



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 15 313 T2** 2008.04.17

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 539 851 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 63/02** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 15 313.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/24854**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 785 041.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/015174**

(86) PCT-Anmeldetag: **06.08.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **19.02.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.06.2005**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **01.08.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.04.2008**

(30) Unionspriorität:
215623 09.08.2002 US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(73) Patentinhaber:
**E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:
NG, Howard C., Kingston, Ontario K7P 2B4, CA

(54) Bezeichnung: **POLYTRIMETHYLENETHERESTER**

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 eingelegt, 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**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Polytrimethylenetherester und deren Herstellung, sowie Verwendung.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Polytrimethylenetherglykol ("PO3G") und dessen Verwendung in thermoplastischen Elastomeren, sowie in anderen Anwendungen, sind in einer Reihe von Patentschriften und Patentanmeldungen beschrieben worden. PO3G lässt sich durch Dehydratation von 1,3-Propandiol oder durch Ringöffnungspolymerisation von Oxetan herstellen. PO3G kann auch aus 1,3-Propandiol und vorzugsweise entsprechend der Beschreibung in der US-Patentanmeldung 2002/7043 A1 und 2002/10374 A1 hergestellt werden, die hiermit beide als Fundstellen einbezogen sind.

[0003] Polyetherester-Elastomer, das Polytrimethylenetherester als Weichsegment aufweist und Tetramethylen- und Trimethylenester als Hartsegmente, wurde in den US-P-6562457 und 6599625 beschrieben, die hiermit beide als Fundstellen einbezogen sind. Polytrimethylenetheresteramide wurden in der US-P-6590065 beschrieben, die hiermit als Fundstelle einbezogen ist. Polyurethane und Polyurethanharnstoffe wurden beschrieben in der PCT/US02/34106, die hiermit als Fundstellen einbezogen sind.

[0004] Ohne durch irgendeine Theorie gebunden sein zu wollen, wird davon ausgegangen, dass aufgrund der Inkompatibilität der Hartsegmente und Weichsegmente eine Phasentrennung auftritt. Die zwei Phasen bauen die elastomere Matrix auf. Die Hartsegmente bilden Mikrodomänen von Kristalliten, während die Weichsegmente und ein Anteil der kristallisierbaren harten Komponente, die die kristalline Ordnung nicht erreicht haben, die amorphe Phase bilden. Dem Fachmann auf dem Gebiet ist bekannt, dass die elastischen Eigenschaften umso besser sind, je besser die Unterscheidung zwischen der kristallinen Mikrodomäne und den amorphen Phasen ist. Phasentrennung und Bildung einer Mikrodomäne in Blockpolymeren beeinflussen direkt das thermische Verhalten, die dynamischen mechanischen Eigenschaften, die mechanischen und rheologischen Eigenschaften, sowie die Permeabilität und das Transportphänomen des elastomeren Systems. Es gilt die Lehre, dass die Morphologie des elastomeren Systems und dessen Eigenschaften stark von den Kristallisationsbedingungen sowohl der Hartsegmente als auch der Weichsegmente abhängen. Der Block, der zuerst kristallisiert, hat eine Neigung, die gesamte Struktur "einzufrieren" und auf diese Weise die Kristallisation des anderen Blockes herbeizuführen. Um daher eine klare Zweiphasenmorphologie zu erzeugen, ist es um so besser, je amorpher die Beschaffenheit des Weichsegmentes ist, da es eine längere Zeit benötigen wird und schwieriger ist zu kristallisieren (entweder von sich selbst oder induziert durch Reste von Hartsegmenten in der Phase der Weichsegmente).

[0005] In den US-P-6562457 und 6599625 wurde gelehrt, dass ein langsamer kristallisierendes Polytrimethylenetherglykol-Weichsegment in dem Blockpolymer-Elastomer bessere elastische Eigenschaften (zum Beispiel lastfreie Kraft, Spannungsabbau, Formänderungsrest) im Vergleich zu dem des Polytetramethylenetherglykol-Weichsegmentes vermittelt. Damit muss das Weichsegment so amorph wie möglich sein, was anhand der Kristallisationsgeschwindigkeit gemessen wird. Obgleich das Polytrimethylenetherglykol von sich aus ein hervorragendes Weichsegment bietet, werden stärker amorphe und langsamer kristallisierende Weichsegmente angestrebt. Stärker amorphe Weichsegmente würden zu einer besseren Zweiphasenmorphologie führen und weitere Verbesserungen in den fertigen thermoplastischen Elastomeren ergeben.

[0006] Es gibt einen fortbestehenden Bedarf nach verbessertem Polytrimethylenetherglykol und thermoplastischen Elastomeren, die daraus erzeugt werden. Die vorliegende Erfindung gewährt einen neuartigen Random-Polytrimethylenetherester und neuartige thermoplastische Elastomere mit vorteilhaften Eigenschaften.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0007] Die Erfindung richtet sich auf einen Random-Polytrimethylenetherester, der durch Polykondensation von 1,3-Propandiol als Reaktanten und etwa 10% bis 0,1 Mol% aliphatischer oder aromatischer Disäure oder Diester hergestellt wird.

[0008] Die Erfindung richtet sich ebenfalls auf einen Random-Polytrimethylenetherester durch Polykondensation von etwa 90% bis etwa 99,9 Mol% 1,3-Propandiol als Reaktant, berechnet auf Basis der Menge von

1,3-Propandiol und 1,3-Propandiol-Einheiten und etwa 10% bis etwa 0,1 Mol% aliphatischer oder aromatischer Disäure oder Diester.

[0009] In einer anderen Ausführungsform richtet sich die Erfindung auf einen Random-Polytrimethylenetherester mit Hilfe der Polykondensation von etwa 80% bis etwa 99,1 Mol% 1,3-Propandiol als Reaktant, berechnet auf Basis der Menge von 1,3-Propandiol und 1,3-Propandiol-Einheiten, etwa 10% bis etwa 0,1 Mol% aliphatische oder aromatische Disäure und Diester und bis zu etwa 10 Mol% Diol als ein anderer Reaktant als der 1,3-Propandiol-Reaktant, berechnet auf Basis der Menge von Diol und Diol-Einheiten.

[0010] In einer weiteren Ausführungsform richtet sich die Erfindung auf einen Random-Polytrimethylenetherester mit Hilfe der Polykondensation von 1,3-Propandiol als Reaktant und etwa 10% bis etwa 0,1 Mol% aliphatische oder aromatische Disäure.

[0011] Der Random-Polytrimethylenetherester wird bevorzugt hergestellt aus etwa 90% bis etwa 99,9 Mol% des 1,3-Propandiol-Reaktanten und etwa 10% bis etwa 0,1 Mol% aliphatischer oder aromatischer Disäure. In einer anderen Ausführungsform erfolgt die Herstellung vorzugsweise aus etwa 80% bis etwa 99,9 Mol% des 1,3-Propandiol-Reaktant, den etwa 10% bis etwa 0,1 Mol% aliphatischer oder aromatischer Disäure und bis zu etwa 10 Mol% eines anderen Diol-Reaktanten als den 1,3-Propandiol-Reaktanten.

[0012] Vorzugsweise wird der 1,3-Propandiol-Reaktant ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 1,3-Propandiol und Oligomeren und Präpolymeren von 1,3-Propandiol mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 9 sowie aus Mischungen daraus.

[0013] In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Random-Polytrimethylenetherester derjenige von Anspruch 1, wobei der 1,3-Propandiol-Reaktant 1,3-Propandiol ist. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird der 1,3-Propandiol-Reaktant ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Präpolymeren von 1,3-Propandiol mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 9 sowie aus Mischungen davon.

[0014] Vorzugsweise werden die aliphatische oder aromatische Disäure oder der aliphatische oder aromatische Ester ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus aromatischen Dicarbonsäuren oder Estern und Kombinationen davon.

[0015] Bevorzugt ist die aliphatische oder aromatische Disäure und bevorzugt ist die Disäure ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus aromatischen Dicarbonsäuren und Kombinationen davon. Bevorzugt ist die aliphatische oder aromatische Disäure eine aromatische Disäure, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: Terephthalsäure, Isophthalsäure, Dibenzoessäure, Naphthalensäure, Bis(p-carboxyphenyl)methan, 1,5-Naphthalen-dicarbonsäure, 2,6-Naphthalen-dicarbonsäure, 2,7-Naphthalen-dicarbonsäure, 4,4'-Sulfonyldibenzoessäure, p-(Hydroxyethoxy)benzoessäure und Kombinationen davon.

[0016] Vorzugsweise ist die aliphatische oder aromatische Disäure oder der aliphatische oder aromatische Diester ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: Terephthalsäure, Dibenzoessäure, Isophthalsäure und Naphthalensäure; Dimethylterephthalat, Dibenzoat, Isophthalat, Naphthalat und Phthalat, sowie aus Kombinationen davon.

[0017] Vorzugsweise ist die aromatische Disäure ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Terephthalsäure und Isophthalsäure. Am meisten bevorzugt ist Terephthalsäure.

[0018] Vorzugsweise wird der Random-Polytrimethylenetherester hergestellt aus etwa 95% bis 99,5 Mol% und mehr bevorzugt etwa 97,5% bis 99 Mol% des 1,3-Propandiol-Reaktanten und etwa 5% bis etwa 0,5 Mol% und mehr bevorzugt etwa 2,5% bis etwa 1 Mol% der aliphatischen oder aromatischen Disäure.

[0019] In einer anderen Ausführungsform wird der Random-Polytrimethylenetherester vorzugsweise aus etwa 85% bis etwa 99,5 Mol% und mehr bevorzugt etwa 87,5% bis etwa 99 Mol% des 1,3-Propandiolreaktanten, etwa 5% bis etwa 0,5 Mol% und mehr bevorzugt etwa 2,5% bis etwa 1 Mol% der aliphatischen oder aromatischen Disäure oder des Diesters und bis zu etwa 10 Mol% eines anderen Diols als den 1,3-Propandiol-Reaktanten hergestellt.

[0020] In einer der bevorzugten Ausführungsformen wird der Random-Polytrimethylenetherester hergestellt mit Hilfe eines Verfahrens, welches die Schritte umfasst: (a) Bereitstellen (1) eines 1,3-Propandiol-Reaktanten, (2) einer aliphatischen oder aromatischen Säure oder eines solchen Esters und (3) eines Polykondensations-

katalysators; und (b) Polykondensieren des 1,3-Propandiol-Reaktanten unter Erzeugung eines Random-Polytrimethylenetheresters vorzugsweise bei weniger als einer Atmosphäre Druck.

[0021] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird der Random-Polytrimethylenetherester hergestellt mit Hilfe eines Verfahrens als ein kontinuierlicher Prozess, umfassend: (a) kontinuierliches Bereitstellen (i) eines 1,3-Propandiol-Reaktanten, (ii) einer aliphatischen oder aromatischen Säure oder eines solchen Esters und (iii) eines Polykondensationskatalysators; und (b) kontinuierliches Polykondensieren des (i) 1,3-Propandiol-Reaktanten und (ii) der aliphatischen oder aromatischen Säure oder eines solchen Esters unter Erzeugung des Random-Polytrimethylenetheresters.

[0022] Ebenfalls richtet sich die Erfindung auf thermoplastische Elastomere, die hergestellt werden aus dem Random-Polytrimethylenetherester als ein Weichsegment und einem Hartsegment-Polymer, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Polyestern, Polyamiden, Polyurethan und Polyurethanharnstoff. Eine der bevorzugten Ausführungsformen richtet sich auf ein Polyetherester-Elastomer, das ein Weichsegment aus dem Random-Polytrimethylenetherester aufweist und einen Alkylenester als Hartsegment und bevorzugt einen C_2 - bis C_{12} -Alkylenester als Hartsegment, vorzugsweise Tetramethylenester als Hartsegment oder Trimethylenester als Hartsegment. Eine andere bevorzugte Ausführungsform richtet sich auf ein Polytrimethylenetheresteramid, aufweisend ein Weichsegment aus dem Random-Polytrimethylenetherester nach Anspruch 1 und ein Polyamid-Hartsegment. Eine noch andere bevorzugte Ausführungsform richtet sich auf ein Polyurethan- oder Polyurethanharnstoff-Elastomer, das hergestellt ist aus (a) dem Random-Polytrimethylenetherester, (b) Diisocyanat und (c) Diol- oder Diamin-Kettenverlängerer.

[0023] Die Einführung der geringeren Menge von Terephthalsäure gewährt Vorteile, in die einbezogen sind: (a) Verringerung der Zeitdauer für die Reaktion zur Erzeugung des gewünschten Molekulargewichts und (b) Gewährung eines Mittels zur weiteren Verringerung der Kristallisationsgeschwindigkeit und dadurch Gewährung eines stärker amorphen Charakters in den Weichsegmenten in den thermoplastischen Elastomeren, die mit Polytrimethylenetherester hergestellt werden, im Vergleich zu denen, die mit Polytrimethylenetherglykol hergestellt werden. Weitere Vorteile werden nachfolgend beschrieben.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0024] Die Erfindung richtet sich auf Random-Polytrimethylenetherester, die hergestellt werden aus 1,3-Propandiol als Reaktant und etwa 10% bis etwa 0,1 Mol% aliphatische oder aromatische Disäure oder Diester, sowie deren Herstellung und Verwendung.

[0025] Unter "1,3-Propandiol-Reaktant" wird 1,3-Propandiol verstanden, sowie Oligomere und Präpolymere von 1,3-Propandiol, die einen Polymerisationsgrad von 2 bis 20 haben und bevorzugt 2 bis 9, sowie Mischungen davon. Darüber hinaus wird der Begriff "Oligomer" verwendet, um das Dimer und Trimer von 1,3-Propandiol zu bezeichnen; Der Begriff "Präpolymer" wird verwendet, um 1,3-Propandiol auf Basis von Verbindungen zu bezeichnen, die einen Polymerisationsgrad von 4 bis 20 haben, und die Begriffe "Polytrimethylenetherglykol" und "Polytrimethylenetherester" werden verwendet, um Polymere zu bezeichnen, die einen Wert für M_n von 500 oder größer haben. Das bevorzugte Ausgangsmaterial für die vorliegende Erfindung ist 1,3-Propandiol und so beziehen sich die Anmelder der Einfachheit wegen auf 1,3-Propandiol in der Beschreibung der Erfindung.

[0026] Andere Dirole als 1,3-Propandiol und Oligomere und Präpolymere aus solchen Diolen können bei der Herstellung in der Erfindung verwendet werden und werden hierin zusammenfassend bezeichnet als "Diol-Reaktanten". Der Random-Polytrimethylenetherester kann bis zu etwa 10 Mol% repetierender Einheiten von derartigen Diol-Reaktanten enthalten, berechnet auf Basis der Menge an Diol und Diol-Einheiten in dem Diol-Reaktanten. Geeignete Dirole schließen ein: aliphatische Dirole, beispielsweise 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Oktandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 3,3,4,4,5,5-Hexafluor-1,5-pentandiol, 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluor-1,6-Hexandiol, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-Hexadecafluor-1,12-Dodecandiol, cycloaliphatische Dirole, beispielsweise 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, sowie Isosorbit und Polyhydroxy-Verbindungen, wie beispielsweise Glyzerin, Trimethylolpropan und Pentaerythrit. Bevorzugte Dirole sind ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2,2-Diethyl-1,3-propandiol, 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, Isosorbit und Mischungen davon. In einer der bevorzugten Ausführungsformen sind derartige repetierende Einheiten in dem Polytrimethylenetherester nicht vorhanden.

[0027] Die aliphatische oder aromatische Disäure oder ein solcher Diester können aliphatisch sein (ein-

schließlich cycloaliphatisch) oder aromatisch sein oder können eine Kombination davon sein und werden bevorzugt ausgewählt am der Gruppe, bestehend aus aromatischen Dicarbonsäuren und -ester (bevorzugt kurzkettige Alkylester und mehr bevorzugt Methylester), sowie Kombinationen davon. Bevorzugt sind aliphatische oder aromatische Disäuren und am meisten bevorzugt sind aromatische Dicarbonsäuren und Kombinationen davon.

[0028] Bevorzugt ist die aliphatische oder aromatische Disäure eine aromatische Disäure, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend am: Terephthalsäure, Isophthalsäure, Dibenzoessäure, Naphthalensäure, Bis(p-carboxyphenyl)methan, 1,5-Naphthalendicarbonsäure, 2,6-Naphthalendicarbonsäure, 2,7-Naphthalendicarbonsäure, 4,4'-Sulfonyldibenzoessäure, p-(Hydroxyethoxy)benzoessäure und Kombinationen davon. Von diesen sind Terephthalsäure und Isophthalsäure und Mischungen davon bevorzugt, wobei Terephthalsäure am meisten bevorzugt ist.

[0029] Vorzugsweise wird der aliphatische oder aromatische Diester ausgewählt aus der Gruppe, bestehend am Dimethylterephthalat, Diphenat, Isophthalat, Naphthalat und Phthalat, sowie Kombinationen davon. Von diesen sind Dimethylterephthalat und -isophthalat und Mischungen davon bevorzugt, wobei Dimethylterephthalat am meisten bevorzugt ist.

[0030] Am meisten bevorzugt ist Terephthalsäure.

[0031] Der Polytrimethylenetherester hat eine zahlengemittelte relative Molekülmasse (M_n), von mindestens etwa 500 und mehr bevorzugt mindestens etwa 1.000 und noch mehr bevorzugt mindestens etwa 1.500 und am meisten bevorzugt in der Größenordnung von 2.000. Das M_n beträgt vorzugsweise bis zu etwa 3.000 und mehr bevorzugt bis zu etwa 2.500. Sofern nicht anders angegeben, wird hierin unter "relativer Molekülmasse" auf M_n Bezug genommen.

[0032] Die Random-Polytrimethylenetherester der Erfindung sind Polytrimethylenether, die überwiegend Polyether-Reste mit einem geringfügigen Anteil von Polyester-Verknüpfungen aufweisen, die regellos in dem Polymer verteilt sind. Speziell bezieht sich die vorliegende Erfindung auf die Herstellung von Polymeren aus 1,3-Propandiol, die eine geringe Menge von Terephthalsäure enthalten, wobei die Terephthalsäure-Gruppen entlang der Polymerkette weite Abstände haben. Die Terephthalsäureester-Einheiten sind entlang eines überwiegenden Polytrimethylenether-Polymergrundgerüsts verteilt und enthalten vorzugsweise keine zwei aufeinander folgenden Trimethylterephthalat-Gruppen, das heißt sie sind überwiegend und bevorzugt gänzlich frei von der Monomersequenz (Terephthalat)-1,3-Propylen-(Terephthalat).

[0033] Die Eigenschaften der Polytrimethylenetherester der Erfindung sind ähnlich denen von Polytrimethylenetherglykolen. Beispielsweise ist der Schmelzpunkt eines erfindungsgemäßen Polytrimethylenetheresters wenige Grad niedriger (zum Beispiel 4° bis 7°C) als der Schmelzpunkt eines vergleichbaren Polytrimethylenetherglykols, während die T_g um bis zu etwa 20° höher ist als ein vergleichbares Polytrimethylenetherglykol. Diese Erhöhung des T_g steht in Korrelation zu dem Gehalt an Terephthalsäure.

[0034] Die erfindungsgemäßen Random-Polytrimethylenetherester werden hergestellt durch Polykondensation (einschließlich (a) Veresterung oder Umesterung und (b) Veretherung) von 1,3-Propandiol und Terephthalsäure. Die Polytrimethylenetherester werden erzeugt, indem ein Molverhältnis von 0,1% bis 10 Mol% und bevorzugt mindestens 0,5 Mol% und am meisten bevorzugt mindestens 1 Mol% und vorzugsweise bis zu 5 Mol% und am meisten bevorzugt bis zu 2,5 Mol% Disäure oder Diester verwendet werden. Oberhalb von 10 Mol% tritt eine deutliche Bildung der repetierenden Ester-Sequenzen auf (zum Beispiel tritt die Monomer-Sequenz (Terephthalat)-1,3-propylen-(terephthalat) auf). Die Bildung dieser Sequenz hat die Folge einer (a) Verminderung der Flexibilität der Polylkette und damit die Verringerung ihrer Wirksamkeit als ein Weichsegment.

[0035] Das Verfahren kann chargenweise ablaufen, halb kontinuierlich, kontinuierlich usw., und die Säure oder der Diester können vor oder während der Reaktion zugegeben werden. Die Polytrimethylenetherester der Erfindung werden bevorzugt hergestellt unter Anwendung der in den US-Patentschriften 2002/7043 A1 und 2002/10374 A1 beschriebenen Methoden, die hiermit beide als Fundstellen einbezogen sind, und zwar unter einer weiteren Reaktion der Disäure oder des Diesters zu dem 1,3-Propandiol-Reaktanten. Damit wird in einer der bevorzugten Ausführungsformen der Random-Polytrimethylenetherester hergestellt mit Hilfe eines Verfahrens, welches die Schritte umfasst: (a) Bereitstellen (1) des 1,3-Propandiol-Reaktanten, (2) der aliphatischen oder aromatischen Säure oder eines solchen Esters und (3) des Polykondensationskatalysators; sowie (b) Polykondensieren des 1,3-Propandiol-Reaktanten unter Erzeugung eines Random-Polytrimethylenetheresters vorzugsweise bei weniger als einem Druck von einer Atmosphäre. In einer der bevorzugten Ausführungsfor-

men davon umfasst das Verfahren die Schritte: (a) Bereitstellen (1) des 1,3-Propandiols und (2) eines Polykondensationskatalysators; (b) Kondensieren von 1,3-Propandiol unter Erzeugung des Oligomers oder Präpolymers von 1,3-Propandiol mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 20 und bevorzugt 2 bis 9, oder einer Mischung, die ein oder mehrere davon aufweist; und (c) Polykondensieren des Oligomers oder Präpolymers oder der Mischung unter Erzeugung eines Polytrimethylenetherester bei einem Druck von weniger als einer Atmosphäre. Die aliphatische oder aromatische Säure oder ein solcher Ester lassen sich zu einem beliebigen Zeitpunkt vor oder während des Schrittes (b) oder vor dem Schritt (c) oder beides zusetzen. Bevorzugt wird Schritt (b) bei etwa Atmosphärendruck ausgeführt, wobei der Druck in Schritt (c) kleiner ist als 300 mmHg (40 kPa), wobei die Temperatur in Schritt (b) etwa 150° bis etwa 210°C beträgt und die Temperatur in Schritt (c) etwa 150° bis etwa 250°C beträgt.

[0036] Die Polytrimethylenetherester der vorliegenden Erfindung lassen sich kontinuierlich unter Anwendung der Prozedur der US-Patentschrift 2002/10374 A1 hergestellt werden und vorzugsweise durch Zusetzen der Disäure oder des Diesters der Reihe nach in der Polymerisationsstufe, wo das Glykol die gewünschte relative Molekülmasse erreicht hat, und vor dem Schritt der Hydrolyse. Damit wird in einem anderen bevorzugten Verfahren der Random-Polytrimethylenetherester hergestellt mit Hilfe eines Verfahrens als kontinuierlichen Prozess, welches Verfahren umfasst: (a) kontinuierliches Bereitstellen von (i) 1,3-Propandiol-Reaktant, (ii) aliphatischer oder aromatischer Säure oder Ester und (iii) Polykondensationskatalysator; und (b) kontinuierliches Polykondensieren des (i) 1,3-Propandiol-Reaktanten und (ii) der aliphatischen oder aromatischen Säure oder des Esters unter Erzeugung von Random-Polytrimethylenetherester. Bevorzugt wird die Polykondensation ausgeführt in zwei oder mehreren Reaktionsstufen. Bevorzugt wird die Polykondensation ausgeführt bei einer Temperatur größer als etwa 150°C und mehr bevorzugt größer als etwa 180°C und vorzugsweise kleiner als etwa 250°C und mehr bevorzugt kleiner als etwa 210°C. Die Polykondensation wird vorzugsweise ausgeführt bei einem Druck von weniger als einer Atmosphäre und bevorzugt mindestens etwa 50 mmHg. In einer der bevorzugten kontinuierlichen Prozesse wird die Polykondensation in einem Gleichstromsäulenreaktor mit Aufstrom ausgeführt, und der 1,3-Propandiolreaktant und das Polytrimethylenetherglykol strömen im Gleichstrom aufwärts mit dem Strom von Gasen und Dämpfen, vorzugsweise wo der Reaktor über 3 bis 30 Stufen und mehr bevorzugt über 8 bis 15 Stufen verfügt. Der 1,3-Propandiol-Reaktant kann dem Reaktor an nur einer Stelle oder an mehrfachen Stellen zugeführt werden. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird die Polykondensation in einem vertikalen Gegenstromreaktor ausgeführt, worin der 1,3-Propandiol-Reaktant und das Polytrimethylenetherglykol im Gegenstrom zu dem Strom der Gase und Dampfe strömen. Vorzugsweise hat der Reaktor zwei oder mehrere Stufen. Bevorzugt wird der 1,3-Propandiol-Reaktant an der Oberseite des Reaktors zugeführt, wobei der 1,3-Propandiol-Reaktant bevorzugt auch an mehreren Stellen dem Reaktor zugeführt werden kann. In einer noch anderen bevorzugten Ausführungsform wird die Polykondensation in mindestens einem Präpolymerisationsreaktor ausgeführt und anschließend in einem Säulenreaktor fortgesetzt, wobei der 1,3-Propandiol-Reaktant 90 Gew.% oder mehr 1,3-Propandiol aufweist, und in dem Präpolymerisationsreaktor das 1,3-Propandiol mit dem Katalysator bis zu einem Polymerisationsgrad von mindestens 5 polymerisiert wird. Am meisten bevorzugt wird in dem mindestens einen Präpolymerisationsreaktor das 1,3-Propandiol mit dem Katalysator bis zu einem Polymerisationsgrad von mindestens 10 polymerisiert, wobei der Säulenreaktor 3 bis 30 Stufen aufweist. Bevorzugt ist der mindestens eine Präpolymerisationsreaktor als ein gut gemischter Rührkesselreaktor. Die Disäure oder der Diester können an einer oder mehreren Stellen zugeführt werden und werden bevorzugt in den ersten Stufen der Säulen zugeführt, beispielsweise irgendwo in den ersten zwei Dritteln der Stufen (zum Beispiel in den Stufen 1 bis 10 eines 15stufigen Reaktors).

[0037] Die Polykondensationskatalysatoren, die für diese Reaktionen bevorzugt sind, wurden beschrieben in den US-Patentschriften 2002/7043 A1 und 2002/10374 A1, die hiermit beide als Fundstelle einbezogen sind. Diese schließen homogene Katalysatoren ein, wie beispielsweise Lewis-Säuren, Brönsted-Säuren, Supersäuren und Mischungen davon. Beispiele schließen anorganische Säuren ein, organische Sulfonsäuren, Heteropolysäuren und Metallsalze davon. Bevorzugt sind Schwefelsäure, Fluorsulfonsäure, Phosphorsäure, p-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Trifluormethansulfonsäure, 1,1,2,2-Tetrafluorethansulfonsäure, 1,1,1,2,3,3-Hexafluorpropansulfonsäure, Bismut-trifluormethansulfonsäure, Yttrium-trifluormethansulfonsäure, Ytterbium-trifluormethansulfonsäure, Neodym-trifluormethansulfonsäure, Lanthan-trifluormethansulfonsäure, Scandium-trifluormethansulfonsäure und Zirkonium-trifluormethansulfonsäure. Ebenfalls können heterogene Katalysatoren verwendet werden, wie beispielsweise Zeolithe, fluoriertes Aluminiumoxid, säurebehandeltes Siliciumdioxid, säurebehandeltes Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Heteropolysäuren und Heteropolysäuren, die auf Zirkoniumoxid geträgert sind, Titandioxid, Aluminiumoxid und/oder Siliciumdioxid. Bevorzugt sind die vorgenannten homogenen Katalysatoren und am meisten bevorzugt ist Schwefelsäure.

[0038] Die Zugabe von Disäure oder Diester führt zu einer schnelleren Polymerisationskinetik (das heißt

schnellere Reaktionszeit) und ergibt ein Polymer mit höherem Molekulargewicht (das heißt Random-Polytrimethylenetherester), das in der gleichen Reaktionszeit im Vergleich zu einer vergleichbaren Polymerisation gebildet wird, die mit 1,3-Propandiol allein ausgeführt wird.

[0039] Die Reinigung (chargenweise oder kontinuierlich usw.) kann mit Hilfe der hierin als Fundstellen mit einbezogenen US-Patentschriften 2002/7043 A1 und 2002/10374 A1 beschriebenen Hydrolyse ausgeführt werden, oder kann mit Hilfe anderer Mittel ausgeführt werden. Das Molekulargewicht der Polytrimethylenetherester der Erfindung wird während des Hydrolyseschrittes nicht verringert, was darauf hinweist, dass die 1,3-Propylenterephthalter-Verknüpfung in dem Grundgerüst der Polytrimethylenetherester der Erfindung intakt bleibt.

[0040] Mit Hilfe bekannter Methoden lassen sich die konventionellen Additive, die üblicherweise in Polyetherestern, Polyetherglykolen und thermoplastischen Elastomeren zur Anwendung gelangen, in die 1,3-Propandiol-Reaktanten, die Polytrimethylenetherester und die thermoplastischen Elastomere und anderen aus den Polytrimethylenetherestern erzeugten Produkten einbauen. Diese Additive schließen Mattierungsmittel ein (zum Beispiel TiO_2 , Zinksulfat oder Zinkoxid), Farbmittel (zum Beispiel Farbstoffe), Stabilisierungsmittel (zum Beispiel Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Wärmestabilisatoren usw.), Füllstoffe, Flammhemmmittel, Pigmente, antimikrobielle Mittel, antistatische Mittel, optische Aufheller, Beschwerungsmittel, Verarbeitungshilfen, Viskositätsverstärker und andere funktionelle Additive. Als ein spezielles Beispiel verhindert eine Antioxidans, dass die Polyether während der Lagerung einer Oxidation unterliegen. Ein bevorzugtes Antioxidans/Stabilisierungsmittel ist 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol. Auch bekannt als butyliertes Hydroxytoluol oder BHT, das in einer Menge von 50 bis 500 Mikrogramm/g bezogen auf das Gewicht des Polymers verwendet wird. Die am meisten bevorzugte Menge beträgt 100 Mikrogramm/g.

[0041] Die Polytrimethylenetherester lassen sich in der gleichen Weise wie Polytrimethylenetherglykol verwenden.

[0042] Die Erfindung richtet sich auch auf thermoplastisches Elastomer, das hergestellt wird aus dem Random-Polytrimethylenetherester als ein Weichsegment und einem Hartsegment-Polymer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyetherestern, Polyamiden, Polyurethanen und Polyurethanharnstoffen, die sich entsprechend der Beschreibung in den US-P-6562457, 6599625 und 6590065 und der PCT/US02/34106 herstellen und verwenden lassen, die hiermit alle als Fundstelle einbezogen sind.

[0043] In einer der Ausführungsformen richtet sich die Erfindung auf Polyetherester-Elastomere, die Polytrimethylenetherester-Weichsegmente aufweisen und Alkylenester-Hartsegmente. Diese sind Blockpolymere. Vorzugsweise enthalten sie C_2 - bis C_{12} -Alkylenester-Hartsegmente. Bevorzugt sind das Tetramethylenester-Hartsegment, wie es beispielsweise in der US-P-6562457 beschrieben wurden und des Trimethylenester-Hartsegment, wie es beispielsweise in der US-P-6599625 beschrieben wurde, die hiermit beide als Fundstelle einbezogen sind. Die bevorzugten Polyetherester-Elastomere, sowie ihre Herstellung und Verwendung, sind grundsätzlich die gleichen, wie sie beschrieben wurden in den US-P-6562457 und 6599625.

[0044] Das Polyetherester-Elastomer weist vorzugsweise etwa 90% bis etwa 60 Gew.% Polytrimethylenetherester-Weichsegment und etwa 10% bis etwa 40 Gew.% Alkylenester-Hartsegment auf. Bevorzugt enthalten sie mindestens etwa 70 Gew.% und mehr bevorzugt mindestens etwa 74 Gew.% Polytrimethylenetherester-Weichsegment und vorzugsweise enthalten sie bis zu etwa 85 Gew.% und mehr bevorzugt bis zu etwa 82 Gew.% Polytrimethylenetherester-Weichsegment. Bevorzugt enthalten sie mindestens etwa 15 Gew.% und mehr bevorzugt mindestens etwa 18 Gew.% und vorzugsweise enthalten sie bis zu etwa 30 Gew.% und mehr bevorzugt bis zu etwa 26 Gew.% Alkylenester-Hartsegment.

[0045] Das Molverhältnis von Hartsegment zu Weichsegment beträgt vorzugsweise mindestens etwa 2,0 und mehr bevorzugt mindestens etwa 2,5 und beträgt bevorzugt bis zu etwa 4,5 und mehr bevorzugt bis zu etwa 4,0.

[0046] Der Polyetherester wird bevorzugt hergestellt, indem die Folgenden bereitgestellt und umgesetzt werden: (a) Polytrimethylenetherester, (b) Diol und bevorzugt 1,4-Butandiol oder 1,3-Propandiol und (c) Dicarbonsäurester, -säurechlorid oder -säureanhydrid, wobei es sich um aromatische Dicarbonsäure oder -ester handelt und mehr bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Dimethylterephthalat, Dibenzoat, Isophthalat, Phthalat und Naphthalat; Terephthalsäure, Dibenzoessäure, Isophthalsäure, Phthalsäure und Naphthalsäure, sowie Mischungen davon. Am meisten bevorzugt sind Terephthalsäure und Dimethylterephthalat.

[0047] Ebenfalls richtet sich die Erfindung auf Fasern, die aus dem Polyetherester hergestellt werden. Bevorzugte Fasern schließen Monokomponentenfilamente ein, Stapelfasern, Multimerkomponentenfasern, wie beispielsweise Bikomponentenfasern (die den Polyetherester mindestens als die eine Komponente enthalten). Die Fasern werden zur Herstellung von Webware verwendet, Wirkware und Vliesstoff.

[0048] Die Polyetherester der vorliegenden Erfindung lassen sich zur Herstellung von aus der Schmelze spinnbaren thermoplastischen Elastomeren verwenden, die über hervorragende Festigkeits- und Streckerholungseigenschaften verfügen.

[0049] In einer anderen Ausführungsform richtet sich die Erfindung auf Polytrimethylenetheresteramide und deren Herstellung und Verwendung ähnlich denjenigen, wie sie in der US-P-6590065 beschrieben wurden, die hiermit als Fundstelle einbezogen ist. Hierbei handelt es sich um Blockpolymere. Diese enthalten Polytrimethylenetherester-Weichsegmente und Polyamid-Hartsegmente.

[0050] Das Polyamid-Segment hat vorzugsweise eine mittlere Molekülmasse von mindestens etwa 300 und mehr bevorzugt mindestens etwa 400. Ihre mittlere Molekülmasse beträgt bevorzugt bis zu etwa 5.000 und mehr bevorzugt bis zu etwa 4.000 und am meisten bevorzugt bis zu etwa 3.000.

[0051] Das Polytrimethylenetheresteramid weist bevorzugt 1 bis zu im Mittel etwa 60 repetierende Polyalkylenetheresteramid-Einheiten auf. Bevorzugt beträgt der Mittelwert mindestens etwa 5 und mehr bevorzugt mindestens etwa 6 repetierende Polyalkylenetheresteramid-Einheiten. Vorzugsweise beträgt der Mittelwert bis zu etwa 30 und mehr bevorzugt bis zu etwa 25 repetierende Polyalkylenetheresteramid-Einheiten.

[0052] Der prozentuale Gewichtsanteil von Polyamid-Segment, das gelegentlich auch bezeichnet wird als Hartsegment, beträgt bevorzugt mindestens etwa 10% und am meisten bevorzugt mindestens etwa 15% und vorzugsweise bis zu etwa 60% und mehr bevorzugt bis zu etwa 40% und am meisten bevorzugt bis zu etwa 30%. Der prozentuale Gewichtsanteil des Polytrimethylenetherester-Segments, der gelegentlich auch bezeichnet wird als Weichsegment, beträgt vorzugsweise bis zu etwa 90% und mehr bevorzugt bis zu etwa 85% und beträgt vorzugsweise mindestens etwa 40% und mehr bevorzugt mindestens etwa 60% und am meisten bevorzugt mindestens etwa 70%.

[0053] Das Polytrimethylenetheresteramid weist Polyamid-Hartsegmente auf, die über Esterbindungen mit den Polytrimethylenetherester-Weichsegmenten verbunden sind, und hergestellt werden durch Umsetzen von carboxylterminiertem Polyamid oder Disäureanhydrid, Disäurechlorid oder Diestersäure-Äquivalenten davon, sowie Polyetherestern unter Bedingungen, unter denen die Esterbindungen erzeugt werden. Vorzugsweise wird dieses hergestellt durch Umsetzen von carboxylterminiertem Polyamid und Polyetherester, der mindestens 50 Gew.% und mehr bevorzugt mindestens 75 Gew.% und am meisten bevorzugt etwa 85% bis 100 Gew.% Polytrimethylenetherester aufweist.

[0054] In einer der bevorzugten Ausführungsformen ist das carboxylterminierte Polyamid das Polykondensationsprodukt von Lactam, Aminosäure oder einer Kombination davon mit Dicarbonsäure. Vorzugsweise ist das carboxylterminierte Polyamid das Polykondensationsprodukt von C_4 - bis C_{14} -Lactam mit C_4 - bis C_{14} -Dicarbonsäure. Mehr bevorzugt ist das carboxylterminierte Polyamid das Polykondensationsprodukt von Lactam, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Lauryllactam, Caprolactam und Undecanlactam, sowie Mischungen davon mit Dicarbonsäure, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Succinsäure, Adipinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandionsäure, Dodecandionsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure, sowie Mischungen davon. Alternativ ist das carboxylterminierte Polyamid das Polykondensationsprodukt von Aminosäure mit Dicarbonsäure und bevorzugt C_4 - C_{14} -Aminosäure und vorzugsweise C_4 - C_{14} -Dicarbonsäure. Mehr bevorzugt ist das carboxylterminierte Polyamid das Polykondensationsprodukt von Aminosäure, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 11-Aminoundecansäure und 12-Aminododecansäure, sowie Mischungen davon mit Dicarbonsäure, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Succinsäure, Adipinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandionsäure, Dodecandionsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure, sowie Mischungen davon.

[0055] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist das carboxylterminierte Polyamid das Kondensationsprodukt einer Dicarbonsäure und eines Diamins. Vorzugsweise ist das carboxylterminierte Polyamid das Kondensationsprodukt einer C_4 - C_{14} -Alkyldicarbonsäure und eines C_{4-14} -Diamins. Mehr bevorzugt ist das Polyamid ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Nylon 6-6, 6-9, 6-10, 6-12 und 9-6.

[0056] Die Erfindung richtet auch auf Formartikel, welche das Polytrimethylenetheresteramid aufweisen. Be-

vorzuzugte Formartikel schließen Fasern ein, textile Flächegebilde und Folien.

[0057] Mit den erfindungsgemäßen Random-Polytrimethylenetherestern lassen sich Polyurethane und Polyurethanharnstoffe herstellen.

[0058] Die Einführung der geringen Menge an Terephthalsäure bietet die Möglichkeit zur weiteren Verringerung der Kristallisationsgeschwindigkeit in Endprodukten, in denen Polytrimethylenetherester eingebaut sind. Damit haben die mit den Random-Polytrimethylenetherestern der vorliegenden Erfindung hergestellten thermoplastischen Elastomere wesentlich geringere Kristallisationsgeschwindigkeit und als Folge einen stärker amorphen Charakter in den Weichsegmenten als vergleichbare thermoplastische Elastomere, die mit vergleichbaren Polytrimethylenetherglykolen hergestellt werden. Beispielsweise hat Polytrimethylenetherglykol, das eine M_n von 1.210 hat, eine Kristallisationshalbezeit von 5,75 Minuten bei 35°C, während vergleichbare Random-Polytrimethylenetherester der Erfindung, die 1 Mol% Terephthalsäure enthalten (gleichwertig mit 2 Gew.%) eine Kristallisationshalbezeit von 16,13 Minuten bei 35°C haben. Die Kristallisationshalbezeit der Random-Polytrimethylenetherester der Erfindung ist im Vergleich zu Polytrimethylenetherglykol höher, was zu einer langsameren Kristallisation der Polyetherketten resultiert. Daher werden die Polytrimethylenetherester der Erfindung länger in einem amorphen Zustand im Vergleich zu homogenen Polyethern bleiben, wie beispielsweise Polytrimethylenetherglykol. Dieses bleibt auch dann gültig, wenn die Polytrimethylenetherester der Erfindung als Weichsegment in den thermoplastischen Elastomeren verwendet werden. Diese Neigung, länger in dem amorphen Zustand zu verweilen resultiert zu einer besseren Phasentrennung der Hart- und Weichsegmente, die wiederum für bessere Elastizitätserholungseigenschaften in den thermoplastischen Elastomeren sorgt.

[0059] Die Polymere der vorliegenden Erfindung sind auch in anderen Anwendungen wie ähnliche bekannte polymere Polyether nützlich, wie beispielsweise Polytetramethylenetherglykol und Polytrimethylenetherglykol. Beispielsweise lassen sie sich als eines der Ausgangsmaterialien bei der Herstellung von Formartikeln durch Spritzgießen, Blasformen, Extrusion und Pressformen und der reaktiven Extrusion in der Herstellung von Beschichtungen verwenden, Schichtstoffen und Klebstoffen, in der Herstellung von Verpackungsmaterial und Industriefolien und in der Herstellung von Schaumstoffen und gegossenen Elastomeren.

BEISPIELE

[0060] Die folgenden Beispiele werden zum Zweck der Veranschaulichung der Erfindung geboten und sind nicht als einschränkend auszulegen. Sofern nicht anders angegeben, sind alle Anteile, Prozentangaben usw. auf Gewicht bezogen.

TESTMETHODEN

TESTMETHODE 1: DIFFERENTIALSCANNINGCALORIMETRIE (DSC) UND KRISTALLISATIONSMES- SUNGEN:

[0061] Der Schmelzpunkt (T_m), die Kristallisationstemperatur (T_c), die Glasübergangstemperatur (T_g) und die Schmelzenthalpie (ΔH) wurden unter Anwendung der Prozedur des Standards der "American Society for Testing Materials", als ASTM D-3418 (1988) unter Verwendung eines DuPont DSC Instrument Model 2100 (E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE ("DuPont")) entsprechend den Herstelleranweisungen bestimmt. Die Heiz- und Kühlgeschwindigkeiten betrugen 10°C pro Minute. Der Bereich der Kristallisationstemperatur wurde durch Erhitzen jeder Probe von -100°C bis 50°C und abkühlen lassen der Probe bis auf Umgebungstemperatur ermittelt. Aus den resultierenden DSC-Scans wurden die T_g - und T_c -Werte bestimmt. Die 5 Mol%- und 10 Mol%-TPA-Proben benötigten mehr als einen Heiz- und Kühlzyklus bevor eine sehr niedrige Schmelzwärme gemessen wurden, was darauf hinweist, dass die Kristallisation schwierig wird, wenn der Gehalt an TPA zunimmt. In diesen Mehrfachzyklen blieb die T_g konstant, was darauf hinweist, dass es keine Änderung der Zusammensetzung gibt. Eine eindeutige T_m oder T_g für den TPA-Gehalt oberhalb von 10 Mol% (zum Beispiel in den Vergleichsbeispielen B und C) konnte nicht nachgewiesen werden. Die Schmelzwärme war in den Vergleichsbeispielen B und C nicht messbar, da es dort keine offensichtlichen Schmelzpeaks gab.

TESTMETHODE 2: ISOTHERME KRISTALLISATIONSGESCHWINDIGKEIT ($T_{1/2}$)

[0062] Die Kristallisationsgeschwindigkeiten wurden unter Anwendung der Methode der isothermen Kristallisation erhalten, die beschrieben wurde von W. Wang et al. in "Macromolecules" Bd. 30, S. 4544 bis 4550 (1997) unter Verwendung eines Perkin-Elmer-Instruments (Shelton, CT) DSC-7 entsprechend den Hersteller-

anweisungen. Die Proben (6 bis 8 mg) wurden separat von 25° bis 100°C bei 50°C/Minute erhitzt und bei der oberen Temperatur für eine Minute gehalten. Sodann wurde die Probe rasch mit 200°C/Minute auf zwischen –15° und –35°C abgekühlt und für 30 bis 75 Minuten gehalten, bis die Kristallisation vollständig war.

[0063] In allen Beispielen wurde 1,3-Propandiol mit einer Reinheit von >99,8% in Handelsqualität verwendet (verfügbar bei DuPont). Terephthalsäure und 95% bis 98% Schwefelsäure, ACS analysenrein, wurden in der von Sigma-Aldrich Fine Chemicals (Oakville, Ontario, Kanada) erhaltenen Form verwendet.

BEISPIEL 1

Herstellung von Polytrimethylenether aus 1,3-Propandiol und Terephthalsäure – Charakterisierung des Polytrimethylenetherester-Produktes.

[0064] Es wurde ein 250ml-Dreihalsrundkolben mit einem Stickstoffeinlass, einem Rührwerk und einem Destillationsaufsatz ausgestattet und mit 152 g (2,0 Mol) 1,3-Propandiol und 3,32 g (0,02 Mol, 1 Mol% bezogen auf das Diol) Terephthalsäure (TPA) beladen. Durch die Flüssigkeit wurde mit 0,5 l/min für 15 Minuten Stickstoffgas durchgeperlt und anschließend 1,55 g 98%iger Schwefelsäure-Katalysator (1 Gew.% der Gesamtmenge) der Mischung aus Diol und Säure zugegeben. Die Mischung wurde mechanisch gerührt und unter einem Stickstoffschutzmantel bei Atmosphärendruck bis zu 170°C erhitzt. Das Reaktionswasser wurde durch Destillation entfernt und kontinuierlich während der Polymerisationsreaktion aufgenommen. Die Reaktion wurde für eine Dauer von 10 Stunden fortgesetzt, wonach das Reaktionsgemisch abgekühlt wurde und gleichzeitig die Stickstoffatmosphäre aufrechterhalten wurde. Der auf diese Weise erhaltene unbehandelte Polytrimethylenetherester hatte eine zahlengemittelte relative Molekülmasse (M_n) von 1.358, ermittelt mit Hilfe der NMR (nachfolgend beschrieben).

[0065] Der unter Anwendung der vorstehend ausgeführten Prozedur erhaltene unbehandelte Polytrimethylenetherester wurde auf dem Wege der Hydrolyse gereinigt. Dem unbehandelten Polytrimethylenetherester wurde ein gleiches Volumen Wasser zugegeben und die auf diese Weise erzeugte Mischung bei Rückfluss und unter Stickstoffatmosphäre in einem 500ml-Rundkolben mit einem wassergekühlten Kühler bei 100°C gehalten. Nach einer Stunde wurde die Mischung gekühlt und in zwei Phasen trennen gelassen. Die wässrige Phase wurde dekantiert und die Polyether-Phase aufgenommen. Der hydrolysierte Polytrimethylenetherester wurde im Vakuumofen über Nacht bei 60°C getrocknet. Die mit Hilfe der NMR ermittelte zahlengemittelte relative Molekülmasse des hydrolysierten Polytrimethylenetheresters wurde durch die Hydrolyse nicht verändert. Die Zusammensetzung und die zahlengemittelte relative Molekülmasse (M_n) von Beispiel 1 sind in Tabelle 1 gezeigt.

BEISPIELE 2 BIS 4

Herstellung von Polytrimethylenether aus 1,3-Propandiol und Terephthalsäure – Charakterisierung des Polytrimethylenetherester-Produktes.

[0066] Beispiele 2 bis 4 wurden nach der Prozedur von Beispiel 1 mit der Ausnahme hergestellt, dass die Menge von TPA auf 8,3, 16,6 und 33,2 g (2,5%, 5% und 10 Mol% bezogen auf die Gesamtmenge Diol) eingestellt wurde. Die Zusammensetzungen und die M_n -Werte für die Beispiele 2 bis 4 sind in Tabelle 1 gezeigt.

VERGLEICHBSBEISPIEL A

Polymerisation von 1,3-Propandiol – Charakterisierung des Polytrimethylenetherglykol-Produktes.

[0067] Vergleichsbeispiel A wurde nach der Prozedur von Beispiel 1 mit der Ausnahme hergestellt, dass kein TPA einbezogen wurde. Vergleichsbeispiel A war ein Poly(trimethylenglykol). Die Zusammensetzung und M_n für Vergleichsbeispiel A sind in Tabelle 1 gezeigt.

VERGLEICHBSBEISPIELE B UND C

Herstellung von Polytrimethylenether aus 1,3-Propandiol und Terephthalsäure – Charakterisierung des Polytrimethylenetherester-Produktes.

[0068] Vergleichsbeispiele B und C wurden nach der Prozedur von Beispiel 1 mit der Ausnahme hergestellt, dass die Menge von TPA auf 15% und 20 Mol% bezogen auf die Gesamtmenge an Diol eingestellt wurde. Die Zusammensetzungen und M_n -Werte sind in Tabelle 1 gezeigt.

TABELLE 1: Polymerzusammensetzungen

Beispiel #	TPA-Gehalt (Mol%)	Mn des unbehandelten Polymers	Mn des gereinigten Polymers
A	0	1208	1210
1	1	1358	1395
2	2,5	1465	1419
3	5	1785	1793
4	10	2395	2260
B	15	–	2919
C	20	–	4173

[0069] Tabelle 1 liefert Einzelheiten für die Beispiele 1 bis 4 und die Vergleichsbeispiele A bis C. Die Tabelle zeigt, dass der Polymerisationswirkungsgrad des Polyethers in Gegenwart des TPA verbessert war. In der Polymerisation des 1,3-Propandials unter identischen Bedingungen (1% H₂SO₄-Katalysator, 170°C) bei einer konstanten Polymerisationsdauer von 10 Stunden ergab die Zugabe von TPA eine deutlich erhöhte relative Molekülmasse des fertigen Polymers. Speziell führte die Zugabe von 1% bis 10 Mol% TPA zu einer Erhöhung der relativen Molekülmasse des resultierenden Polymers von 12% bis 98% im Vergleich zu Vergleichsbeispiel A. Darüber hinaus wurde die angewendete Prozedur der Hydrolyse zur Reinigung von Polytrimethylenetherglykol (bei Vergleichsbeispiel A) auch für die Reinigung des unbehandelten Polytrimethylenetheresters der anderen Beispiele ohne Verringerung der relativen Molekülmasse angewendet. Wenn man die Daten in Tabelle 1 mit den Ergebnissen der NMR-Spektralanalyse (wie vorstehend diskutiert) vergleicht, zeigt sich, dass der Polytrimethylenetherester stöchiometrisch identisch mit der Monomer-Beschickungszusammensetzung war. Beispielsweise wurden im Fall von Beispiel 3, 5 Mol% TPA zugeführt und ermittelt, dass 5,14 Mol% in dem resultierenden Polytrimethylenetherester vorhanden waren.

TABELLE 2: Glasübergangstemperatur (T_g), Kristallisation (T_c) und Temperaturen der Schmelzpunkte (T_m), sowie Schmelzenthalpie (J/g)

Beispiel #	TPA-Gehalt	T _g (°C)	T _m (°C)	Schmelzenthalpie (J/g)
Vergleichsbeispiel A	Kontrolle (0% TPA)	–80,05	18,2	89,1
1	1 Mol% TPA (2 Gew.-%)	–77,17	13,0	75,04
2	2,5 Mol% TPA (5 Gew.-%)	–75,59	12,23	9,5
3#1*	5 Mol% TPA (10 Gew.-%)	–72,15	11,46	4,59
3#2*	5 Mol% TPA (10 Gew.-%)	–71,81	11,79	3,13
4	10 Mol% TPA (20 Gew.-%)	–63,88	14,41	8,54
Vergleichsbeispiel B	15 Mol% TPA (30 Gew.-%)	–	–	–
Vergleichsbeispiel C	20 Mol% TPA (40 Gew.-%)	–	–	–

*Wiederholungsbeispiele

[0070] Die Daten in Tabelle 2 zeigen, dass bei zunehmendem prozentualen Anteil von TPA die T_g zunimmt und die Kristallisationszeit größer wird.

[0071] Sie zeigt ebenfalls, dass die Beispiele 1 bis 4 T_m -Werte hatten, die denen des Vergleichsbeispiels A ähnlich waren und jedoch 4° bis 7°C niedriger waren. Vergleichsbeispiele 1 bis 4 hatten ebenfalls T_g -Werte von -77° bis -64°C, die ähnlich der T_g von Vergleichsbeispiel A (T_g -80°C) waren. Da für ein als Weichsegment in einem thermoplastischen Elastomer zu verwendender Polyether sowohl geringe Werte für T_m , als auch für T_g erfordert, sind die erfindungsgemäßen Polytrimethylenetherester für eine solche Verwendung gut geeignet. Tabelle 2 zeigt außerdem, dass in den Beispielen 1 bis 4 die Werte für die Schmelzenthalpie kleiner waren als für die von Vergleichsbeispiel A. Die Schmelzenthalpie in dem Polymer ist ein direktes Maß für den Umfang der Kristallinität in dem Polymer und zeigt damit, dass es eine geringere Kristallisation in den Polymeren gegeben hat als in der 3G-Kontrolle. Die Schmelzenthalpie für die Vergleichsbeispiele B und C waren nicht messbar.

TABELLE 3: Isotherme Kristallisationsgeschwindigkeiten ($t_{1/2}$) gegenüber T_{min} für Vergleichsbeispiel A und Beispiel 1

Kristallisationstemperatur (°C)	$T_{1/2}$ für Vergleichsbeispiel A (Kontrolle)	$T_{1/2}$ für Beispiel 1 (3G + 1 Mol% TPA)
-30	6,62 Min.	15,13 Min.
-35	5,75 Min.	16,13 Min.

[0072] Die Kristallisation $T_{1/2}$ ist die Halbwertszeit des Prozesses der Kristallisation erster Ordnung. Je größer der Wert für $T_{1/2}$ ist, umso langsamer ist die Kristallisation, was darauf hinweist, dass das entsprechende System stärker amorph ist. Die Daten in Tabelle 3 zeigen, dass Vergleichsbeispiel A bei der Kristallisationstemperatur von -30°C eine $T_{1/2}$ von 6,62 Minuten hat. Im Gegensatz dazu hat Beispiel 1 (1 Mol% TPA) einen $T_{1/2}$ -Wert bei der gleichen Temperatur von 15,13 Minuten. In ähnlicher Weise hat Vergleichsbeispiel A bei -35°C einen $T_{1/2}$ -Wert von 5,75 Minuten und Beispiel 1 einen solchen von 16,13 Minuten. Diese Zunahme der Kristallisationshalbwertszeit der Polytrimethylenetherester der Erfindung bedeutet eine langsamere Kristallisation der Polyetherketten, weshalb der Polytrimethylenetherester länger in einem amorphen Zustand im Vergleich zu anderen Polyethern bleibt, wie beispielsweise Polytetramethylenetherglykol und das modifizierte Polytrimethylenetherglykol. Wenn daher der Polytrimethylenetherester von Beispiel 1 als Weichsegment in thermoplastischen Elastomeren verwendet wird, bleibt das Weichsegment länger in einem amorphen Zustand, was zu einer besseren Phasentrennung der Domänen des Hartsegmentes und des Weichsegmentes führt. Daraus ergeben sich wiederum bessere elastische Erholungseigenschaften im Endprodukt.

[0073] In dem Fall von Beispiel 4 wurde die gleiche Messung der isothermen Kristallisation ausgeführt. Die Kristallisation wurde in diesem Beispiel nicht nachgewiesen, das heißt sie war weder zu langsam noch fand sie statt. Diese Zusammensetzung ist daher mit einem Gehalt von 10% TPA vollständig amorph und dementsprechend in dieser Hinsicht ausgesprochen anders als die Polyetherglykol-Kontrolle.

BEISPIEL 5

POLYTRIMETHYLENETHERESTER-STRUKTUR

[0074] Die Struktur der Random-Polytrimethylenetherester der Erfindung wurde mit Hilfe der Protonen (400 MHz)-Kernmagnetischen-Resonanzspektren (NMR) festgestellt. Die NMR-Spektren wurden an den Polytrimethylenetherestern der Erfindung bei 25°C unter Verwendung einer zweiprozentigen (Gewicht/Volumen) Lösung in $CDCl_3$ erhalten. Die allgemeine NMR-Methode zur Charakterisierung von Polyolen wurde von Gunatillake et al. in Polymer, 275-283, 27(3), (1992), beschrieben. Die NMR-Spektren wurden verwendet, um die Struktur der erfindungsgemäßen Random-Polytrimethylenetherester zu bestätigen und die prozentualen Molanteile der erfindungsgemäßen Zusammensetzung der Random-Polytrimethylenetherester abzuleiten. Darüber hinaus bestätigte die NMR-Analyse, dass die Verteilung der TPA-Einheiten regellos ist, und dass die Polymere keine wesentlichen Mengen der Sequenz (Terephthalat)-1,3-Propylen-(Terephthalat) enthalten, wenn die TPA-Menge weniger als etwa 10 Mol% beträgt.

[0075] In dem Protonen-NMR-Spektrum entspricht das Triplett bei 3,70 bis 3,82 ppm (Teile pro Million) den Protonen, die in den CH_2OH -Endgruppen an dem alpha-Kohlenstoff gebunden sind. Das Multiplett bei 3,40 bis 3,68 ppm entspricht den Protonen, die an den Ether-Gruppen $-CH_2-O-CH_2-$ angrenzen. Das Signal zwischen 1,7 und 1,9 ppm entspricht dem mittleren $-CH_2-$ in den Trimethylen $-CH_2-CH_2-CH_2-$ -Gruppen, wie in Polytrimethylenetherglykol beobachtet wurde. Im Gegensatz zu Polytrimethylenetherglykol entspricht ein Singulett bei 8,1 ppm den aromatischen Protonen in $-pC_6H_4-$, während das Triplett bei 4,4 den alpha- CH_2 -Protonen ent-

spricht, die an der jeweiligen Seite des Esters ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$) gebunden sind. Das Multiplett bei 2 ppm entspricht dem an dem Esterteil ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$) gebundenen β - CH_2 .

[0076] Die integralen Flächen ausgewählter Peaks und Gruppen von Peaks wurden gemessen und verwendet um Folgendes zu bestimmen:

- (1) die molare Konzentration von TPA. Der für das Polymer von Beispiel 3 ermittelte Wert betrug 5,12% und entspricht einem prozentualen Gewichtsanteil von 10,54% in Übereinstimmung mit dem Gewicht von TPA (10%) das der Reaktion zur Synthese der erfindungsgemäßen Polytrimethylenetherester zugeführt wurde. (Die gleichen Prozeduren wurden angewendet, um die molare Konzentration der Polymere der Beispiele 1 bis 4 und Vergleichsbeispiele B und C zu bestimmen),
- (2) das Molekulargewicht der Polytrimethylenetherester der Beispiele 1 bis 4 und Vergleichsbeispiele A, B und C und
- (3) das Fehlen der Sequenz (Terephthalat-1,3-Propylen-)Terephthalat. Diese Sequenz tritt in den Polytrimethylenetherestern des Vergleichs auf, die mehr als 10 Mol% TPA enthalten und charakterisiert sind durch Triplets bei 4,5 und 2,2 ppm. Diese zwei Triplets sind nicht in Polytrimethylenetherestern der Erfindung (Beispiele 1 bis 4) vorhanden, die einen geringeren TPA-Gehalt haben, oder in Vergleichsbeispiel A. Beispielsweise zeigt das NMR-Spektrum von Vergleichsbeispiel C (20 Mol% TPA) Triplett-Signale bei 4,5 und 2,2 ppm. Diese Signale sind charakteristisch für die Blockstruktur der Sequenz (Terephthalat-1,3-Propylen-(Terephthalat)) in dem Polymer. Insbesondere entspricht das Signal bei 2,2 ppm dem an dem β -Kohlenstoff in dieser Sequenz befindlichen Proton. Es wurde festgestellt, dass in Vergleichsbeispiel C etwa 8 Mol% der TPA-Einheiten in der Block-Sequenz waren und die übrigen regellos verteilt waren.

[0077] Schließlich zeigten nach der Hydrolyse der unbehandelten Random-Polytrimethylenetherester der Erfindung die NMR- und Fourier-Transformationsinfrarotspektren (FTIR) in abgeschwächter Totalreflexion in 1.400 bis 800 cm^{-1} , dass die Esterbindung der 1,3-Propylen-terephthalat-Sequenz in den erfindungsgemäßen Polytrimethylenetherestern intakt bleibt. Die Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (siehe Analytical Instrumentation Handbook, S. 231 bis 232, (G. W. Swing, Herausgeber, Marcel Dekker, 1997)) – Analyse auf Schwefel zeigte, dass der Hydrolyseschritt etwa 96% oder mehr der Sulfat-Gruppen entfernte.

[0078] Die vorstehende Offenbarung der Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist für die Aufgaben der Veranschaulichung und Beschreibung präsentiert worden. Sie ist nicht als erschöpfend oder die Erfindung auf die präzisen offenbarten Formen einschränkend auszulegen. Angesichts der Offenbarung sind zahlreiche Variationen und Modifikationen der hierin beschriebenen Ausführungsformen für den Fachmann auf dem Gebiet offensichtlich.

Patentansprüche

1. Random-Polytrimethylenetherester, hergestellt durch Polykondensation von 1,3-Propandiol-Reaktant und etwa 10% bis etwa 0,1 Mol% aliphatischer oder aromatischer Disäure oder Diester.
2. Random-Polytrimethylenetherester nach Anspruch 1, hergestellt mit etwa 10% bis etwa 0,1 Mol% aliphatischer oder aromatischer Disäure.
3. Random-Polytrimethylenetherester nach Anspruch 2, hergestellt aus etwa 90% bis etwa 99,9 Mol% des 1,3-Propandiol-Reaktanten und der etwa 10% bis etwa 0,1 Mol% aliphatischen oder aromatischen Disäure.
4. Random-Polytrimethylenetherester nach Anspruch 1, hergestellt aus etwa 95% bis 99,5 Mol% des 1,3-Propandiol-Reaktanten und etwa 5% bis etwa 0,5 Mol% der aliphatischen oder aromatischen Disäure.
5. Random-Polytrimethylenetherester nach Anspruch 2, hergestellt aus etwa 80% bis etwa 99,9 Mol% des 1,3-Propandiol-Reaktanten, den etwa 10% bis etwa 0,1 Mol% der aliphatischen oder aromatischen Disäure und bis zu etwa 10 Mol% eines anderen Diol-Reaktanten als der 1,3-Propandiol-Reaktant.
6. Random-Polytrimethylenetherester nach einem der vorgenannten Ansprüche, wobei der 1,3-Propandiol-Reaktant ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus 1,3-Propandiol und Oligomeren und Präpolymeren von 1,3-Propandiol, die einen Polymerisationsgrad von 2 bis 9 haben, sowie aus Mischungen davon.
7. Random Polytrimethylenetherester nach Anspruch 6, wobei der 1,3-Propandiol-Reaktant 1,3-Propandiol ist.

8. Random-Polytrimethylenetherester nach Anspruch 6, wobei der 1,3-Propandiol-Reaktant ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Präpolymeren von 1,3-Propandiol, die einen Polymerisationsgrad von 4 bis 9 haben, sowie aus Mischungen davon.

9. Random-Polytrimethylenetherester nach einem der vorgenannten Ansprüche, wobei die aliphatische oder aromatische Disäure oder ein solcher Diester ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Terephthalsäure, Dibenzoessäure, Isophthalsäure und Naphthalsäure; Dimethylterephthalat, -Dibenzoat, -Isophthalat, -Naphthalat und -Phthalat, sowie aus Kombinationen davon.

10. Random-Polytrimethylenetherester nach einem der vorgenannten Ansprüche, wobei die aliphatische oder aromatische Disäure Terephthalsäure ist.

11. Random-Polytrimethylenetherester nach Anspruch 1, hergestellt mit Hilfe eines Verfahrens, umfassend die Schritte:

- (a) Bereitstellen von (1) 1,3-Propandiol-Reaktant, (2) aliphatischer oder aromatischer Säure oder eines solchen Esters; und (3) Polykondensationskatalysator; und
- (b) Polykondensieren des 1,3-Propandiol-Reaktanten unter Erzeugung von Random-Polytrimethylenetherester.

12. Thermoplastisches Elastomer, hergestellt aus dem Random-Polytrimethylenetherester nach einem der vorgenannten Ansprüche und einem Polymer, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Polyestern, Polyamiden, Polyurethanen und Polyurethanharnstoffen.

13. Polyetherester-Elastomer, aufweisend ein Weichsegment aus dem Random-Polytrimethylenetherester nach einem der Ansprüche 1 bis 11 und ein Alkylenester-Hartsegment.

14. Polyetherester-Elastomer, aufweisend ein Weichsegment aus dem Random-Polytrimethylenetherester nach einem der Ansprüche 1 bis 11 und ein Tetramethylenester-Hartsegment.

15. Polyetherester-Elastomer, aufweisend ein Weichsegment aus dem Random-Polytrimethylenetherester nach einem der Ansprüche 1 bis 11 und ein Trimethylenester-Hartsegment.

16. Polytrimethylenetheresteramid, aufweisend ein Weichsegment aus dem Random-Polytrimethylenetherester nach einem der Ansprüche 1 bis 11 und ein Polyamid-Hartsegment.

17. Polyurethan- oder Polyurethanharnstoff-Elastomer, hergestellt aus (a) dem Random-Polytrimethylenetherester nach einem der Ansprüche 1 bis 11, (b) Diisocyanat und (c) Diol- oder Diamin-Kettenverlängerer.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen