



Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 31.01.76 (P. 186951)

Pierwszeństwo: 01.02.75 Republika Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.76

Opis patentowy opublikowano: 29.02.1981

Int. Cl.² C07C 69/82
C08G 63/02

Twórcy wynalazku: Rudolf Burkhardt, Gustav Renckhoff, Reinhard Schmidt

Uprawniony z patentu: Dynamit Nobel A. G., Troisdorf (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania niskocząsteczkowych estrów kwasu tereftalowego z glikolem etylenowym

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania niskocząsteczkowych estrów kwasu tereftalowego z glikolem etylenowym w postaci stałej, które dają się przechowywać i transportować bez wąskiego ograniczenia czasowego, a dzięki swym korzystnym własnościom i równomierności są odpowiednie jako substancje wyjściowe dla politereftalanu etylenowego i dla kopolimerów zawierających jednostki tereftalanu etylenowego.

Niskocząsteczkowymi estrami kwasu tereftalowego z glikolem etylenowym nazywa się zwykle ester monomeryczny, tereftalan 2-hydroksyetylowy, jak również liniowe i cykliczne oligoestry zawierające od 2 do około 20 jednostek tereftalanu etylenowego lub mieszaniny tych estrów. Spośród poszczególnych związków tej grupy na skalę techniczną wytwarza się dotychczas jedynie tereftalan 2-hydroksyetylowy w wyniku reakcji kwasu tereftalowego z tlenkiem etylenu. Wiadomo, że związek ten topiący się w temperaturze około 110°C można skondensować do politereftalanu etylenu. Jednakże nie stosuje się go praktycznie do tego celu, ponieważ podczas reakcji polikondensacji, która wymaga stosunkowo dużego okresu czasu, znaczna jego część występuje jako produkt uboczny w postaci co najmniej 24% zanieczyszczonego glikolu, a tym samym wydajność poliesteru wynosi najwyżej 76%. Dalszą przyczyną decydującą o technicznym zastosowaniu jest wysoka cena tego produktu.

2

Jako substancje wyjściowe do otrzymywania politereftalanu etylenu służą obecnie prawie wyłącznie kwas tereftalowy lub tereftalan metylu (DMT), które poddaje się reakcji z glikolem etylenowym. Ponieważ ze składnika kwasu tereftalowego jedynie reszta tereftaloilowa bierze udział w budowie poliesteru, dlatego z kwasu tereftalowego w produkcie końcowym pozostaje jedynie 79,5%, a z DMT tylko 68%. Oznacza to, że 20,5 względnie 32% tych surowców musi być transportowane i składowane jako niewykorzystany balast i występuje przy przerobie na poliester jako produkty uboczne. Nie tylko powstający podczas przerobu DM łatwopalny metanol, lecz także przy przerobie kwasu tereftalowego występująca woda zanieczyszczona glikolem, aldehydem octowym i innymi składnikami ubocznymi obciążają koszty wytwarzania na skutek wymaganych środków ochronnych lub konieczności oczyszczania ścieków.

Przy wszystkich sposobach wytwarzania politereftalanu etylenu występują przejściowo mieszaniny niskocząsteczkowych estrów kwasu tereftalowego z glikolem, przy czym przy różnych sposobach postępowania mogą także występować różnice w składzie i własnościach mieszanin. Produkty te są albo natychmiast lub po krótkotrwałym przechowywaniu w stanie ciekłym przerabiane dalej. Takie początkowe składowanie umożliwia wytwarzanie z jednego produktu wstępnego różnych ty-

pów poliestrów w dowolnej kolejności i ilości dostosowanej do każdorazowych wymagań.

Do składowania w stanie ciekłym nadają się praktycznie jedynie niskotopliwe produkty o stosunkowo dużej zawartości glikolu, ponieważ wyższe temperatury składowania powodują szkodliwe zmiany w produktach. Są to na przykład mieszaniny topiące się w temperaturze poniżej 160°C, które można otrzymać przez przeestrowanie DMT przy użyciu co najmniej 2 moli glikolu etylenowego. Duży nadmiar glikolu umożliwia składowanie ciekłych produktów do kilku dni dzięki niskiej temperaturze topnienia, jednakże ma także pewne wady. Powoduje on zwiększenie objętości, a tym samym zapotrzebowanie na wielkość reaktora, a przy dalszym przerobie występuje w postaci zanieczyszczonego produktu ubocznego, który musi zostać poddany przeróbce przed ponownym zastosowaniem. Największą wadą jest to, że polikondensacja wymaga tym więcej czasu, im większym jest zawartość glikolu w produkcie wstępnym.

Produkty o małej zawartości glikolu, to znaczy takie, które zawierają reszty kwasu tereftalowego i glikolu w stosunku molowym 1 : > 1,5 zachowują się korzystnie pod tym względem, to znaczy dają się kondensować szybciej i przy mniejszej ilości glikolu. Aby te produkty topiące się w temperaturze 170°C i powyżej utrzymać w postaci ciekłej konieczne jest stosowanie podwyższonych temperatur, przy których jednak występują niepożądane zmiany i reakcje uboczne. Tak na przykład temperatura topnienia może wzrastać aż do zakrzepnięcia produktów, a ich jakość zostaje obniżona przez utworzenie estrów glikolu i reakcje rozkładu. Te produkty o wyższej temperaturze topnienia, nie odpowiadają do składowania w postaci ciekłej, przerabiano bezpośrednio dalej.

Dlatego przy wytwarzaniu politereftalanu etylenowego i kopolimerów zawierających jednostki tereftalanu etylenowego jest postępowaniem technicznym możliwość stosowania materiału wyjściowego, który daje się składować i transportować bez zmian i który może być polikondensowanym lub kopolikondensowanym szybko i przy małej ilości produktów ubocznych.

Taki materiał wyjściowy stanowią produkty według wynalazku, które składają się przeważnie z niskocząsteczkowych, a zwłaszcza oligomerycznych estrów kwasu tereftalowego z glikolem etylenowym i które charakteryzują się opisanymi poniżej własnościami i składem. Produkty są stałe, mają temperatury krzepnięcia między 180 a 220°C, korzystnie od 185 do 210°C i są formowane w postaci łusek lub pastylek. Ich lepkość w stanie stopionym wynosi poniżej 250 cP, ich zredukowana lepkość, mierzona w mieszaninie fenol: czterochloroetan = 60:40 w temperaturze 25°C między 0,07 a 0,14 dl/g.

Produkty zawierają co najmniej 80% wagowych, korzystnie od 84 do 96% wagowych estrów oligomerycznych i zawierają najwyżej 5% wagowych, korzystnie 1 — 3,5% wagowych wolnego glikolu. Ich zawartość grup metoksyloowych wynosi poniżej 0,1% wagowych. Średni stopień kondensacji produktów, który podaje średnią liczbę reszt kwasu tereftalowego na 1 cząsteczkę, wynosi 2,2—6,7,

korzystnie 2,5—5. Tym wartościom odpowiadają stosunki molowe kwas tereftalowy: glikol 1:1 — 1:1,15, korzystnie 1:1 — 1:1,2.

Zakresy wartości własnościowych i składu podane dla charakterystyki dotyczą produktów według wynalazku jako grupy, ale nie oznaczają, że wartości te dla poszczególnego produktu wahają się w całej szerokości tych zakresów. Raczej poszczególne produkty według wynalazku charakteryzują się także tym, że temperatura krzepnięcia różni się nie o więcej niż $\pm 1,5^\circ\text{C}$, lepkość zredukowana nie o więcej niż $\pm 0,005$, zawartość oligomerów nie o więcej niż $\pm 3\%$, a zawartość glikolu etylenowego w stosunku molowym kwas tereftalowy: glikol nie o więcej niż o $\pm 0,03$ mola od każdorazowej wartości średniej.

Zalety produktów według wynalazku nie ograniczają się do tego, że można je zarówno długo składować, jak również szybko polikondensować. Dalszą zaletą jest to, że w porównaniu do zwykłych substancji wyjściowych dla politereftalanu etylenowego zawierają mniej balastu, to znaczy większa część bierze udział w tworzeniu poliestru, a mniejsza część w tworzeniu produktów ubocznych. Różnice w wykorzystaniu surowca pokazuje także następująca tablica:

Tablica 1

Surowiec	Pozostaje w poliestrze			kg produktu ubocznego ze 100 kg surowca
	% T	% G	% łącznie	
DMT	68,0	—	68,0	33,0 metanolu
TPS	79,5	—	79,5	21,7 wody
DGT 1:2,0	52,0	23,6	75,6	24,4 glikolu
OET 1:1,4	60,9	27,7	88,6	11,4 "
OET 1:1,3	62,7	28,5	91,2	8,8 "
OET 1:1,2	64,5	29,4	93,9	6,1 "

W tabeli tej oznaczają: T i G resztę kwasu tereftalowego lub glikolu, TPS = kwas tereftalowy, DGT = tereftalan glikolu czyli tereftalan 2-hydroksyetylu, OET oznacza produkty według wynalazku (oligotereftalan etylenowy), przy czym podana wartość liczbowa za tymi symbolami oznacza stosunek molowy T/G.

Produkty według wynalazku mają jeszcze dalsze zalety w porównaniu z dotychczas stosowanymi surowcami jako materiał wyjściowy dla politereftalanu etylenowego. Tak więc, zamiast kwasu tereftalowego i DMT lub glikolu etylenowego potrzebny jest już tylko jeden surowiec. Ponadto odpada estryfikowanie lub przeestryfikowanie składnika kwasu tereftalowego a tym samym cały pierwszy etap produkcji z dotychczasowych sposobów wytwarzania. Tym samym wytwarzanie poliestru zostaje łącznie uproszczone. Dodatkowe uproszczenia techniczne wynikają ponadto z tego, że podczas przerobu produktów według wynalazku

nie występuje sublimacja, a także nie powstaje lotny i palny metanol.

Jak wspomniano, także znanymi sposobami powstają z DMT i glikolu kondensaty zawierające niskocząsteczkowe estry kwasu tereftalowego z glikolem stylovym.

Różnice w stosunku molowym składników kwasu tereftalowego: glikol etylenowy między 1: >3 do około 1:1,1 pozwalają na stwierdzenie, że niskocząsteczkowe produkty pośrednie poszczególnych sposobów otrzymywania mają bardzo różny skład, ponadto szereg warunków prowadzenia procesu wpływa na skład i własności produktu w bliżej nie wyjaśniony sposób. Według przykładów z patentu niemieckiego nr 1493113 produkty wytworzone przez ciągłe przeestryfikowanie DMT glikolem etylenowym w stosunku molowym 1:1,6 w takich samych warunkach, ale w reaktorach o różnej wielkości, różnią się wyraźnie. Produkt z mniejszego aparatu zawiera 48% monomeru estru i 49% estrów oligomerycznych, a z większego aparatu 32% monomerów estrów i 65% estrów oligomerycznych. Według innego przykładu przy stosunku molowym 1:1,7 i podwyższonej temperaturze początkowej otrzymano produkt, który zawiera 31% monomeru estru, 60,5% estrów oligomerycznych i 5,5% wolnego glikolu, jakkolwiek w tym wypadku należałoby oczekiwać większej zawartości monomeru w wyniku użycia większej ilości glikolu.

Stosunki molowe nie wykazują także wyraźnego związku na przykład z temperaturami topnienia lub mięknięcia produktów, co wynika z danych dotyczących produktów, które wytworzono podobnymi sposobami przez przeestryfikowanie sposobem ciągłym i następnie zmniejszenie zawartości glikolu przy użyciu wyparki cienkowarstwowej. Według patentu St. Zjed. Am. nr 3167531 produkty o średnich stopniach kondensacji od 8 do 16 miały temperatury topnienia od 238 do 242°C, podczas gdy produkty opisane w patencie niemieckim nr 1495696, mimo znacznie niższych stopni kondensacji, na przykład 2,7 (obliczono z przykładu 1), miały temperatury mięknięcia od 256 do 258°C. Zależność od wielu parametrów procesu, a zwłaszcza od stosunku molowego T/G, temperatury i czasu reakcji, powodują także, że odchylenia w warunkach wytwarzania, które są nie do uniknięcia w sposobach okresowych, dają produkty o różniących się własnościach. Z tego powodu wytwarzanie produktu o określonych i stałych własnościach było dotychczas utrudnione.

Sposób wytwarzania według wynalazku niskocząsteczkowych estrów kwasu tereftalowego z glikolem etylenowym musi uwzględniać następujące wymagania: równomierna jakość produktu przy możliwie dokładnym zachowaniu założonych własności; całkowite przereagowanie przy możliwie łagodnych warunkach, aby otrzymać produkt zdolny do polikondensacji o małej zawartości glikolu dwuetylenowego; dokładne zachowanie i kontrola stosunku molowego T/G podczas zmniejszania zawartości glikolu; wyodrębnianie produktu w postaci stałej i rozdrobnionej, która jest korzystna ze względu na opakowanie, jak również ponowne topienie.

Obu pierwszym wymaganiom odpowiada najlepiej przeestryfikowanie w sposób ciągły DMT glikolem etylenowym, które można prowadzić bezciśnieniowo w temperaturze około 150—250°C, podczas gdy estryfikowanie kwasu tereftalowego zwykle odbywa się pod ciśnieniem w temperaturze 220—320°C.

Znane są sposoby ciągłego przeestryfikowania, jednakże spełniają one wymagania w stopniu niedostatecznym lub tylko częściowo. Tak na przykład w wymienionym niemieckim patencie nr 1493113 podano przereagowanie jedynie 98,8 do 99%, co nie wystarcza do przerobu na wysokowartościowe poliestry. W niemieckim zgłoszeniu patentowym nr 1495696 proponuje się przeprowadzenie ciekłych produktów w stan stały przez szybkie ostudzenie. Sposób ten jest jednak technicznie nieprzydatny, ponieważ produkty niskocząsteczkowe podczas szybkiego chłodzenia najpierw tworzą bezpostaciową, zwartą masę, a dopiero potem powoli krystalizują.

Dalszym przedmiotem wynalazku jest więc sposób wytwarzania nowych produktów przez przeestryfikowanie w sposób ciągły DMT glikolem etylenowym w stosunku molowym 1:1,6 — 1:2 w temperaturach między 140—240°C w reaktorze wielostopniowym i następnie zmniejszenie zawartości glikolu pod zmniejszonym ciśnieniem, polegający na tym, że mieszaninę po przeestryfikowaniu z ostatniego stopnia reaktora przenosi się lub zasyssa do strefy zmniejszonego ciśnienia w której utrzymuje się temperatura, która jest o 10—40°C wyższa od temperatury krzepnięcia produktu końcowego i zmniejsza ciśnienie tak dalece, że podczas przebywania w tej strefie usuwa się tyle glikolu, ile jest konieczne, aby nastawić stosunek molowy kwas tereftalowy: glikol produktu na wartości między 1:1,45 a 1:1,15, przy czym ciekły produkt odbierany z tej strefy w sposób ciągły nanosi się na przykład przez nakładanie lub nakrapianie w cienkiej warstwie na powierzchnię ogrzaną do temperatury 40—100°C, korzystnie 60—80°C i odbiera w postaci stałych kusek lub pastylek.

Strefa zmniejszonego ciśnienia może stanowić jeden układ konstrukcyjny z wielostopniowym reaktorem przeestryfikowania lub też może być od niego oddzielona. W celu powiększenia powierzchni cieczy może ona zawierać elementy wbudowane, jak półki, płyty lub blachy przelewowe itp., oraz urządzenia do mieszania, jak mieszadła lub dysze na gaz obojętny. Aby zmniejszyć zawartość glikolu w mieszaninie po przeestryfikowaniu do wartości pożądanej w produkcie końcowym konieczne jest ciśnienie między 50 a 350 mm Hg, które w każdym wypadku zależy od ilości glikolu, jaka ma być oddestylowana, temperatury, czasu przebywania i powierzchni cieczy w tej strefie. Ponieważ ilość glikolu, jaka ma być oddestylowana, jest w określonym stosunku do ilości metanolu oddestylowanego z reaktora przeestryfikowania, nastawianie i regulowanie ciśnienia może odbywać się za pomocą porównawczego pomiaru destylatu metanolu i glikolu (sterowanie proporcjonalne). To regulowanie ciśnienia ma tę zaletę w porównaniu z nastawieniem stałego zmniejszonego ciśnienia

nia, że pożądaný stosunek molowy T/G w produkcji końcowym nie zmienia się także w wypadku zamierzonych lub przypadkowych zmian w doprowadzaniu mieszaniny wyjściowej DMT-glikol.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się nowe produkty o określonej i równomiernej jakości, przy czym charakteryzują się one na ogół tym, że ich temperatura krzepnięcia nie różni się o więcej niż $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$, ich lepkość zredukowana nie o więcej niż $\pm 0,005$, ich zawartość estrów oligomerycznych nie więcej niż $\pm 3\%$ ich stosunek molowy kwas tereftalowy: glikol etylenowy nie o więcej niż 0,03 mola glikolu od założonej wartości średniej, leżącej w zakresie wymienionym w zastrzeżeniu 1.

Przeestryfikowanie można wykonać przy zastosowaniu zwykłych katalizatorów, np. octanu cynku lub manganu. Stwierdzono, że reakcje w pierwszej fazie można wykonać w niższych temperaturach, lub też przyspieszyć dodatkowo w zwykłych temperaturach, jeśli poza zwykłym katalizatorem doda się alkoholany sodowego, korzystnie etylanu sodowego lub 2-hydroksyetylanu sodowego w takiej ilości, która odpowiada co najmniej 1 molowi na ciężar równoważnikowy zwykłego katalizatora. Dodatek ten ma ponadto tę zaletę, że ogranicza tworzenie się eterów glikolu.

Niskocząsteczkowe estry kwasu tereftalowego z glikolem etylenowym można przerabiać zwykłymi sposobami periodycznymi lub ciągłymi na poli-tereftalan etylenu. Nowy surowiec można stosować praktycznie we wszystkich istniejących instalacjach, ponieważ w pierwszym etapie procesu odpada także specjalizacja na DMT lub kwas tereftalowy. Ponieważ podczas przerobu nie powstają żadne lotne produkty uboczne, nadaje się on szczególnie do sposobu ciągłego.

Niskocząsteczkowe estry kwasu tereftalowego z glikolem etylenowym (OET) nadają się także jako materiał wyjściowy do wytwarzania kopolimerów zawierających jednostki tereftalanu etylenu, przy czym można je otrzymywać w wyniku reakcji z innymi składnikami. Takimi kopolimerami są np. liniowe lub rozgałęzione kopoliestry, które poza kwasem tereftalowym i glikolem etylenowym zawierają także inne kwasy dwukarbonsowe i alkohole dwuwodorotlenowe, jak również składniki o 3 lub więcej grupach funkcyjnych zdolnych do tworzenia estrów. Przy użyciu OET można także wytwarzać liniowe lub rozgałęzione poliestroamidy, poliestroimidy i poliestroureany. Jako alkohol dwuwodorotlenkowy o większej masie cząsteczkowej nadaje się OET do wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych, poliakrylanów itd., zawierających jednostki tereftalanu etylenu a ponadto zeteryfikowanie grup hydroksymetylowych może być wbudowany w żywice fenolowo-melaminowo- lub mocznikowo-formaldehadowe.

Przykład I. Do kolumny reakcyjnej podzielonej półkami na 5 etapów o pojemności 120 l wprowadzaną na godzinę 18,5 kg DMT i 10 kg glikolu etylenowego (stosunek molowy około 1:1,7) jako mieszaninę ogrzaną do temperatury 150°C . na górną półkę ogrzaną do temperatury 160°C Jednocześnie dawkowano roztwór 2,6 kg octanu

cynku w 100 ml glikolu etylenowego jako katalizator. Mieszanina reakcyjna przechodziła przez rury przelewowe z półki na półkę i była przy tym stopniowo ogrzewana do temperatury 220°C . Mieszano ją na każdej półce przy użyciu łap mieszadła, które były zamocowane na wspólnym wale mieszadła przeprowadzonym przez rury środkowe poszczególnych półek. Mieszanina par metanolu i glikolu unosząca się do góry przez rury środkowe była rozdzielana w kolumnie za napełnieniem, z której glikol spływał na górną półkę. Oddzielony destylat metanolu, około 7,7 l/godz. zawierał 98,5% metanolu i 0,5% glikolu. Mieszaninę reakcyjną zasysano z dolnej półki kolumny reakcyjnej przez zawór regulujący do umieszczonej poniżej dwuetapowej części próżniowej, której stopnie były ogrzane do temperatury 210 lub 230°C . Ciśnienie nastawione między 270 a 285 mm Hg, w taki sposób, że na 4 l destylatu metanolu przechodził 1 l destylatu glikolu, około 1,9 l/godz. Następnie ciekły produkt reakcji z części próżniowej przesyłano na walcę chłodzoną, o walcach podgrzanych do temperatury 77°C . W ciągu godziny otrzymywano w postaci łuski 20,4 kg niskocząsteczkowego tereftalanu etylenu.

Własności produktu podaje tablica 2.

Przykład II. Postępowano sposobem opisanym w przykładzie I, z tą różnicą, że dodatkowo do octanu cynku dodawano glikolowy roztwór 2,8 g etylanu sodowego na godzinę. Stosunek destylatu glikolu do destylatu metanolu podwyższono w porównaniu z przykładem I z 1:4 do 1:3,9. Destylat zawierający 97,7% glikolu rektyfikowano w sposób ciągły i w postaci 99,8% glikolu doprowadzono z powrotem w ilości 2 kg/godz. do zbiornika na glikol dla mieszaniny wyjściowej. Na walcach chłodzonych wytwarzano łuski przy temperaturze walca 78°C w ilości 20,3 kg/godz.

Produkt różnił się od wytworzonego sposobem według przykładu I głównie mniejszą zawartością grup metoksyowych, podczas gdy inne własności przy zastosowaniu tej samej aparatury i tego samego sposobu sterowania i jedynie nieznacznie zmienionym stosunku molowym T/G różniły się nieznacznie.

Tablica 2

Własności	Przykład I	Przykład II
Temperatura krzepnięcia	189,5	$191,5^{\circ}\text{C}$
Lepkość stopu	52,5 cP(220°C)	Nie oznaczono
Lepkość zredukowana	0,090	0,092 dl/g
Zawartość oligomerów	87,1	88,0%
Wolny glikol	2,1	1,8%
Zawartość grup metoksyowych	0,085	0,042%
Stosunek molowy T/G	1:1,35	1:1,337
Średni stopień kondensacji	2,855	2,966
Stopień przeestryfikowania	0,9971	0,9986

Część produktu wytworzonego według przykładu II stabilizowano przed zassaniem do części próżniowej przez oddanie 3,6 g fosforynu trójfenylu na godzinę.

Przy użyciu stabilizowanego produktu wykonano próby polikondensacji i oznaczono lepkość zredukowaną (η_{red}) poliestru w zależności od czasu trwania polikondensacji w temperaturze 275°C pod ciśnieniem 0,5 mm Hg:

Czas polikondensacji	Lepkość zredukowana
120 min	0,955
150 min	1,112
180 min	1,218

(η_{red}) oznaczono na roztworach 1 g poliestru w 100 ml mieszaniny fenol: czterochloroetan 60:40% wagowych w temperaturze 25°C). Zawartość glikolu dwuetylenowego w poliestrach wynosiła 0,6—0,7% wagowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania niskocząsteczkowych estrów kwasu tereftalowego z glikolem etylenowym przez przeestryfikowanie w sposób ciągły tereftalanu metylu glikolem etylenowym w stosunku molowym 1:1,6 do 1:2 w temperaturach od 140 do 240°C w reaktorze wielostopniowym i następnie zmniejszenie zawartości glikolu pod zmniejszonym ciśnieniem, **znamienny tym**, że mieszaninę po przeestryfikowaniu zasysa się z ostatniego stopnia reaktora w sposób ciągły do strefy pod

zmniejszonym ciśnieniem, w której utrzymuje się temperaturę wyższą o 10 do 40°C od temperatury krzepnięcia produktu końcowego i w której ciśnienie reguluje się w taki sposób, aby podczas przebywania w tej strefie z produktu oddestylowało tyle glikolu, aby stosunek molowy kwas tereftalowy:glikol uzyskał wartość pożądaną w produkcie końcowym między 1:1,45 a 1:1,15, i produkt odbierany w sposób ciągły z tej strefy nanosi się lub nakrapla na powierzchnię ogrzaną do temperatury 40—100°C, korzystnie 60—90°C i odbiera się produkt zawierający co najmniej 80% produktu o stopniu kondensacji 2,2—6,7, którego temperatura krzepnięcia leży w zakresie 180—220°C, w postaci stałych łusek lub pastylek.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ciśnienie w strefie zmniejszonego ciśnienia reguluje się w zależności od stosunku ilościowego lub objętościowego destylatu metanolu do destylatu glikolu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do przeestryfikowania dodaje się poza zwykłymi katalizatorami przeestryfikowania dodatkowo alkoholan sodowy, korzystnie etylan sodowy lub 2-hydroksyetylan sodowy, jako katalizator, w takiej ilości; która odpowiada co najmniej 2 molom alkoholanu sodowego na 1 mol zwykłego katalizatora.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do produktu dodaje się przed zmniejszeniem zawartości glikolu zwykłego katalizatora i ewentualnie po zmniejszeniu zawartości glikolu — zwykłego katalizatora polikondensacji.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że destylat glikolu zawraca się do procesu po oczyszczeniu w sposób ciągły przez destylację.