.1	30.0	-	-
B	1.55	121.1	16.4	1.88	212	1.85	44.4	23.7	4.8	111.0	-	-

20

【 0 0 7 8 】

本発明の繊維は、高い強度を有すると同時に、比較例のエラストマーよりも高い伸びを有した。さらに、それらは、高い無荷重力および低い残留歪を含む、優れた伸長回復性を有した。

30

【 0 0 7 9 】

本発明の特定の実施形態を上述の説明において述べているが、本発明の範囲または本質的な属性から逸脱することなく、非常に多くの修正形態、置換および再編成を行うことができることは、当業者であれば理解されよう。本発明の範囲を示す場合には、上述の明細書よりもむしろ、添付の特許請求の範囲を参照すべきである。

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

1. ポリトリメチレンエーテルエステルアミド。
2. 平均モル質量 3 0 0 ~ 5 , 0 0 0 を有するポリアミドハードセグメントと、平均モル質量 8 0 0 ~ 5 , 0 0 0 を有するポリトリメチレンエーテルソフトセグメントと、を含むことを特徴とする 1 . に記載のポリトリメチレンエーテルエステルアミド。
3. 平均モル質量 4 0 0 ~ 3 , 0 0 0 を有するポリアミドハードセグメントと、平均モル質量 1 , 5 0 0 ~ 3 , 5 0 0 を有するポリトリメチレンエーテルソフトセグメントと、を含むことを特徴とする 1 . に記載のポリトリメチレンエーテルエステルアミド。
4. 1 個 ~ 平均約 6 0 個までのポリアルキレンエーテルエステルアミド繰り返し単位を含むことを特徴とする 1 . ~ 3 . のいずれか一項に記載のポリトリメチレンエーテルエステルアミド。
5. 平均約 5 個 ~ 約 3 0 個のポリアルキレンエーテルエステルアミド繰り返し単位を含むことを特徴とする 4 . に記載のポリトリメチレンエーテルエステルアミド。
6. 前記ポリアルキレンエーテルエステルアミド繰り返し単位の少なくとも 5 0 重量 %

40

50

が、ポリトリメチレンエーテルエステルアミド繰り返し単位であることを特徴とする 1 . ~ 5 . のいずれか一項に記載のポリトリメチレンエーテルエステルアミド。

7 . ポリアミドハードセグメント約 10 重量%から約 60 重量%と、ポリトリメチレンエーテルソフトセグメント約 40 重量%から約 90 重量%と、を含有することを特徴とする 1 . ~ 5 . のいずれか一項に記載のポリトリメチレンエーテルエステルアミド。

8 . ポリアミドハードセグメント約 15 重量%から約 30 重量%と、ポリトリメチレンエーテルソフトセグメント約 70 重量%から約 85 重量%と、を含有することを特徴とする 7 . に記載のポリトリメチレンエーテルエステルアミド。

9 . エステル結合が形成するような条件下にてカルボキシル末端ポリアミドまたはその二酸無水物、二酸塩化物またはジエステル酸相当物と、ポリエーテルグリコールとを反応させることによって調製されるポリトリメチレンエーテルソフトセグメントにエステル結合によって結合された、ポリアミドハードセグメントを含むことを特徴とする 1 . ~ 8 . のいずれか一項に記載のポリトリメチレンエーテルエステルアミド。

10

10 . エステル結合が形成するような条件下にてカルボキシル末端ポリアミドと、ポリトリメチレンエーテルグリコールとを反応させることによって調製されるポリトリメチレンエーテルソフトセグメントにエステル結合によって結合された、ポリアミドハードセグメントを含むことを特徴とする 1 . ~ 8 . のいずれか一項に記載のポリトリメチレンエーテルエステルアミド。

11 . 前記カルボキシル末端ポリアミドが、 $C_4 \sim C_{14}$ ラクタムと $C_4 \sim C_{14}$ ジカルボン酸との重縮合生成物であることを特徴とする 10 . に記載のポリトリメチレンエーテルエステルアミド。

20

12 . 前記カルボキシル末端ポリアミドが、ラウリルラクタム、カプロラクタムおよびウンデカノラクタムならびにそれらの混合物からなる群より選択されるラクタムと、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、およびイソフタル酸ならびにそれらの混合物からなる群より選択されるジカルボン酸との重縮合生成物であることを特徴とする 10 . に記載のポリトリメチレンエーテルエステルアミド。

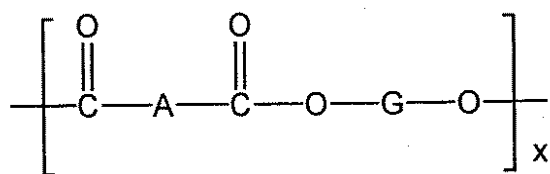
13 . 前記カルボキシル末端ポリアミドが、11 - アミノ - ウンデカン酸および 12 - アミノドデカン酸ならびにそれらの混合物からなる群より選択されるアミノ酸と、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、テレフタル酸およびイソフタル酸ならびにそれらの混合物からなる群より選択されるジカルボン酸との重縮合生成物であることを特徴とする 10 . に記載のポリトリメチレンエーテルエステルアミド。

30

14 . 前記カルボキシル末端ポリアミドが、 $C_4 \sim C_{14}$ アルキルジカルボン酸と $C_4 \sim C_{14}$ ジアミンとの縮合生成物であることを特徴とする 10 . に記載のポリトリメチレンエーテルエステルアミド。

15 . 以下の式 (I) :

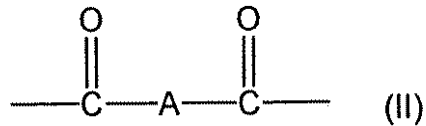
【化 1】



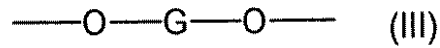
40

(式中、

【化 2】



は、カルボキシル末端基またはその酸相当物を含有するポリアミドセグメントを表し、
【化 3】

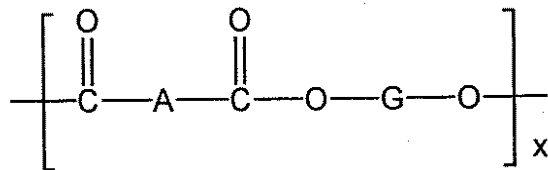


10

は、ポリエーテルセグメントであり、X は 1 ~ 平均約 60 までであり、かつポリエーテルセグメントの少なくとも 40 重量%がポリトリメチレンエーテル単位を含む) によって表される一般構造を有することを特徴とする 1. に記載のポリトリメチレンエーテルエステルアミド。

16. 以下の式 (I) :

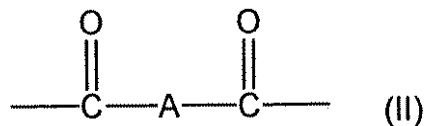
【化 4】



20

(式中、

【化 5】



は、カルボキシル末端基またはその酸相当物を含有するポリアミドセグメントを表し、
【化 6】

30



は、ポリトリメチレンエーテルセグメントであり、X は 1 ~ 平均約 60 までである) によって表される一般構造を有することを特徴とする 1. に記載のポリトリメチレンエーテルエステルアミド。

17. 1. ~ 16. のいずれか一項に記載のポリトリメチレンエーテルエステルアミドを含有する造形物品。

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 1 9 3 8 2 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 4 5 0

合議体

審判長 松浦 新司

審判官 吉 澤 英一

審判官 小野寺 務

(56)参考文献 特開平 2 - 2 4 8 4 2 6 (J P , A)

特開昭 5 0 - 1 5 9 5 8 6 (J P , A)

特表 2 0 0 4 - 5 0 2 8 1 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08G69/00-69/50