



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 12 885 T2 2006.06.01**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 245 606 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 63/78 (2006.01)**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 12 885.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP01/03566**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 925 902.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/083582**

(86) PCT-Anmeldetag: **25.04.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **08.11.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.10.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **24.08.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.06.2006**

(30) Unionspriorität:

2000127306	27.04.2000	JP
2000242456	10.08.2000	JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

Teijin Ltd., Osaka, JP

(72) Erfinder:

NAKANE, Mikio, Matsuyama-shi, Ehime 791-8041, JP; YAMAGUCHI, Kentaro, Matsuyama-shi, Ehime 791-8041, JP; TAKENAGA, Fuminori, Matsuyama-shi, Ehime 791-8041, JP

(74) Vertreter:

**HOEGER, STELLRECHT & PARTNER
Patentanwälte, 70182 Stuttgart**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON POLYESTER**

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

Technisches Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyester. Mehr im Besonderen betrifft sie ein Verfahren, um einen eine aromatische Carbonsäure und ein Alkylenglykol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen als Hauptkomponenten aufweisenden Polyester stabil und kontinuierlich herzustellen, während niedrig siedende Substanzen aus einer Glykolkomponente, die aus einem Polykondensationsreaktionsschritt zurückgewonnen wird, entfernt werden, um die Glykolkomponente zu recyclieren.

Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Bisher wurden Polyester, die ein Alkylenglykol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen als hauptsächliche Glykolkomponente enthalten, besonders Polyalkylenterephthalat, aufgrund der ausgezeichneten physikalischen und chemischen Eigenschaften in großem Umfang für verschiedenste Zwecke verwendet. Insbesondere Faser, Folie und andere daraus geformte Produkte werden in großem Umfang in industriellen Textilien, wie Kleidung und Reifenkord, technischen Kunststoffen und dergleichen aufgrund der ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften wie Festigkeit und Elastizitätsmodul sowie Wärmebeständigkeit verwendet.

[0003] Allgemein gesagt, wird Polyalkylenterephthalat für die Verwendung in den oben genannten Anwendungsgebieten durch ein Direktpolymerisationsverfahren oder ein Umesterungsverfahren hergestellt. Das Direktpolymerisationsverfahren beinhaltet die Schritte der Bildung eines Polyester-Vorläufers durch eine Direktveresterungsreaktion zwischen einer Säurekomponente und einer Glykolkomponente und Polykondensation des Polyester-Vorläufers bei Normaldruck oder bei vermindertem Druck. Das Umesterungsverfahren beinhaltet den Schritt der Bildung eines Polyester-Vorläufers durch eine Umesterungsreaktion zwischen einem Niederalkylester einer Säurekomponente und einem Glykol und Polykondensation des Polyester-Vorläufers bei Normaldruck oder bei vermindertem Druck.

[0004] Die Glykolkomponente, die aus dem Polykondensationsreaktionsschritt abdestilliert wird, wird im Allgemeinen durch einen Wärmetauscher vom Röhrentyp oder einen Kondensator vom Nasstyp kondensiert, wiedergewonnen und als Teil eines Rohmaterials wiederverwendet. Allgemein gesagt, enthält das abdestillierte Alkylenglykol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen verschiedene niedrig siedende Substanzen, die als Nebenprodukte hauptsächlich durch eine Zersetzungsreaktion, die während einer Polykondensationsreaktion auftritt, und durch andere

Nebenreaktionen gebildet werden, sowie Wasser, das in dem Veresterungsreaktionsschritt als Nebenprodukt anfällt, und einen Niederalkylalkohol, der im Umesterungsreaktionsschritt als Nebenprodukt anfällt. Zum Beispiel bei der Herstellung von Polybutylenterephthalat enthält 1,4-Butandiol, das aus einer Polykondensationsreaktion abdestilliert wird, Tetrahydrofuran, Wasser und dergleichen, die durch die Dehydratisierungs-/Cyclisierungsreaktion von 1,4-Butandiol selbst gebildet werden. Bei der Herstellung von Polyethylenterephthalat enthält Ethylenglykol, das aus einer Polykondensationsreaktion abdestilliert wird, Acetaldehyd, 2-Methyl-1,3-dioxolan, Methylcellosolve, 1,4-Dioxan, Wasser und dergleichen, die hauptsächlich durch eine Zersetzungsreaktion gebildet werden, die während einer Polykondensationsreaktion erfolgt. Bei der Herstellung von Polypropylenterephthalat enthält 1,3-Propandiol, das aus einer Polykondensationsreaktion abdestilliert wird, Acrolein, Allylalkohol, 3-Ethoxy-1-propanol, Wasser und dergleichen, die hauptsächlich durch eine Zersetzungsreaktion gebildet werden, die während einer Polykondensationsreaktion erfolgt. Wenn die obige Glykolkomponente direkt, ohne Destillation, als Rohmaterial verwendet wird, ist daher die Destillationsbelastung einer einem Umesterungsreaktor oder Veresterungsreaktor zugeordneten Destillationskolonne durch diese in der Glykolkomponente enthaltenen niedrig siedenden Substanzen erhöht oder verändert, wodurch das Problem auftritt, dass das Herstellungsverfahren instabil wird. Insbesondere wenn die enthaltene Wassermenge groß ist, wird die Aktivität eines Reaktionskatalysators behindert, wird der Reaktionsfaktor nicht konstant, wird das Herstellungsverfahren instabil, variiert die Qualität des Endproduktes oder verschlechtert sich die Farbe des Endproduktes. Um diese Probleme zu vermeiden, ist es wünschenswert, dass die Glykolkomponente einem Destillationsschritt separat von einem System unterworfen wird, damit sie vor dem Recyclieren gereinigt wird. Da dieses Verfahren nicht nur größere Investitionen in die Installation der Anlage erfordert, wie eine Destillationskolonne und einen Lagerbehälter, sondern auch hohe Betriebskosten, kann man nicht sagen, dass dieses Verfahren ökonomisch vorteilhaft ist. Daher werden Verfahren vorgeschlagen, bei denen das Verfahren selbst dann nicht instabil wird, wenn die abdestillierte Glykolkomponente ohne Reinigung als Rohmaterial recycliert wird.

[0005] Als ein solches Verfahren offenbart JP-B 55-33734 (der hier verwendete Ausdruck "JP-B" bedeutet „geprüfte japanische Patentveröffentlichung“) ein Verfahren zur Herstellung von Polybutylenterephthalat, wobei eine bei einem Druck von weniger als 101 kPa und 0,27 kPa oder mehr in einem Polykondensationsreaktionsschritt als Destillat aus dem Polykondensationsreaktionsschritt abdestillierte Glykolkomponente ohne Reinigung durch einen Destillationschritt als Rohmaterial recycliert wird. JP-A

10-279677 (der hier verwendete Ausdruck „JP-A“ bedeutet „ungeprüfte veröffentlichte japanische Patentanmeldung“) offenbart ein Direktpolymerisationsverfahren für Polyester, wobei eine aus einem zweiten Veresterungsreaktionsbehälter abdestillierte Glykolkomponente ohne Reinigung durch einen Destillationsschritt als Rohmaterial recycelt wird. JP-A 09-124783 offenbart ein Polyester-Herstellungsverfahren, bei dem eine aus einem Polykondensationsreaktionsschritt abdestillierte Glykolkomponente als Rohmaterial recycelt wird, um ohne Reinigung durch einen Destillationsschritt in einem Verfahren der Direktpolymerisation einem Veresterungsreaktionsbehälter zugeführt zu werden. Da die Glykolkomponente jedoch genug Wasser enthält, um in allen obigen Verfahren einen Katalysator zu deaktivieren, kommt, wenn sie als Rohmaterial für eine Umesterungsreaktion oder eine Veresterungsreaktion recycelt wird, Wasser mit dem Katalysator in Kontakt und beeinflusst dessen Aktivität, wodurch eine Fluktuation des Prozesses unvermeidlich wird.

[0006] JP-A 04-65426 offenbart ein Polyesterherstellungsverfahren, bei dem eine abdestillierte Glykolkomponente in Grenzen direkt recycelt wird, um sicherzustellen, dass der in allen Rohmaterialien enthaltene gesamte Wassergehalt 0,5 Gew.-% oder weniger beträgt. In diesem Fall kann das Verfahren stabilisiert werden, aber die Glykolkomponente, die recycelt werden kann, ist mengenmäßig sehr gering und das meiste von der abdestillierten Glykolkomponente muss gereinigt werden. Daher ist die Installation einer Destillationsapparatur unerlässlich und das Verfahren kann nicht wirtschaftlich genannt werden.

[0007] JP-B 7-100734 zeigt ein Verfahren der Direktpolymerisation von Polybutylenterephthalat, bei dem eine Tetrahydrofuran und Wasser enthaltende Glykolkomponente, die ein Kondensat aus einer Polykondensationsvorrichtung ist, einer einem Veresterungsreaktor zugeordneten Destillationskolonne in den Beispielen zugeführt wird. Dieses Polyesterherstellungsverfahren ist effektiv, weil keine neue Destillationsapparatur als Zusatzausstattung erforderlich ist. Da jedoch Tetrahydrofuran und andere niedrig siedende Substanzen gleichzeitig zugeführt werden, steigt die Destillationsbelastung der dem Umesterungsreaktor oder Veresterungsreaktor zugeordneten Destillationskolonne. Das wird bei diesem Verfahren nicht berücksichtigt, und es ist schwierig, den angestrebten Gesamtgehalt an niedrig siedenden Substanzen nach diesem Verfahren allein zu erreichen.

[0008] JP-A 53-126096 lehrt ein Verfahren zur Herstellung von Polyethylenterephthalat nach dem Direktpolymerisationsverfahren, bei dem eine in einem Veresterungsreaktionsschritt gebildete Ethylenglykolkomponente in eine einem Veresterungsreaktor zugeordnete Destillationskolonne eingeführt wird, um niedrig siedende Komponenten zu entfernen, und

dann als Rohmaterial recycelt wird. Es wird nur der Veresterungsreaktionsschritt bei diesem Verfahren berücksichtigt, und das Recyclieren der in dem Polykondensationsschritt gebildeten Ethylenglykolkomponente wie sie ist wird überhaupt nicht erwähnt. D.h. dass in dem Polykondensationsschritt gebildetes Ethylenglykol in einem Destillationsschritt in großem Maßstab separat vom System gereinigt werden muss. Daher kann das Verfahren nicht immer wirtschaftlich genannt werden.

[0009] JP-A 60-163918 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polyethylenterephthalat nach dem Direktpolymerisationsverfahren, bei dem ein Gas, das im Wesentlichen aus einer von einem Polykondensationsreaktor gebildeten Ethylenglykolkomponente besteht, durch einen Kondensator vom Nasstyp kondensiert wird und das Kondensat in eine einem Veresterungsreaktor zugeordnete Destillationskolonne eingeführt wird, um niedrig siedende Verunreinigungen zu entfernen, und als Rohmaterial recycelt wird. Dieses Verfahren zur Herstellung von Polyethylenterephthalat ist effektiv, weil keine neue Destillationsapparatur als Zusatzausstattung erforderlich ist, aber die Destillationsbelastung der dem Veresterungsreaktor zugeordneten Destillationskolonne steigt, und es muss eine große Destillationskolonne eingebaut werden. Daher kann man nicht immer sagen, dass dieses Verfahren wirtschaftlich ist, und es ist schwierig, den angestrebten Gesamtgehalt an niedrig siedenden Substanzen durch dieses Verfahren allein zu erreichen.

[0010] JP-A 55-56120 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polyethylenterephthalat nach dem Direktpolymerisationsverfahren, bei dem eine aus einem Veresterungsreaktionsschritt abdestillierte Ethylenglykolkomponente und eine aus einem Polykondensationsreaktionsschritt abdestillierte und zurückgewonnene Ethylenglykolkomponente miteinander vermischt und als Rohmaterial recycelt werden. In diesem Verfahren muss Ethylenglykol, das in einem separaten Schritt gereinigt wird, einem Kondensator vom Nasstyp, der einem Polykondensationsreaktor zugeordnet ist, als recycelte Flüssigkeit in großen Mengen zugeführt werden. Wie in anderen Verfahren muss Ethylenglykol mit einer Destillationsapparatur in einem separaten Schritt gereinigt werden. Daher kann man nicht immer sagen, dass das Verfahren wirtschaftlich ist.

Zusammenfassung der Erfindung

[0011] Im Hinblick auf die obigen Probleme ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung die Bereitstellung eines Verfahrens zur kontinuierlichen Herstellung eines Polyesters durch Polymerisieren einer aromatischen Dicarbonsäure oder eines Niederalkylesters davon und einer Glykolkomponente, die im Wesentlichen aus einem Alkylenglykol mit 2 bis 4 Koh-

lenstoffatomen besteht, wobei die Glykolkomponente, die im Wesentlichen aus einem Alkylenglykol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen besteht, das aus einem Polykondensationsreaktionsschritt abdestilliert wird, ohne Reinigung unter Verwendung einer Großdestillationsapparatur als Rohmaterial recycelt wird, der Reaktionsschritt dadurch nicht instabil wird, ein Polyester mit stabiler Qualität erhalten wird, die Anlage vereinfacht werden kann und die Betriebskosten gesenkt werden können.

[0012] Andere Ziele und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden anhand der folgenden Beschreibung klar.

[0013] Erfindungsgemäß werden die obigen Ziele und Vorteile der vorliegenden Erfindung erreicht durch ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines aromatischen Polyesters, umfassend eine aromatische Dicarbonsäure als hauptsächliche Dicarbonsäurekomponente und mindestens ein Glykol, das aus der aus Ethylenglykol, 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol bestehenden Gruppe ausgewählt ist, als hauptsächliche Glykolkomponente, durch eine Veresterungs- oder Umesterungsreaktion und eine Polykondensationsreaktion, wobei das das obige Glykol aus der Polykondensationsreaktion enthaltende Destillat zur Entfernung niedrig siedender Substanzen mindestens einer Flash-Destillation unterworfen wird und mindestens ein Teil des Rückstandes als Teil des obigen Glykols für die Veresterungs- oder Umesterungsreaktion recycelt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das dieses Glykol enthaltende Destillat aus der Polykondensationsreaktion einer Destillationskolonne zugeführt wird, die in dem Schritt der Durchführung einer Umesterungs- oder Veresterungsreaktion verwendet wird, ehe es der Flash-Destillation unterworfen wird, und dass dann das Sumpfprodukt der Destillationskolonne dieser Flash-Destillation unterworfen wird.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0014] **Fig. 1** ist ein typisches Fließschema, das bestimmte Merkmale der vorliegenden Erfindung illustriert;

[0015] **Fig. 2** ist ein typisches Fließschema zur Durchführung der vorliegenden Erfindung; und

[0016] **Fig. 3** ist noch ein anderes typisches Fließschema zur Durchführung der vorliegenden Erfindung.

Die bevorzugte Ausführungsform der Erfindung

[0017] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung wird im Folgenden beschrieben.

[0018] Der aromatische Polyester, der gemäß der

vorliegenden Erfindung hergestellt werden soll, ist ein Polyester aus einer aromatischen Dicarbonsäure als der hauptsächlichen Dicarbonsäurekomponente und Ethylenglykol, 1,3-Propandiol oder 1,4-Butandiol als der hauptsächlichen Glykolkomponente.

[0019] Die Reaktionen zur Herstellung des obigen aromatischen Polyesters in der vorliegenden Erfindung sind eine Umesterungs- (Ester austausch-) oder eine Veresterungsreaktion und eine anschließende Polykondensationsreaktion. Vorzugsweise ist die aromatische Dicarbonsäurekomponente von einem Rohmaterial abgeleitet, das als Niederalkylester einer aromatischen Dicarbonsäure in der Umesterungsreaktion verwendet wird, oder von einem Rohmaterial, das als freie aromatische Dicarbonsäure in der Veresterungsreaktion verwendet wird.

[0020] Beispiele für die in der vorliegenden Erfindung verwendete aromatische Dicarbonsäure schließen ein: Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, Diphenoxycarbonsäure und Diphenoxyethandicarbonsäure. Beispiele für den Niederalkylester der aromatischen Dicarbonsäure schließen ein: Dimethylterephthalat, Dimethylisophthalat und Dimethylnaphthalindicarboxylat.

[0021] In der vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck "hauptsächliche Glykolkomponente", die der Polyester enthält, dass die Menge der Komponente 50 Mol-% oder mehr, vorzugsweise 80 Mol-% oder mehr, bevorzugter 98 Mol-% oder mehr, von der Gesamtheit der Glykolkomponenten ausmacht.

[0022] Das Alkylenglykol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ist Ethylenglykol, 1,3-Propandiol oder 1,4-Butandiol.

[0023] Andere Glykolkomponenten als das Alkylenglykol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die in einer kleinen Menge verwendet werden können, schließen ein: Ethylenglykol (wenn das hauptsächlich verwendete Glykol ein anderes als Ethylenglykol ist), Neopentylglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol (wenn das hauptsächlich verwendete Glykol ein anderes als 1,3-Propandiol ist), 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol (wenn das hauptsächlich verwendete Glykol ein anderes als 1,4-Butandiol ist), 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2-Cyclohexandimethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyalkylenglykol und Propylenglykol. Diese Glykolkomponenten können allein oder in einer Kombination von zwei oder mehr verwendet werden. Das Alkylenglykol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen kann in einer Menge von 100 Mol-% der Gesamtheit der Glykolkomponenten vorhanden sein.

[0024] Eine polyfunktionelle Verbindung mit einer Funktionalität von 3 oder mehr, wie Trimellitsäure,

Pyromellitsäure oder Glycerol, oder eine monofunktionelle Verbindung, wie Benzoesäure oder Phenylisocyanat, kann in den Polyester gemäß dieser Erfindung copolymerisiert werden.

[0025] Der Polyester der vorliegenden Erfindung wird in Gegenwart eines Katalysators hergestellt.

[0026] Der in der vorliegenden Erfindung verwendete Katalysator ist ein bekannter Reaktionskatalysator, wie z.B. Antimonverbindungen, Manganverbindungen, Titanverbindungen, Zinnverbindungen, Zinkverbindungen, Magnesiumverbindungen und Germaniumverbindungen. Die Position des Polyesters, wo der Katalysator eingeführt wird, und die Art der Zuführung des Katalysators sind nicht speziell eingeschränkt und können entsprechend den Produktionsbedingungen geeignet bestimmt werden.

[0027] Gegebenenfalls kann mehr als eines von anderen thermoplastischen Harzen, Additiven, anorganischen Füllstoffen und organischen Füllstoffen, die üblicherweise verwendet werden, den Reaktionsschritten gemäß der vorliegenden Erfindung direkt oder zusammen mit der Glykolkomponente zugesetzt werden, oder sie können direkt am Auslass des letzten Polykondensationsreaktors durch eine Formmaschine, einen Extruder oder Mischer eingeknetet werden. Nach dem Pelletieren können sie selbstverständlich wieder geschmolzen und geknetet werden.

[0028] In der vorliegenden Erfindung sind die niedrig siedenden Substanzen, die vom Destillat oder Sumpfprodukt, das ein Alkylenglykol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen enthält, abgetrennt werden, Wasser, Acetaldehyd, 2-Methyl-1,3-dioxolan und Methylcellulose und/oder andere als diese mit einem Siedepunkt von 165 °C oder weniger, wenn Ethylenglykol als das Alkylenglykol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen verwendet wird. Wenn 1,3-Propandiol als das Alkylenglykol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen verwendet wird, sind die niedrig siedenden Substanzen Wasser, Allylalkohol, Acrolein und 3-Ethoxy-1-propanol und/oder andere als diese mit einem Siedepunkt von 165 °C oder weniger. Wenn 1,4-Butandiol als das Alkylenglykol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen verwendet wird, sind die niedrig siedenden Substanzen Tetrahydrofuran und Wasser und/oder andere als Tetrahydrofuran mit einem Siedepunkt von 165 °C oder weniger.

[0029] Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen detailliert beschrieben. Die [Fig. 1](#), [Fig. 2](#) und [Fig. 3](#) sind Fließschemata zur Durchführung der vorliegenden Erfindung. In den Figuren bezeichnen gleiche Bezugszeichen gleiche Elemente.

[0030] In der vorliegenden Erfindung, wie sie oben

beschrieben ist, wird das ein Glykol enthaltende Destillat aus der Polykondensationsreaktion mindestens einer Flash-Destillation unterworfen, um die niedrig siedenden Substanzen zu entfernen, und mindestens ein Teil des Rückstands wird als Teil des obigen Glykols in die obige Veresterungs- oder Umesterungsreaktion recycelt.

[0031] Das obige Verfahren wird unter Bezugnahme auf [Fig. 1](#) beschrieben.

[0032] In der [Fig. 1](#) bezeichnet das Bezugszeichen **1** einen Umesterungsreaktor und **2** eine Destillationskolonne, die dem Umesterungsreaktor **1** zugeordnet und durch die Leitung **7** mit dem Umesterungsreaktor **1** verbunden ist. Als Rohmaterialien, die dem Umesterungsreaktor **1** zuzuführen sind, wird Dimethylterephthalat von einer Leitung **5** und ein Alkylenglykol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und ein Reaktionskatalysator durch eine Leitung **6** zugeführt. Methanol, das Wasser, andere niedrig siedende Substanzen aus Zersetzung und ein Alkylenglykol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen enthält, das aus dem Umesterungsreaktor **1** abdestilliert, wird aus der Leitung **7** in die dem Umesterungsreaktor **1** zugeordnete Destillationskolonne **2** geführt. Weiters wird Dampf, der im Wesentlichen aus Methanol besteht und zum oberen Abschnitt der Destillationskolonne **2** aufsteigt, von einem Kondensator **16** kondensiert, geht durch eine Leitung **19** und wird aus dem System abgegeben. Das Sumpfprodukt der dem Umesterungsreaktor zugeordneten Destillationskolonne **2**, das ein Alkylenglykol mit bis 4 Kohlenstoffatomen als Hauptkomponente enthält, zirkuliert durch eine Pumpe **3** und eine Heizvorrichtung **15** und wird auch als Teil eines Rohmaterials für die Umesterungsreaktion durch Leitung **14** zugeführt. Das Bezugszeichen **11** bezeichnet einen Flash-Destillationsapparat, der über die Leitung **17** mit einem Vakuumgenerator (nicht gezeigt) verbunden ist. Eine niedrig siedende Substanzen enthaltende Glykolkomponente, die aus einem Polykondensationsreaktionsschritt rückgewonnen wird, wird von einer Heizvorrichtung **18** durch eine Leitung **10** erhitzt und in den Flash-Destillationsapparat **11** geführt. Die Alkylenglykolkomponente mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, von der die niedrig siedenden Substanzen durch den Flash-Destillationsapparat **11** abgetrennt wurden, wird in den Umesterungsreaktor **1** von einer Leitung **8** durch eine Pumpe **4** zurückgeführt und als Teil des zurückgeführten Rohmaterials recycelt. Die von dem Flash-Destillationsapparat **11** abgetrennten niedrig siedenden Substanzen werden durch einen Kondensator **13** kondensiert und über eine Leitung **12** aus dem System abgegeben. Ein Polymer mit niedrigem Molekulargewicht, das Bishydroxyalkylterephthalat enthält, das das Produkt der Umesterungsreaktion ist, wird einem ersten Polykondensationsreaktor (nicht gezeigt) über eine Leitung **9** zugeführt.

[0033] Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung wird durchgeführt, indem das obige Glykol enthaltende Destillat aus der Polykondensationsreaktion der Destillationskolonne, die dem Umesterungs- oder Veresterungsreaktionsschritt zugeordnet ist, zugeführt wird, ehe es der obigen Flash-Destillation unterworfen wird, und das Sumpfprodukt der Destillationskolonne der obigen Flash-Destillation unterworfen wird.

[0034] Dieses Verfahren wird unter Bezugnahme auf die [Fig. 2](#) beschrieben.

[0035] [Fig. 2](#) ist ein Fließschema, wenn die aus dem Polykondensationsreaktionsschritt gewonnene Alkylenglykolkomponente mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen zur Abtrennung niedrig siedender Substanzen in die Destillationskolonne **2** geführt wird, die dem Umesterungsreaktor zugeordnet ist, und in den Flash-Destillationsapparat geführt wird. Die Alkylenglykolkomponente mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die aus dem Polykondensationsreaktionsschritt abdestilliert, wird als Sumpfprodukt der Destillationskolonne **2**, die dem Umesterungsreaktor zugeordnet ist, zusammen mit der Alkylenglykolkomponente mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die aus dem Umesterungsreaktor **1** abdestilliert, entnommen, und ein Teil des Sumpfproduktes wird durch die Pumpe **3** in den Flash-Destillationsapparat **11** geführt. Der Rest des Sumpfproduktes wird durch die Heizvorrichtung **15** in die Destillationskolonne **2** geführt, die dem Umesterungsreaktor zugeordnet ist, wie in dem in der [Fig. 1](#) gezeigten Verfahren. Die Alkylenglykolkomponente mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, von der niedrig siedende Substanzen durch den Flash-Destillationsapparat **11** abgetrennt wurden, wird durch die Leitung **8** in den Umesterungsreaktor **1** geführt und wieder verwendet. Das Polymer mit niedrigem Molekulargewicht, das Bishydroalkylterephthalat enthält, das das Produkt der Umesterungsreaktion ist, wird durch die Leitung **9** in den ersten Polykondensationsreaktor (nicht gezeigt) geführt.

[0036] Das Verfahren gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird durchgeführt, indem das Glykol enthaltende Destillat von der Polykondensationsreaktion einer Flash-Destillation, die aus einer ersten Flash-Destillation und einer zweiten Flash-Destillation besteht, unterworfen wird, der Rückstand der ersten Flash-Destillation in eine Destillationskolonne geführt wird, die dem Umesterungs- oder Veresterungsreaktionsschritt zugeordnet ist, ehe er der zweiten Flash-Destillation unterworfen wird, und das Sumpfprodukt dieser Destillationskolonne der zweiten Flash-Destillation unterworfen wird.

[0037] Dieses Verfahren wird unter Bezugnahme auf [Fig. 3](#) beschrieben.

[0038] [Fig. 3](#) ist ein Fließschema, wenn die im Polykondensationschritt gewonnene Alkylenglykolkomponente mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in einen Flash-Destillationsapparat **21** eingeführt und dann in die Destillationskolonne **2** geführt wird, die dem Umesterungsreaktor **1** zugeordnet ist, und das Sumpfprodukt der Destillationskolonne **2** einem anderen Flash-Destillationsapparat **11** zugeführt wird. Der Flash-Destillationsapparat **21** ist mit einem Vakuumgenerator (nicht gezeigt) durch einen Kondensator **22** und eine Leitung **24** verbunden. Die niedrig siedende Substanzen enthaltende Alkylenglykolkomponente mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die aus der Polykondensationsreaktion gewonnen wurde, wird von der Heizvorrichtung **26** durch eine Leitung **25** erhitzt und in den Flash-Destillationsapparat **21** geführt. Danach wird sie von der Heizvorrichtung **18** durch eine Pumpe **20** erhitzt und in die Destillationskolonne **2** eingeführt, die dem Umesterungsreaktor zugeordnet ist. Da einige der niedrig siedenden Substanzen bereits abgetrennt und von der Alkylenglykolkomponente mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die der Destillationskolonne **2** zuzuführen ist, durch den Flash-Destillationsapparat **21** von einer Leitung **23** entfernt wurde, hat die Alkylenglykolkomponente einen kleinen Einfluss auf die Betriebsbelastung der dem Umesterungsreaktor zugeordneten Destillationskolonne **2**. Danach wird diese Alkylenglykolkomponente mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen als Sumpfprodukt der Destillationskolonne **2** genommen, die dem Umesterungsreaktor zugeordnet ist, zusammen mit der Alkylenglykolkomponente mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die aus dem Umesterungsreaktor **1** abdestilliert, und in den Flash-Destillationsapparat **11** durch die Pumpe **3** eingeführt. Der Rest des Sumpfproduktes wird in die dem Umesterungsreaktor zugeordnete Destillationskolonne **2** durch die Heizvorrichtung **15** geführt, wie in den in [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) gezeigten Verfahren. Die Alkylenglykolkomponente mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, aus der niedrig siedende Substanzen durch den Flash-Destillationsapparat **11** entfernt wurden, wird dem Umesterungsreaktor **1** durch die Leitung **8** zugeführt und wieder verwendet. Das Bishydroxyalkylterephthalat enthaltende Polymer mit niedrigem Molekulargewicht, das das Produkt der Umesterungsreaktion ist, wird durch die Leitung **9** dem ersten Polykondensationsreaktor (nicht gezeigt) zugeführt.

[0039] Das Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyalkylterephthalat nach dem Umesterungsverfahren mit der wie oben beschrieben aufgebauten Vorrichtung wird im Detail unter Bezugnahme auf die [Fig. 1](#), [Fig. 2](#) und [Fig. 3](#) beschrieben.

[0040] In [Fig. 1](#) werden Dimethylterephthalat, Alkylenglykol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und Tetrabutoxiditanat als Rohmaterialien zuerst in den Umesterungsreaktor **1** gebracht. Das Molverhältnis des Alkylenglykols mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen zu dem Dimethylterephthalat ist vorzugsweise 1,1:1 bis 2,5:1.

vorzugsweise 1,3:1 bis 2,0:1. Die Innentemperatur des Umesterungsreaktors wird z.B. auf 150 bis 260 °C gesetzt, und die zugeführten Rohmaterialien werden unter Normaldruck einer Umesterungsreaktion unterworfen. Als Nebenprodukt gebildeter Dampf, der überdestillierendes Methanol als Hauptkomponente enthält, wird aus der Leitung **7** in die Destillationskolonne **2** geführt, die dem Umesterungsreaktor zugeordnet ist. Das Reaktionsprodukt der Umesterungsreaktion wird einem Polykondensationsreaktionsschritt zugeführt, um eine Polykondensationsreaktion bei einer Temperatur von 200 bis 300 °C und vermindertem Druck durchzuführen. Die Anzahl und Art der Umesterungsreaktoren und der Polykondensationsreaktoren sind nicht besonders eingeschränkt. Auch der Betriebsdruck und die Betriebstemperatur sind nicht besonders eingeschränkt. Diese Reaktionen können, falls erforderlich, in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt werden. Außerdem wird das schließlich erhaltene Polyalkylenterephthalat-Polymer in einem Granulationsschritt oder dergleichen pelletiert, und das Molekulargewicht wird durch Festphasenpolymerisation nach Bedarf weiter erhöht.

[0041] Der als Nebenprodukt gebildete Dampf, der ein Alkylenglykol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen als Hauptkomponente enthält und der aus jedem Polykondensationsreaktor destilliert, wird durch einen Kondensator kondensiert, und das kondensierte Destillat wird durch die Leitung **10** und die Heizvorrichtung **18** in den Flash-Destillationsapparat **11** geführt. Da Verunreinigungen, einschließlich eines zusammenbackenden zerstreuten Produktes, in dem Destillat enthalten sind, wird das zusammenbackende zerstreute Produkt vorzugsweise durch ein Metallnetzfilter oder einen Zentrifugalseparator daraus entfernt, ehe es in die Heizvorrichtung **18** geführt wird. Der Betriebsdruck des Flash-Destillationsapparats **11** und die Temperatur der Alkylenglykolkomponente mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die aus dem Polykondensationsreaktionsschritt gewonnen und in den Flash-Destillationsapparat **11** geführt wird, sind nicht beschränkt, wenn sie die Farbe des Endproduktes nicht verschlechtern, die Aktivität des Katalysators nicht behindern oder den Destillationsschritt der dem Umesterungsreaktor zugeordneten Destillationskolonne oder andere Schritte nicht beeinflussen, wenn die Alkylenkomponente mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, aus der niedrig siedende Substanzen abgetrennt wurden, als Rohmaterial recycelt wird. Da die Aktivität des Katalysator behindert wird, wenn die von der Alkylenglykolkomponente mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen abgetrennte Menge Wasser klein ist, werden, wenn 1,3-Propandiol oder 1,4-Butandiol als hauptsächliches Alkylenglykol verwendet wird, der Betriebsdruck und die Zuführungstemperatur des Destillats, das 1,3-Propandiol oder 1,4-Butandiol enthält, die beide sicherstellen, dass der Wassergehalt 0,5 Gew.-% oder weniger werden sollte, vorzugsweise

verwendet. Wenn Ethylenglykol als das hauptsächliche Alkylenglykol verwendet wird, werden der Betriebsdruck und die Zuführungstemperatur des Destillats, das Ethylenglykol enthält, die beide sicherstellen, dass der Wassergehalt 0,05 Gew.-% oder weniger werden sollte, vorzugsweise verwendet. Beispielsweise werden ein Vakuumgrad von weniger als 67 kPa und 13 kPa oder mehr und eine Zuführungstemperatur von 130 bis 220 °C verwendet.

[0042] Wenn Ethylenglykol als das hauptsächliche Alkylenglykol verwendet wird und der Gehalt an 2-Methyl-1,3-dioxolan in dem Ethylenglykol enthaltenden Destillat 50 ppm (auf das Gewicht bezogen) übersteigt oder der Gehalt an Methylcellosolve 10 ppm (auf das Gewicht bezogen) übersteigt, verschlechtert sich die Farbe des Produktpolymers.

[0043] Wenn der Gesamtgehalt an anderen niedrig siedenden Substanzen als Wasser, die in der Alkylenglykolkomponente mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die recycelt werden soll, enthalten sind, ansteigt, wächst die Beladung der dem Umesterungsreaktor zugeordneten Destillationskolonne **2**, weswegen große Investitionen in die Verfahrensanlage erforderlich sind, um dem abzuweichen, oder das Verfahren wird instabil. Daher wird es vorgezogen, Methanol und die obigen niedrig siedenden Substanzen durch den Flash-Destillationsapparat zusätzlich zu Wasser abzutrennen.

[0044] [Fig. 2](#) wird nachstehend beschrieben. Der als Nebenprodukt gebildete, ein Alkylenglykol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen als die hauptsächliche Komponente enthaltende Dampf, der aus dem Polykondensationsreaktionsschritt destilliert, wird durch einen Kondensator kondensiert, und das kondensierte Destillat wird in die dem Umesterungsreaktor zugeordnete Destillationskolonne **2** durch die Leitung **10** und die Heizvorrichtung **18** geführt. Es wird als Teil des Sumpfproduktes der Destillationskolonne **2** zusammen mit der Alkylenglykolkomponente mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die aus dem Umesterungsreaktor destilliert, genommen und in den Umesterungsreaktor **1** durch den Flash-Destillationsapparat **11** geführt, um recycelt zu werden. Wenn der Flash-Destillationsschritt kein Problem beinhaltet, kann die Destillationstemperatur gesenkt werden, um die Betriebsbeladung der dem Umesterungsreaktor zugeordneten Destillationskolonne **2** zu vermindern, um die Gesamtkonzentration der niedrig siedenden Substanzen in dem Sumpfpprodukt zu erhöhen.

[0045] [Fig. 3](#) wird als Nächstes beschrieben. Der als Nebenprodukt gebildete Dampf, der ein Alkylenglykol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen als die Hauptkomponente enthält, der aus jedem Polykondensationsreaktor destilliert, wird durch einen Kondensator kondensiert, und das kondensierte Destillat wird in den Flash-Destillationsapparat **21** durch die Leitung **25**

und die Heizvorrichtung **26** geführt. Danach wird es in die dem Umesterungsreaktor zugeordnete Destillationskolonne **2** geführt, als Teil des Sumpfpertes zusammen mit der Alkylenglykolkomponente mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die aus der Umesterungsreaktion destilliert, entnommen und in den Umesterungsreaktor **1** durch den Flash-Destillationsapparat **11** geführt, um recycelt zu werden. Da etwas von den niedrig siedenden Substanzen bereits aus der Alkylenglykolkomponente mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die der dem Umesterungsreaktor zugeordneten Destillationskolonne **2** zugeführt werden soll, durch den Flash-Destillationsapparat **21** abgetrennt und entfernt wurde, wird in diesem Falle eine weitere Reduktion der Beladung der dem Umesterungsreaktor zugeordneten Destillationskolonne **2** als im Verfahren der [Fig. 2](#) erwartet. Außerdem kann, selbst wenn die Gesamtmenge der im Sumpfpert enthaltenen niedrig siedenden Substanzen durch eine Änderung im Schritt der dem Umesterungsreaktor zugeordneten Destillationskolonne **2** erhöht wird, diese Änderung durch den Flash-Destillationsapparat **11** absorbiert werden, wodurch eine weitere Stabilisierung des Verfahrens erwartet werden kann.

[0046] Die Verwendung des oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens beseitigt das Erfordernis, die aus der Polykondensation destillierende Glykolkomponente unter Verwendung einer Destillationsanlage getrennt vom System in großem Maßstab zu reinigen, und ermöglicht eine Senkung der Betriebskosten und eine Vereinfachung der Anlage, da der Reaktionsschritt nicht instabil wird, wenn eine Flash-Destillation in kleinem Maßstab, deren Installations- und Betriebskosten niedrig sind, installiert ist.

[0047] Die Beladung der dem Umesterungsreaktor oder dem Veresterungsreaktor zugeordneten Destillationskolonne kann reduziert werden, indem das Sumpfpert der dem Umesterungsreaktor oder dem Veresterungsreaktor zugeordneten Destillationskolonne entnommen und mit dem Flash-Destillationsapparat destilliert wird, wodurch eine Senkung der Betriebskosten der dem Umesterungsreaktor oder dem Veresterungsreaktor zugeordneten Destillationskolonne und schließlich der Betriebskosten des gesamten Systems ermöglicht wird.

[0048] Durch Destillation mit dem Flash-Destillationsapparat kann der Wassergehalt des Alkylenglykols mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen leicht auf einen vorbestimmten Wert oder weniger geregelt werden, und selbst wenn es als Rohmaterial recycelt wird, wird der Reaktionsschritt nicht instabil, wodurch die Betriebskosten gesenkt werden können und die Anlage vereinfacht werden kann.

BEISPIELE

[0049] Beispiele der gegenständlichen Erfindung

werden unter Bezugnahme auf die Fließschemata der [Fig. 2](#) und [Fig. 3](#) dargelegt.

[0050] Zuerst wird eine Beschreibung des Falles gegeben, bei dem 1,4-Butandiol als Alkylenglykol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen verwendet wird.

Vergleichsbeispiel 1

[0051] In [Fig. 1](#) wurde Dimethylterephthalat kontinuierlich bei einem Durchsatz von 37 kg/h aus der Leitung **5** in den Umesterungsreaktor **1** geführt, und 1,4-Butandiol und Tetrabutoxidtitanat wurden kontinuierlich bei Durchsätzen von 24 kg/h bzw. 0,03 kg/h aus der Leitung **6** in den Umesterungsreaktor **1** geführt, um eine Umesterungsreaktion bei einer Temperatur von 160 bis 190 °C unter Normaldruck durchzuführen. Methanol wurde in einer Menge von 85 % der theoretischen Menge abdestilliert, um ein Polymer mit niedrigem Molekulargewicht, das Bishydroxybutylterephthalat enthielt, zu erhalten. Danach wurde das erhaltene Polymer mit niedrigem Molekulargewicht, das Bishydroxybutylterephthalat enthielt, kontinuierlich durch die Leitung **9** in den ersten Polykondensationsreaktor geführt, um eine Polykondensationsreaktion bei einer Temperatur von 230 °C und einem Vakuumgrad von 4,0 kPa durchzuführen, um ein niedriges Polybutylterephthalat-Polymer zu erhalten. Anschließend wurde das erhaltene niedrige Polymer kontinuierlich in den letzten Polykondensationsreaktor geführt, um eine Polykondensationsreaktion bei einer Temperatur von 247 bis 248 °C und einem Vakuumgrad von 0,2 kPa durchzuführen. Das erhaltene Polybutylterephthalatpolymer hatte eine Grenzviskosität (Wert berechnet aus einer Lösungsviskosität, gemessen bei 35 °C in ortho-Chlorphenol) von 0,62 und wurde durch eine Zahnradpumpe entnommen und in einem Granulierungsschritt pelletiert.

[0052] Das 1,4-Butandiol enthaltende Destillat, das 1,6 Gew.-% Tetrahydrofuran, 12 Gew.-% Methanol und 0,7 Gew.-% Wasser enthielt, aus dem ersten Polykondensationsreaktor und dem letzten Polykondensationsreaktor wurde durch die Heizvorrichtung **18** auf 150 °C erhitzt und bei einem Durchsatz von 7 kg/h durch die Leitung **10** in den Flash-Destillationsapparat **11** geführt. Der Betriebsdruck des Flash-Destillationsapparats **11** wurde auf 27 kPa geregelt. Die 1,4-Butandiolkomponente, aus der die niedrig siedenden Substanzen durch den Flash-Destillationsapparat **11** abgetrennt wurden, enthielt 0,2 Gew.-% Tetrahydrofuran, 2 Gew.-% Methanol und 0,3 Gew.-% Wasser. Diese 1,4-Butandiolkomponente wurde bei einem Durchsatz von 6 kg/h durch die Leitung **8** in den Umesterungsreaktor **1** geführt und als Teil eines Glykols als Ausgangsmaterial wiederverwendet. Die Zuführrate von 1,4-Butandiol aus der Leitung **6** wurde auf 18 kg/h reduziert.

Beispiel 1

[0053] In [Fig. 2](#) wurde Dimethylterephthalat bei einem Durchsatz von 37 kg/h kontinuierlich aus der Leitung **5** in den Umesterungsreaktor **1** geführt, und 1,4-Butandiol und Tetrabutoxidtitanat wurden bei Durchsätzen von 24 kg/h bzw. 0,03 kg/h kontinuierlich aus der Leitung **6** in den Umesterungsreaktor **1** geführt, um eine Umesterungsreaktion bei einer Temperatur von 160 bis 190 °C unter Normaldruck durchzuführen. Methanol wurde in einer Menge von 85 % der theoretischen Menge abdestilliert, um ein Polymer mit niedrigem Molekulargewicht, das Bishydroxybutylterephthalat enthielt, zu erhalten. Das erhaltene Bishydroxyethylterephthalat enthaltende Polymer mit niedrigem Molekulargewicht wurde kontinuierlich durch die Leitung **9** in den ersten Polykondensationsreaktor geführt, um eine Polykondensationsreaktion bei einer Temperatur von 230 °C und einem Vakuumgrad von 4,0 kPa durchzuführen, um ein niedriges Polybutylenterephthalat-Polymer zu erhalten. Anschließend wurde das erhaltene niedrige Polymer kontinuierlich in den letzten Polykondensationsreaktor geführt, um eine Polykondensationsreaktion bei einer Temperatur von 247 bis 248 °C und einem Vakuumgrad von 0,2 kPa durchzuführen. Das erhaltene Polybutylenterephthalat-Polymer hatte eine Grenzviskosität (Wert berechnet aus einer Lösungsviskosität, gemessen bei 35 °C in ortho-Chlorphenol) von 0,62 und wurde durch die Zahnradpumpe entnommen und in einem Granulationsschritt pelletiert.

[0054] Das 1,4-Butandiol enthaltende Destillat, das 1,6 Gew.-% Tetrahydrofuran, 12 Gew.-% Methanol und 0,7 Gew.-% Wasser enthielt, aus dem ersten Polykondensationsreaktor und dem letzten Polykondensationsreaktor wurde durch die Heizvorrichtung **18** auf 150 °C erhitzt und in die dem Umesterungsreaktor zugeordnete Destillationskolonne **2** bei einem Durchsatz von 7 kg/h durch die Leitung **10** zugeführt. Das 1,4-Butandiol wurde dem Flash-Destillationsapparat **11** bei 150 °C und einer Gesamtrate von 11 kg/h zusammen mit der 1,4-Butandiolkomponente zugeführt, die in die dem Umesterungsreaktor zugeordnete Destillationskolonne **2** aus dem Umesterungsreaktor **1** bei einer Rate von 4 kg/h destillierte. Der Betriebsdruck des Flash-Destillationsapparats **11** wurde auf 27 kPa geregelt. Die 1,4-Butandiolkomponente, aus der die niedrig siedenden Substanzen durch den Flash-Destillationsapparat **11** entfernt wurden, enthielt 0,1 Gew.-% oder weniger Tetrahydrofuran, 0,1 Gew.-% oder weniger Methanol und 0,2 Gew.-% Wasser. Diese 1,4-Butandiolkomponente wurde dem Umesterungsreaktor **1** bei einem Durchsatz von 10 kg/h durch die Leitung **8** zugeführt und als Teil eines Glykols als Ausgangsmaterial wiederverwendet. Die Zuführrate von 1,4-Butandiol aus der Leitung **6** wurde auf 18 kg/h reduziert.

Beispiel 2

[0055] In [Fig. 3](#) wurde Dimethylterephthalat kontinuierlich bei einem Durchsatz von 37 kg/h aus der Leitung **5** in den Umesterungsreaktor **1** geführt, und 1,4-Butandiol und Tetrabutoxidtitanat wurden bei einem Durchsatz von 24 kg/h bzw. 0,03 kg/h kontinuierlich aus der Leitung **6** in den Umesterungsreaktor **1** geführt, um eine Umesterungsreaktion bei einer Temperatur von 160 bis 190 °C unter Normaldruck durchzuführen. Methanol wurde in einer Menge von 85 % der theoretischen Menge abdestilliert, um ein Polymer mit niedrigem Molekulargewicht, das Bishydroxybutylterephthalat enthielt, zu erhalten. Dann wurde das erhaltene Bishydroxybutylterephthalat enthaltende Polymer mit niedrigem Molekulargewicht kontinuierlich durch die Leitung **9** in den ersten Polykondensationsreaktor geführt, um eine Polykondensationsreaktion bei einer Temperatur von 230 °C und einem Vakuumgrad von 4,0 kPa durchzuführen, um ein niedriges Polybutylenterephthalat-Polymer zu erhalten. Anschließend wurde das erhaltene niedrige Polymer kontinuierlich in den letzten Polykondensationsreaktor geführt, um eine Polykondensationsreaktion bei einer Temperatur von 247 bis 248 °C und einem Vakuumgrad von 0,2 kPa durchzuführen. Das erhaltene Polybutylenterephthalat-Polymer hatte eine Grenzviskosität (Wert berechnet aus einer Lösungsviskosität, gemessen bei 35 °C in ortho-Chlorphenol) von 0,62 und wurde durch die Zahnradpumpe entnommen und in einem Granulationsschritt pelletiert.

[0056] Das 1,4-Butandiol enthaltende Destillat, das 1,6 Gew.-% Tetrahydrofuran, 12 Gew.-% Methanol und 0,7 Gew.-% Wasser enthielt, aus dem ersten Polykondensationsreaktor und dem letzten Polykondensationsreaktor wurde durch die Heizvorrichtung **26** auf 150 °C erhitzt und bei einem Durchsatz von 7 kg/h durch die Leitung **25** in den Flash-Destillationsapparat **21** geführt. Der Betriebsdruck des Flash-Destillationsapparats **21** wurde auf 27 kPa geregelt. Die 1,4-Butandiolkomponente, aus der die niedrig siedenden Substanzen durch die Flash-Destillationsapparat **21** abgetrennt wurden, enthielt 0,2 Gew.-% Tetrahydrofuran, 2 Gew.-% Methanol und 0,3 Gew.-% Wasser. Diese 1,4-Butandiolkomponente wurde durch die Heizvorrichtung **18** wieder auf 150 °C erhitzt und durch die Leitung **10** in die dem Umesterungsreaktor zugeordnete Destillationskolonne **2** geführt. Sie wurde bei 150 °C und einer Gesamtrate von 11 kg/h zusammen mit der 1,4-Butandiolkomponente, die in die Destillationskolonne **2** aus dem Umesterungsreaktor **1** bei einem Durchsatz von 4 kg/h destillierte, in den Flash-Destillationsapparat **11** geführt. Der Betriebsdruck des Flash-Destillationsapparats **11** wurde auf 27 kPa geregelt. Die 1,4-Butandiolkomponente, aus der die niedrig siedenden Substanzen durch den Flash-Destillationsapparat **11** entfernt wurden, enthielt 0,1 Gew.-% oder weniger Tetrahydrofu-

ran, 0,1 Gew.-% oder weniger Methanol und 0,1 Gew.-% Wasser. Diese 1,4-Butandiolkomponente wurde bei einem Durchsatz von 10 kg/h durch die Leitung **8** in den Umesterungsreaktor **1** geführt und als Teil eines Glykols als Ausgangsmaterial wiederverwendet. Die Zuführrate von 1,4-Butandiol aus der Leitung **6** wurde auf 18 kg/h reduziert.

[0057] In dem in den obigen Beispielen beschriebenen Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polybutylenterephthalat wurde stabile Produktion ohne Hemmung der Aktivität des Katalysator möglich, selbst wenn die niedrig siedende Substanzen enthaltende Glykolkomponente, die im Polykondensationsreaktionsschritt gebildet wurde, ohne Reinigung separat vom System mit einer Großdestillationsanlage als Teil eines Rohmaterials recycelt wurde.

[0058] Es folgt eine Beschreibung des Falles, in dem Ethylenglykol als das Alkylenglykol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen verwendet wird. Die Farben in den Beispielen wurde mit einem Farbmessgerät vom Hunter-Typ ($\Sigma 80$ von Nippon Denshoku Kogyosha Co., Ltd.) gemessen, um L- und b-Werte zu erhalten. Der L-Wert gibt die Helligkeit an, und ein Polymer mit einem größeren L-Wert ist heller. Der b-Wert zeigt gelbe bis blaue Farbe an, und ein Polymer mit einem kleineren b-Wert ist weniger gelblich.

Vergleichsbeispiel 2

[0059] In [Fig. 1](#) wurde Dimethylterephthalat bei einem Durchsatz von 37 kg/h kontinuierlich aus der Leitung **5** in den Umesterungsreaktor **1** geführt, und Ethylenglykol und Manganacetat-tetrahydrat wurden bei einem Durchsatz von 21 kg/h bzw. 0,01 kg/h kontinuierlich aus der Leitung **6** in den Umesterungsreaktor **1** geführt, um eine Umesterungsreaktion bei einer Temperatur von 200 bis 240 °C unter Normaldruck durchzuführen. Methanol wurde abdestilliert, um ein Polymer mit niedrigem Molekulargewicht zu erhalten, das Bishydroxyethylterephthalat enthielt. Danach wurde das erhaltene Bishydroxyethylterephthalat enthaltende Polymer mit niedrigem Molekulargewicht durch die Leitung **9** kontinuierlich in den ersten Polykondensationsreaktor geführt, und Antimontrioxid wurde bei einer Rate von 0,02 kg/h hinzugefügt, um eine Polykondensationsreaktion bei einer Temperatur von 290 °C und einem Vakuumgrad von 4,0 kPa durchzuführen, um ein niedriges Polyethylenterephthalat-Polymer zu erhalten. Anschließend wurde das erhaltene niedrige Polymer kontinuierlich in den letzten Polykondensationsreaktor geführt, um eine Polykondensationsreaktion bei einer Temperatur von 295 bis 300 °C und einem Vakuumgrad von 0,2 kPa durchzuführen. Das erhaltene Polyethylenterephthalat-Polymer hatte eine Grenzviskosität (Wert berechnet aus einer Lösungsviskosität, gemessen bei 35 °C in ortho-Chlorphenol) von 0,62 und wurde durch die

Zahnradpumpe entnommen und in einem Granulations-schritt pelletiert.

[0060] Das Ethylenglykol enthaltende Destillat, das 0,7 Gew.-% Methanol und 1,5 Gew.-% Wasser enthielt, aus dem ersten Polykondensationsreaktor und dem letzten Polykondensationsreaktor wurde durch die Heizvorrichtung **18** auf 150 °C erhitzt und bei einem Durchsatz von 9 kg/h durch die Leitung **10** in den Flash-Destillationsapparat **11** geführt. Der Betriebsdruck des Flash-Destillationsapparats **11** wurde auf 27 kPa geregelt. Die Ethylenglykolkomponente, aus der die niedrig siedenden Substanzen durch den Flash-Destillationsapparat **11** abgetrennt wurden, enthielt 0,01 Gew.-% Methanol und 0,04 Gew.-% Wasser. Diese Ethylenglykolkomponente wurde bei einem Durchsatz von 9 kg/h durch die Leitung **8** in den Umesterungsreaktor **1** geführt und als Teil eines Glykols als Ausgangsmaterial wiederverwendet. Die Zuführrate von Ethylenglykol aus der Leitung **6** wurde auf 12 kg/h reduziert.

Beispiel 3

[0061] In [Fig. 2](#) wurde Dimethylterephthalat bei einem Durchsatz **37** kg/h kontinuierlich aus der Leitung **5** in den Umesterungsreaktor **1** geführt, und Ethylenglykol und Manganacetat-tetrahydrat wurden bei einem Durchsatz von 21 kg/h bzw. 0,01 kg/h kontinuierlich aus der Leitung **6** in den Umesterungsreaktor **1** geführt, um eine Umesterungsreaktion bei einer Temperatur von 200 bis 240 °C unter Normaldruck durchzuführen. Methanol wurde abdestilliert, um ein Polymer mit niedrigem Molekulargewicht zu erhalten, das Bishydroxyethylterephthalat enthielt. Dann wurde das erhaltene Bishydroxyethylterephthalat enthaltende Polymer mit niedrigem Molekulargewicht kontinuierlich durch die Leitung **9** in den ersten Polykondensationsreaktor geführt, und Antimontrioxid wurde bei einer Rate von 0,02 kg/h hinzugefügt, um eine Polykondensationsreaktion bei einer Temperatur von 290 °C und einem Vakuumgrad von 4,0 kPa durchzuführen, um ein niedriges Polyethylenterephthalat-Polymer zu erhalten. Anschließend wurde das erhaltene niedrige Polymer kontinuierlich in den letzten Polykondensationsreaktor geführt, um eine Polykondensationsreaktion bei einer Temperatur von 295 bis 300 °C und einem Vakuumgrad von 0,2 kPa durchzuführen. Das erhaltene Polyethylenterephthalat-Polymer hatte eine Grenzviskosität (Wert berechnet aus einer Lösungsviskosität, gemessen bei 35 °C in ortho-Chlorphenol) von 0,62 und wurde durch eine Zahnradpumpe entnommen und in einem Granulations-schritt pelletiert.

[0062] Das Ethylenglykol enthaltende Destillat, das 0,7 Gew.-% Methanol und 1,5 Gew.-% Wasser enthielt, aus dem ersten Polykondensationsreaktor und dem letzten Polykondensationsreaktor wurde durch die Heizvorrichtung **18** auf 150 °C erhitzt und bei ei-

nem Durchsatz von 9 kg/h durch die Leitung **10** in die dem Umesterungsreaktor zugeordnete Destillationskolonne **2** geführt. Die Ethylenglykolkomponente wurde in den Flash-Destillationsapparat **11** bei 150 °C und einer Gesamtrate von 13 kg/h zusammen mit der Ethylenglykolkomponente zugeführt, die in die dem Umesterungsreaktor zugeordnete Destillationskolonne **2** aus dem Umesterungsreaktor **1** bei einem Durchsatz von 4 kg/h destillierte. Der Betriebsdruck des Flash-Destillationsapparats **11** wurde auf 27 kPa geregelt. Die Ethylenglykolkomponente, aus der die niedrig siedenden Substanzen durch den Flash-Destillationsapparat **11** abgetrennt wurden, enthielt 0,01 Gew.-% Methanol und 0,04 Gew.-% Wasser. Diese Ethylenglykolkomponente wurde durch die Leitung **8** bei einem Durchsatz von 13 kg/h in den Umesterungsreaktor **1** geführt und als Teil eines Glykols als Ausgangsmaterial wiederverwendet. Die Zuführrate von Ethylenglykol aus der Leitung **6** wurde auf 12 kg/h reduziert.

Beispiel 4

[0063] In [Fig. 3](#) wurde Dimethylterephthalat kontinuierlich bei einem Durchsatz von 37 kg/h aus der Leitung **5** in den Umesterungsreaktor **1** geführt, und Ethylenglykol und Manganacetat-tetrahydrat wurden bei einem Durchsatz von 21 kg/h bzw. 0,01 kg/h aus der Leitung **6** kontinuierlich in den Umesterungsreaktor **1** geführt, um eine Umesterungsreaktion bei einer Temperatur von 200 bis 240 °C unter Normaldruck durchzuführen. Methanol wurde abdestilliert, um ein Bishydroxyethylterephthalat enthaltendes Polymer mit niedrigem Molekulargewicht zu erhalten. Danach wurde das erhaltene Bishydroxyethylterephthalat enthaltende Polymer mit niedrigem Molekulargewicht kontinuierlich durch die Leitung **9** in den ersten Polykondensationsreaktor geführt, und Antimontrioxid wurde bei einem Durchsatz von 0,02 kg/h hinzugefügt, um eine Polykondensationsreaktion bei einer Temperatur von 290 °C und einem Vakuumgrad von 4,0 kPa durchzuführen, um ein niedriges Polyethylenterephthalat-Polymer zu erhalten. Anschließend wurde das erhaltene niedrige Polymer kontinuierlich in den letzten Polykondensationsreaktor geführt, um eine Polykondensationsreaktion bei einer Temperatur von 295 bis 300 °C und einem Vakuumgrad von 0,2 kPa durchzuführen. Das erhaltene Polyethylenterephthalat-Polymer hatte eine Grenzviskosität (Wert berechnet aus einer Lösungsviskosität, gemessen bei 35 °C in ortho-Chlorphenol) von 0,62 und wurde durch eine Zahnradpumpe entnommen und in einem Granulationsschritt pelletiert.

[0064] Das Ethylenglykol enthaltende Destillat, das 0,7 Gew.-% Methanol und 1,5 Gew.-% Wasser enthielt, aus dem ersten Polykondensationsreaktor und dem letzten Polykondensationsreaktor wurde durch die Heizvorrichtung **26** auf 140 °C erhitzt und bei einem Durchsatz von 9 kg/h durch die Leitung **25** in

den Flash-Destillationsapparat **21** geführt. Der Betriebsdruck des Flash-Destillationsapparats **21** wurde auf 27 kPa geregelt. Die Ethylenglykolkomponente, aus der die niedrig siedenden Substanzen durch den Flash-Destillationsapparat **21** entfernt wurden, enthielt 0,03 Gew.-% Methanol und 0,10 Gew.-% Wasser. Diese Ethylenglykolkomponente wurde durch die Heizvorrichtung **18** wieder auf 150 °C erhitzt und durch die Leitung **10** in die dem Umesterungsreaktor zugeordnete Destillationskolonne **2** geführt. Sie wurde in den Flash-Destillationsapparat **11** bei 150 °C und einer Gesamtrate von 13 kg/h zusammen mit der Ethylenglykolkomponente zugeführt, die in die dem Umesterungsreaktor zugeordnete Destillationskolonne **2** aus dem Umesterungsreaktor **1** bei einem Durchsatz von 4 kg/h destillierte. Der Betriebsdruck des Flash-Destillationsapparats **11** wurde auf 27 kPa geregelt. Die Ethylenglykolkomponente aus der die niedrig siedenden Substanzen durch den Flash-Destillationsapparat **11** entfernt wurden, enthielt 0,01 Gew.-% Methanol und 0,04 Gew.-% Wasser. Diese Ethylenglykolkomponente wurde bei einem Durchsatz von 13 kg/h durch die Leitung **8** in den Umesterungsreaktor **1** geführt und als Teil eines Glykols als Ausgangsmaterial wiederverwendet. Die Zuführrate von Ethylenglykol aus der Leitung **6** wurde auf 12 kg/h reduziert.

[0065] In dem Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyethylenterephthalat, das in den obigen Vergleichsbeispielen 1 bis 2 und Beispielen 1 bis 4 beschrieben ist, war stabile Produktion ohne Behinderung der Aktivität des Katalysators möglich, selbst wenn die aus dem Polykondensationsreaktionsschritt gebildete, niedrig siedende Substanzen enthaltende Glykolkomponente ohne Reinigung separat vom System mit einer Großdestillationsanlage als Teil eines Rohmaterials recyclet wurde.

Vergleichsbeispiel 3

[0066] In [Fig. 1](#) wurde Dimethylterephthalat bei einem Durchsatz von 37 kg/h kontinuierlich aus der Leitung **5** in den Umesterungsreaktor **1** geführt, und Ethylenglykol und Manganacetat-tetrahydrat wurden kontinuierlich mit einem Durchsatz von 21 kg/h bzw. 0,01 kg/h aus der Leitung **6** in den Umesterungsreaktor **1** geführt, um eine Umesterungsreaktion bei einer Temperatur von 200 bis 240 °C unter Normaldruck durchzuführen. Methanol wurde abdestilliert, um ein Polymer mit niedrigem Molekulargewicht zu erhalten, das Bishydroxyethylterephthalat enthielt. Dann wurde das erhaltene Bishydroxyethylterephthalat enthaltende Polymer mit niedrigem Molekulargewicht kontinuierlich durch die Leitung **9** in den ersten Polykondensationsreaktor geführt, und Antimontrioxid wurde bei einem Durchsatz von 0,02 kg/h hinzugefügt, um eine Polykondensationsreaktion bei einer Temperatur von 290 °C und einem Vakuumgrad von 4,0 kPa durchzuführen, um ein niedriges Polyethylentereph-

thalat-Polymer zu erhalten. Anschließend wurde das erhaltene niedrige Polymer kontinuierlich in den letzten Polykondensationsreaktor geführt, um eine Polykondensationsreaktion bei einer Temperatur von 295 bis 300 °C und einem Vakuumgrad von 0,2 kPa durchzuführen. Das erhaltene Polyethylenterephthalat-Polymer hatte eine Grenzviskosität (Wert berechnet aus einer Lösungsviskosität, gemessen bei 35 °C in ortho-Chlorphenol) von 0,62 und wurde durch die Zahnradpumpe entnommen und in einem Granulationsschritt pelletiert.

[0067] Ethylenglykol, das 0,7 Gew.-% Methanol, 1,4 Gew.-% Wasser und 400 ppm (auf das Gewicht bezogen) 2-Methyl-1,3-dioxolan enthielt, aus dem ersten Polykondensationsreaktor und dem letzten Polykondensationsreaktor wurde durch die Heizvorrichtung **18** auf 155 °C erhitzt und durch die Leitung **10** bei einem Durchsatz von 9 kg/h in den Flash-Destillationsapparat **11** geführt. Der Betriebsdruck des Flash-Destillationsapparats **11** wurde auf 27 kPa geregelt. Die Ethylenglykolkomponente, aus der die niedrig siedenden Substanzen durch den Flash-Destillationsapparat **11** entfernt wurden, enthielt 0,01 Gew.-% Methanol, 0,03 Gew.-% Wasser und 40 ppm (auf das Gewicht bezogen) 2-Methyl-1,3-dioxolan. Diese Ethylenglykolkomponente wurde durch die Leitung **8** bei einem Durchsatz von 9 kg/h in den Umesterungsreaktor **1** geführt und als Teil eines Glykols als Ausgangsmaterial wiederverwendet. Die Zuführrate von Ethylenglykol aus der Leitung **6** wurde auf 12 kg/h reduziert.

[0068] In dem oben beschriebenen Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyethylenterephthalat war stabile Produktion ohne Behinderung der Aktivität des Katalysators möglich, selbst wenn die in dem Polykondensationsreaktionsschritt gebildete, niedrig siedende Substanzen enthaltende Glykolkomponente ohne Reinigung separat vom System mit einer Großdestillationsanlage als Teil eines Rohmaterials recycelt wurde, und die Farbe des Polyethylenterephthalatproduktes war ausgezeichnet, mit einem L-Wert von 68 und einem b-Wert von +1,5.

Vergleichsbeispiel 4

[0069] In [Fig. 1](#) wurde Dimethylterephthalat bei einem Durchsatz von 37 kg/h kontinuierlich aus der Leitung **5** in den Umesterungsreaktor **1** geführt, und Ethylenglykol und Manganacetat-tetrahydrat wurden bei einem Durchsatz von 21 kg/h bzw. 0,01 kg/h kontinuierlich aus der Leitung **6** in den Umesterungsreaktor **1** geführt, um eine Umesterungsreaktion bei einer Temperatur von 200 bis 240 °C unter Normaldruck durchzuführen. Methanol wurde abdestilliert, um ein Bishydroxyethylterephthalat enthaltendes Polymer mit niedrigem Molekulargewicht zu erhalten. Danach wurde das erhaltene Bishydroxyethylterephthalat enthaltende Polymer mit niedrigem Molekulargewicht

kontinuierlich durch die Leitung **9** in den ersten Polykondensationsreaktor geführt, und Antimontrioxid wurde bei einem Durchsatz von 0,02 kg/h hinzugefügt, um eine Polykondensationsreaktion bei einer Temperatur von 290 °C und einem Vakuumgrad von 4,0 kPa durchzuführen, um ein niedriges Polyethylenterephthalat-Polymer zu erhalten. Anschließend wurde das erhaltene niedrige Polymer kontinuierlich in den letzten Polykondensationsreaktor geführt, um eine Polykondensationsreaktion bei einer Temperatur von 295 bis 300 °C und einem Vakuumgrad von 0,2 kPa durchzuführen. Das erhaltene Polyethylenterephthalat-Polymer hatte eine Grenzviskosität (Wert berechnet aus einer Lösungsviskosität, gemessen bei 35 °C in ortho-Chlorphenol) von 0,62 und wurde durch die Zahnradpumpe entnommen und in einem Granulationsschritt pelletiert.

[0070] Ethylenglykol, das 0,7 Gew.-% Methanol, 1,4 Gew.-% Wasser und 500 ppm (auf das Gewicht bezogen) Methylcellosolve enthielt, aus dem ersten Polykondensationsreaktor und dem letzten Polykondensationsreaktor wurde durch die Heizvorrichtung **18** auf 155 °C erhitzt und bei einem Durchsatz von 9 kg/h durch die Leitung **10** in den Flash-Destillationsapparat **11** geführt. Der Betriebsdruck des Flash-Destillationsapparats **11** wurde auf 27 kPa geregelt. Die Ethylenglykolkomponente, aus der die niedrig siedenden Substanzen durch den Flash-Destillationsapparat **11** entfernt wurden, enthielt 0,01 Gew.-% Methanol, 0,03 Gew.-% Wasser und 8 ppm (auf das Gewicht bezogen) 2-Methyl-1,3-dioxolan. Diese Ethylenglykolkomponente wurde bei einem Durchsatz von 9 kg/h durch die Leitung **8** in den Umesterungsreaktor **1** geführt und als Teil eines Glykols als Ausgangsmaterial wiederverwendet. Die Zuführrate von Ethylenglykol aus der Leitung **6** wurde auf 12 kg/h reduziert.

[0071] In dem oben beschriebenen Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyethylenterephthalat war stabile Produktion ohne Behinderung der Aktivität des Katalysators möglich, selbst wenn die in dem Polykondensationsreaktionsschritt gebildete, niedrig siedende Substanzen enthaltende Glykolkomponente ohne Reinigung separat vom System mit einer Großdestillationsanlage als Teil eines Rohmaterials recycelt wurde, und die Farbe des Polyethylenterephthalatproduktes war ausgezeichnet, mit einem L-Wert von 68 und einem b-Wert von +1,4.

Vergleichsbeispiel 5

[0072] Zum weiteren Vergleich mit den Beispielen wurde das Ethylenglykol als Hauptkomponente enthaltende Destillat aus dem ersten Polykondensationsreaktor und dem letzten Polykondensationsreaktor direkt in den Umesterungsreaktor **1** geführt, ohne mit dem Flash-Destillationsapparat behandelt zu werden, und als Teil eines Glykols als Ausgangsma-

terial zur Herstellung von Polyethylterephthalat verwendet. Die Aktivität des Umesterungskatalysators wurde behindert, wobei der Umesterungsreaktionsschritt instabil wurde und die Destillationsbelastung der dem Umesterungsreaktor zugeordneten Destillationskolonne fluktuierte, mit dem Ergebnis, dass ein stabiler Betrieb unmöglich war. Was die Farbe des so hergestellten Polyethylterephthalatproduktes betrifft, hatte es einen L-Wert von 60 und einen b-Wert von +3,0.

[0073] Es folgt eine Beschreibung eines Falles, in dem 1,3-Propandiol als Alkylenglykol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen verwendet wurde.

Vergleichsbeispiel 6

[0074] In [Fig. 1](#) wurde Dimethylterephthalat bei einem Durchsatz von 37 kg/h aus der Leitung **5** kontinuierlich in den Umesterungsreaktor **1** geführt, und 1,3-Propandiol und Tetrabutoxidtitanat wurden bei einem Durchsatz von 22 kg/h bzw. 0,03 kg/h kontinuierlich aus der Leitung **6** in den Umesterungsreaktor **1** geführt, um eine Umesterungsreaktion bei einer Temperatur von 200 bis 220 °C unter Normaldruck durchzuführen. Methanol wurde abdestilliert, um ein Polymer mit niedrigem Molekulargewicht zu erhalten, das Bishydroxypropylterephthalat enthielt. Dann wurde das erhaltene Bishydroxypropylterephthalat enthaltende Polymer mit niedrigem Molekulargewicht kontinuierlich durch die Leitung **9** in den ersten Polykondensationsreaktor geführt, um eine Polykondensationsreaktion bei einer Temperatur von 235 °C und einem Vakuumgrad von 4,0 kPa durchzuführen, um ein niedriges Polypropylenterephthalat-Polymer zu erhalten. Anschließend wurde das erhaltene niedrige Polymer kontinuierlich in den letzten Polykondensationsreaktor geführt, um eine Polykondensationsreaktion bei einer Temperatur von 247 bis 248 °C und einem Vakuumgrad von 0,2 kPa durchzuführen. Das erhaltene Polypropylenterephthalat-Polymer hatte eine Grenzviskosität (Wert berechnet aus einer Lösungsviskosität, gemessen bei 35 °C in ortho-Chlorphenol) von 0,62 und wurde durch die Zahnradpumpe entnommen und in einem Granulationsschritt pelletiert.

[0075] Das 1,3-Propandiol enthaltende Destillat, das 500 ppm (auf das Gewicht bezogen) Allylalkohol, 2 Gew.-% Methanol und 0,7 Gew.-% Wasser enthielt, aus dem ersten Polykondensationsreaktor und dem letzten Polykondensationsreaktor wurde durch die Heizvorrichtung **18** auf 200 °C erhitzt und bei einem Durchsatz von 7,5 kg/h durch die Leitung **10** in den Flash-Destillationsapparat **11** geführt. Der Betriebsdruck des Flash-Destillationsapparats **11** wurde auf 13 kPa geregelt. Die 1,3-Propandiolkomponente, aus der die niedrig siedenden Substanzen durch den Flash-Destillationsapparat **11** abgetrennt wurden, enthielt 150 ppm (auf das Gewicht bezogen) Allylal-

kohol, 0,3 Gew.-% Methanol und 0,2 Gew.-% Wasser. Diese 1,3-Propandiolkomponente wurde bei einem Durchsatz von 7 kg/h durch die Leitung **8** in den Umesterungsreaktor **1** geführt und als Teil eines Glykols als Ausgangsmaterial wiederverwendet. Die Zuführrate von 1,3-Propandiol aus der Leitung **6** wurde auf 15 kg/h reduziert.

Beispiel 5

[0076] In [Fig. 2](#) wurde Dimethylterephthalat kontinuierlich bei einem Durchsatz von 37 kg/h aus der Leitung **5** in den Umesterungsreaktor **1** geführt, und 1,3-Propandiol und Tetrabutoxidtitanat wurden kontinuierlich bei einem Durchsatz von 22 kg/h bzw. 0,03 kg/h aus der Leitung **6** in den Umesterungsreaktor **1** geführt, um eine Umesterungsreaktion bei einer Temperatur von 200 bis 220 °C unter Normaldruck durchzuführen. Methanol wurde abdestilliert, um ein Bishydroxypropylterephthalat enthaltendes Polymer mit niedrigem Molekulargewicht zu erhalten. Dann wurde das erhaltene Bishydroxypropylterephthalat enthaltende Polymer mit niedrigem Molekulargewicht kontinuierlich durch die Leitung **9** in den ersten Polykondensationsreaktor geführt, um eine Polykondensationsreaktion bei einer Temperatur von 235 °C und einem Vakuumgrad von 4,0 kPa durchzuführen, um ein niedriges Polypropylenterephthalat-Polymer zu erhalten. Anschließend wurde das erhaltene niedrige Polymer kontinuierlich in den letzten Polykondensationsreaktor geführt, um eine Polykondensationsreaktion bei einer Temperatur von 247 bis 248 °C und einem Vakuumgrad von 0,2 kPa durchzuführen. Das erhaltene Polypropylenterephthalat-Polymer hatte eine Grenzviskosität (Wert berechnet aus einer Lösungsviskosität, gemessen bei 35 °C in ortho-Chlorphenol) von 0,62 und wurde durch die Zahnradpumpe entnommen und in einem Granulationsschritt pelletiert.

[0077] Das 1,3-Propandiol enthaltende Destillat, das 500 ppm (auf das Gewicht bezogen) Allylalkohol, 2 Gew.-% Methanol und 0,7 Gew.-% Wasser enthielt, aus dem ersten Polykondensationsreaktor und dem letzten Polykondensationsreaktor wurde durch die Heizvorrichtung **18** auf 200 °C erhitzt und bei einem Durchsatz von 7,5 kg/h durch die Leitung **10** in die dem Umesterungsreaktor zugeordnete Destillationskolonne **2** geführt. Es wurde weiter in den Flash-Destillationsapparat **11** bei 200 °C und einer Gesamtrate von 11,5 kg/h zusammen mit der 1,3-Propandiolkomponente geführt, die in die dem Umesterungsreaktor zugeordnete Destillationskolonne **2** aus dem Umesterungsreaktor **1** bei einem Durchsatz von 4 kg/h destillierte. Der Betriebsdruck des Flash-Destillationsapparats **11** wurde auf 13 kPa geregelt. Die 1,3-Propandiolkomponente, aus der die niedrig siedenden Substanzen durch den Flash-Destillationsapparat **11** abgetrennt wurden, enthielt 10 ppm (auf das Gewicht bezogen) Allylalkohol, 0,1 Gew.-% oder we-

niger Methanol und 0,1 Gew.-% oder weniger Wasser. Diese 1,3-Propandiolkomponente wurde bei einem Durchsatz von 9 kg/h durch die Leitung **8** in den Umesterungsreaktor **1** geführt und als Teil eines Glykols als Ausgangsmaterial wiederverwendet. Die Zuführrate von 1,3-Propandiol aus der Leitung **6** wurde auf 17 kg/h reduziert.

Beispiel 6

[0078] In [Fig. 3](#) wurde Dimethylterephthalat kontinuierlich bei einem Durchsatz von 37 kg/h aus der Leitung **5** in den Umesterungsreaktor **1** geführt, und 1,3-Propandiol und Tetrabutoxydititanat wurden bei einem Durchsatz von 22 kg/h bzw. 0,03 kg/h kontinuierlich aus der Leitung **6** in den Umesterungsreaktor **1** geführt, um eine Umesterungsreaktion bei einer Temperatur von 200 bis 220 °C unter Normaldruck durchzuführen. Methanol wurde abdestilliert, um ein Bishydroxypropylterephthalat enthaltendes Polymer mit niedrigem Molekulargewicht zu erhalten. Dann wurde das erhaltene Bishydroxypropylterephthalat enthaltende Polymer mit niedrigem Molekulargewicht kontinuierlich durch die Leitung **9** in den ersten Polykondensationsreaktor geführt, um eine Polykondensationsreaktion bei einer Temperatur von 235 °C und einem Vakuumgrad von 4,0 kPa durchzuführen, um ein niedriges Polypropylenterephthalat-Polymer zu erhalten. Anschließend wurde das erhaltene niedrige Polymer kontinuierlich in den letzten Polykondensationsreaktor geführt, um eine Polykondensationsreaktion bei einer Temperatur von 247 bis 248 °C und einem Vakuumgrad von 0,2 kPa durchzuführen. Das erhaltene Polypropylenterephthalat-Polymer hatte eine Grenzviskosität (Wert berechnet aus einer Lösungsviskosität, gemessen bei 35 °C in ortho-Chlorphenol) von 0,62 und wurde durch die Zahnradpumpe entnommen und in einem Granulationsschritt pelletiert.

[0079] Das 1,3-Propandiol enthaltende Destillat, das 500 ppm (auf das Gewicht bezogen) Allylalkohol, 2 Gew.-% Methanol und 0,7 Gew.-% Wasser enthielt, aus dem ersten Polykondensationsreaktor und dem letzten Polykondensationsreaktor wurde durch die Heizvorrichtung **26** auf 200 °C erhitzt und bei einem Durchsatz von 7,5 kg/h durch die Leitung **25** in den Flash-Destillationsapparat **21** geführt. Der Betriebsdruck des Flash-Destillationsapparats **21** wurde auf 13 kPa geregelt. Die 1,3-Propandiolkomponente, aus der die niedrig siedenden Substanzen durch den Flash-Destillationsapparat **21** abgetrennt wurden, enthielt 150 ppm (auf das Gewicht bezogen) Allylalkohol, 0,3 Gew.-% Methanol und 0,2 Gew.-% Wasser. Diese 1,3-Propandiolkomponente wurde durch die Heizvorrichtung **18** auf 200 °C wiedererhitzt und durch die Leitung **10** in die dem Umesterungsreaktor zugeordnete Destillationskolonne **2** geführt. Sie wurde weiter in den Flash-Destillationsapparat **11** bei 200 °C und einer Gesamtrate von 11,5 kg/h zusam-

men mit der 1,3-Propandiolkomponente geführt, die in die dem Umesterungsreaktor **1** zugeordnete Destillationskolonne **2** aus dem Umesterungsreaktor **1** bei einem Durchsatz von 4 kg/h destillierte. Der Betriebsdruck des Flash-Destillationsapparats **11** wurde auf 13 kPa geregelt. Die 1,3-Propandiolkomponente, aus der die niedrig siedenden Substanzen durch den Flash-Destillationsapparat **11** entfernt wurden, enthielt 10 ppm (auf das Gewicht bezogen) oder weniger Allylalkohol, 0,1 Gew.-% oder weniger Methanol und 0,1 Gew.-% oder weniger Wasser. Diese 1,3-Propandiolkomponente wurde bei einem Durchsatz von 9 kg/h durch die Leitung **8** in den Umesterungsreaktor **1** geführt und als Teil eines Glykols als Ausgangsmaterial wiederverwendet. Die Zuführrate von 1,3-Propandiol aus der Leitung **6** wurde auf 17 kg/h reduziert.

[0080] In dem in den obigen Beispielen beschriebenen Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polypropylenterephthalat war stabile Produktion ohne Behinderung der Aktivität des Katalysators möglich, selbst wenn die aus dem Polykondensationsreaktionsschritt gebildete, niedrig siedende Substanzen enthaltende Glykolkomponente ohne Reinigung separat vom System mit einer Großdestillationsanlage als Teil eines Rohmaterials recycelt wurde.

[0081] Gemäß der vorliegenden Erfindung muss, wenn ein Polyester kontinuierlich aus einer aromatischen Dicarbonsäure oder deren Niederalkylester und einer Glykolkomponente, die im Wesentlichen aus einem Alkylenglykol mit bis 4 Kohlenstoffatomen besteht, hergestellt werden soll, die aus dem Polykondensationsreaktionsschritt wiedergewonnene Glykolkomponente nicht mit einer Reinigungsvorrichtung separat vom System gereinigt werden und kann als hoch reines Rohmaterial mit kleinem Wassergehalt recycelt werden, indem ein Flash-Destillationsapparat in kleinem Maßstab installiert wird, können die Betriebskosten gesenkt werden, kann die Anlage vereinfacht werden und kann außerdem ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines stabilen und nicht teuren Polyesters bereitgestellt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines aromatischen Polyesters aus einer aromatischen Dicarbonsäure als der hauptsächlichen Dicarbonsäurekomponente und mindestens einem Glykol, das aus der aus Ethylenglykol, 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol bestehenden Gruppe ausgewählt ist, als der hauptsächlichen Glykolkomponente durch eine Veresterungs- oder Umesterungsreaktion und eine Polykondensationsreaktion, wobei ein dieses Glykol enthaltendes Destillat aus der Polykondensationsreaktion zur Entfernung niedrig siedender Substanzen mindestens einer Flash-Destillation unter-

worfen wird und mindestens ein Teil des Rückstandes als Teil des Glykols für die Veresterungs- oder Umesterungsreaktion recycelt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass das dieses Glykol enthaltende Destillat aus der Polykondensationsreaktion einer Destillationskolonne zugeführt wird, die in dem Schritt der Durchführung einer Umesterungs- oder Veresterungsreaktion verwendet wird, ehe es der Flash-Destillation unterworfen wird, und dass dann das Sumpfprodukt der Destillationskolonne dieser Flash-Destillation unterworfen wird.

ein Rückstand, der 0,5 Gew.-% oder weniger Wasser enthält, zur Umesterungs- oder Veresterungsreaktion recycelt wird.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das dieses Glykol enthaltende Destillat aus der Polykondensationsreaktion zuerst einer Flash-Destillation unterworfen wird, deren Rückstand der Destillationskolonne zugeführt wird, die in dem Schritt der Durchführung einer Umesterungs- oder Veresterungsreaktion verwendet wird, ehe es einer zweiten Flash-Destillation unterworfen wird, und wobei dann das Sumpfprodukt der Destillationskolonne der zweiten Flash-Destillation unterworfen wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, in dem der aromatische Polyester, der 1,4-Butandiol als die hauptsächliche Glykolkomponente umfasst, hergestellt wird, wobei als der genannte Rückstand ein Rückstand, der 0,5 Gew.-% oder weniger Wasser enthält, zur Umesterungs- oder Veresterungsreaktion recycelt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, in dem der aromatische Polyester, der Ethylenglykol als die hauptsächliche Glykolkomponente umfasst, durch eine Umesterungsreaktion und eine Polykondensationsreaktion hergestellt wird, wobei als der genannte Rückstand ein Rückstand, der 0,05 Gew.-% oder weniger Wasser enthält, zur Umesterungsreaktion recycelt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, in dem der aromatische Polyester, der Ethylenglykol als die hauptsächliche Glykolkomponente umfasst, hergestellt wird, wobei als der genannte Rückstand ein Rückstand, der 50 ppm oder weniger 2-Methyl-1,3-dioxolan enthält, zur Umesterungs- oder Veresterungsreaktion recycelt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, in dem der aromatische Polyester, der Ethylenglykol als die hauptsächliche Glykolkomponente umfasst, hergestellt wird, wobei als der genannte Rückstand ein Rückstand, der 10 ppm oder weniger Methylcellosolve enthält, zur Umesterungs- oder Veresterungsreaktion recycelt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, in dem der aromatische Polyester, der 1,3-Propandiol als die hauptsächliche Glykolkomponente umfasst, hergestellt wird, wobei als der genannte Rückstand

FIG. 1

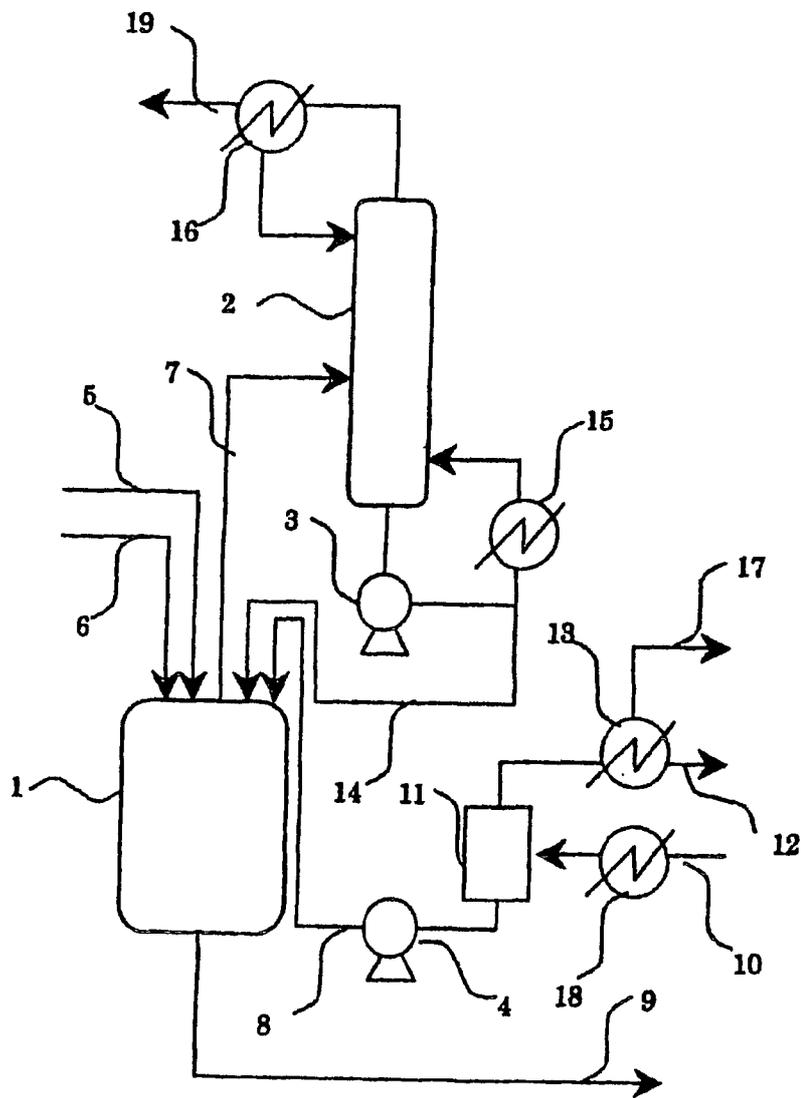


FIG. 2

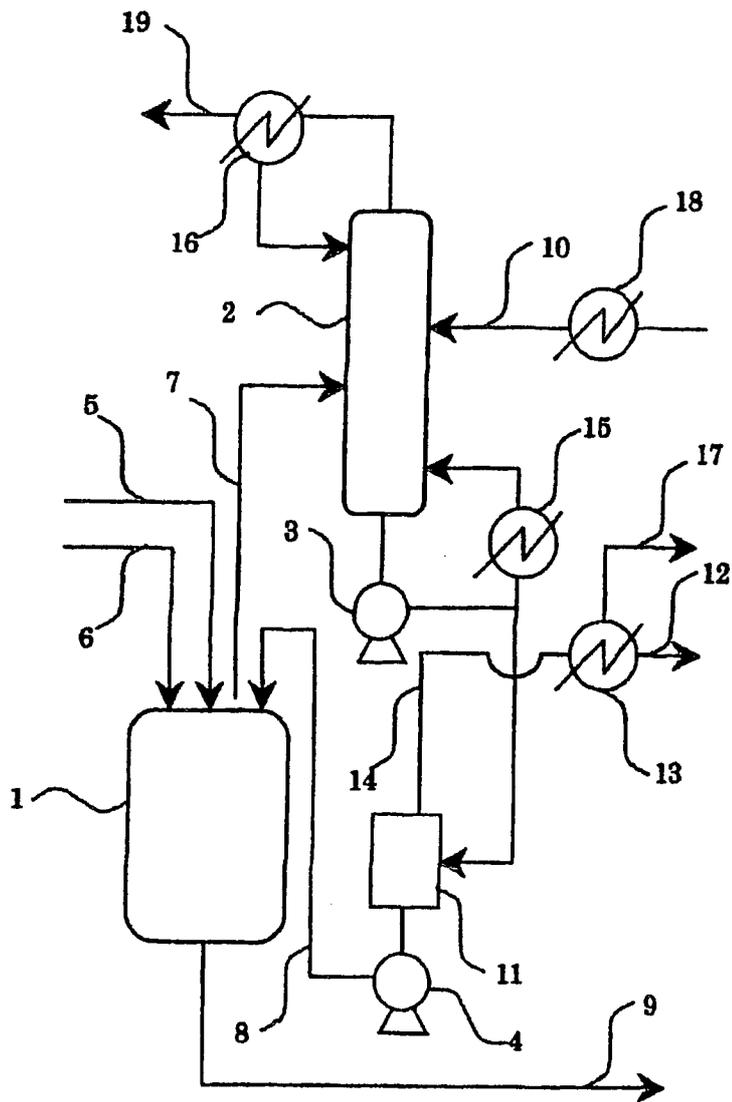


FIG. 3

