



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 07 C 69/82
C 08 G 63/18



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11)

617 422

(21) Gesuchsnummer: 11389/75

(22) Anmeldungsdatum: 03.09.1975

(30) Priorität(en): 11.09.1974 DE 2443451

(24) Patent erteilt: 30.05.1980

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 30.05.1980

(73) Inhaber:
Didier-Engineering GmbH, Essen (DE)

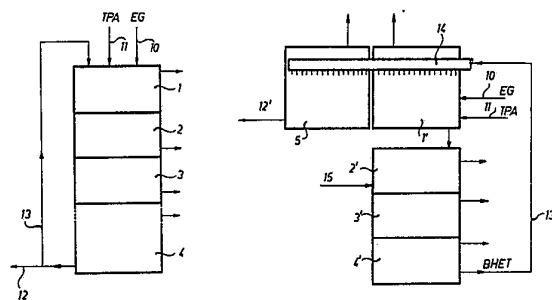
(72) Erfinder:
Dipl.-Ing. Hermann Kreutzer, Mülheim (DE)
Jürgen Rink, Hattingen (DE)

(74) Vertreter:
Rebmann-Kupfer & Co., Zürich

(54) Verfahren zum Herstellen von Prepolymer aus Aethylenglykol und Terephthalsäure in kontinuierlichem Durchlauf.

(57) Um die Herstellung von Prepolymeren aus Aethylenglykol und Terephthalsäure zu beschleunigen und in eine kontinuierliche Polyester-Polykondensation einzubauen und die Lösestufe drucklos zu betreiben, ist ein Verfahren vorgesehen, bei welchem man einen Teil des Prepolymers aus der Reaktionszone abzweigt und in die Mischzone zurück den Ausgangsstoffen zuführt.

Eine Vereinfachung des apparativen Aufwandes, eine Beschleunigung der Lösezeit durch Unterdrücken störender Nebenreaktionen und eine Qualitätsverbesserung des Produktes wird erreicht durch eine Vorrichtung, welche zum Feinzerteilen ein sich in die Mischzone erstreckendes Rohr besitzt, das auf seine Länge mit Düsenauslässen versehen ist.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Herstellen von Prepolymer aus Äthylenglykol und Terephthalsäure in kontinuierlichem Durchlauf durch eine Mischzone und mindestens eine anschließende Reaktionszone, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil des Prepolymers aus der Reaktionszone abgezweigt und in die Mischzone zurück den Ausgangsstoffen zugeführt wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass etwa die Hälfte des Prepolymers zurückgeführt wird.

3. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 oder 2, in dem die Veresterung der Terephthalsäure mit Äthylenglykol im Durchlauf durch mehrere Reaktionszonen stattfindet, dadurch gekennzeichnet, dass das rückzuführende Prepolymer der letzten Reaktionszone, in der noch eine Veresterung stattfindet, entnommen wird.

4. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das zurückgeführte Prepolymer bei fortgesetzter Evakuierung der Mischzone in das Gemisch der Ausgangsstoffe fein zerteilt eingesprüht wird.

5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung zum Feinzerteilen des rückgeführten Prepolymers ein auf seiner Länge mit Düsenauslässen versehenes Rohr ist, das sich in den Raum der Mischzone erstreckt.

6. Vorrichtung nach Patentanspruch 5 zur Durchführung des Verfahrens nach den Patentansprüchen 2 bis 4.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Herstellen von Prepolymer aus Äthylenglykol und Terephthalsäure in kontinuierlichem Durchlauf durch eine Mischzone und mindestens eine anschließende Reaktionszone.

Die Erzeugung von Polyestern aus Monomeren oder Oligomeren, welche durch Veresterung eines Alkylenglykols, insbesondere eines Äthylenglykols mit einer aromatischen Dicarbonsäure, z.B. der Terephthalsäure, oder durch Umesterung mit Di-Estern von Dicarbonsäuren, z.B. von Dimethylterephthalat erhalten werden, geschieht normalerweise in mehreren aufeinanderfolgenden Stufen, nämlich der Veresterung bzw. der Umesterung, der Vorkondensation und der Polykondensation. Als Vorstufe für die Polykondensation wird in der Vorkondensationsstufe das sogenannte «Prepolymer» erhalten, bei welchem es sich um das Monomere des Polyäthylenterephthalats handelt. Das Prepolymer ist gekennzeichnet durch eine Intrinsic-Viskosität von 0,1 bis 0,4 bzw. durch einen Polykondensationsgrad von 2 bis 15.

Zur Herstellung des Prepolymers müssen die genannten Reaktionspartner Terephthalsäure (TPA) bzw. Dimethylterephthalat (DMT) zuvor in Äthylenglykol (EG) gelöst werden, bevor unter Zugabe von Katalysatoren die Veresterungs- bzw. Umesterungsreaktion unter Abspaltung flüchtiger Verbindungen wie Wasser oder Methanol zu dem Veresterungsprodukt Bis- β -Hydroxyäthylterephthalat (BHET) stattfinden kann.

Bei dem Einsatz von Dimethylterephthalat kann der Lösevorgang ohne Schwierigkeit drucklos vorgenommen werden, da Dimethylterephthalat in Äthylenglykol sehr gut löslich ist. Die Verwendung von Terephthalsäure bietet dagegen beträchtliche Schwierigkeiten, da sich diese unter normalen Druck- und Temperaturbedingungen und den üblicherweise angewendeten Molverhältnissen der beiden Reaktionspartner nur sehr schwer in Äthylenglykol löst. Zur Beschleunigung des Lösevorganges können zwar erhöhte Drucke und Temperaturen angewendet werden, was aber einen hohen technischen Aufwand erfordert. Wesentlich besser löst sich dagegen die Terephthalsäure auch unter Normaldruck in dem Prepolymer. Ziel der Erfindung ist eine Beschleunigung und Vereinfachung

des Verfahrens zur Herstellung von Prepolymer aus Äthylenglykol und Terephthalsäure, wobei die Beschleunigung die Voraussetzung dafür bieten soll, dass die Herstellung des Prepolymers in ein kontinuierliches Polyester-Polykondensationsverfahren eingebaut werden kann. Zugleich soll die kostenintensive Lösestufe drucklos betrieben werden können und der apparative Aufwand soll gesenkt werden. Ferner sollen durch die Senkung der Lösezeit störende Nebenreaktionen unterdrückt werden, was zu einer Verbesserung der Qualität des Produktes führt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Prepolymer aus einem Äthylenglykol und Terephthalsäure in kontinuierlichem Durchlauf durch eine Mischzone und mindestens eine anschließende Reaktionszone zeichnet sich dadurch aus, dass ein Teil des Prepolymers aus der Reaktionszone abgezweigt und in die Mischzone zurück den Ausgangsstoffen Äthylenglykol und Terephthalsäure zugeführt wird. Vorzugsweise wird etwa die Hälfte des gerade gebildeten Prepolymers zurückgeführt. Damit wird ein Teil des Prepolymers als Lösungsmittel für die Terephthalsäure benutzt. Die damit erzielte Vereinfachung des Verfahrens und der Apparatur und Beschleunigung des Ablaufs erleichtert die Anwendung des Verfahrens in einem kontinuierlichen Polykondensationsprozess für Polyester.

Wenn die Terephthalsäure mit Äthylenglykol in einem Durchlauf durch mehrere Reaktionszonen zu BHET verestert wird, wird in einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung das zurückzuführende Prepolymer der letzten Reaktionszone, in der noch eine Veresterung stattfindet, entnommen.

In einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens wird die Mischzone evakuiert gehalten und das zurückgeführte Prepolymer fein zerteilt in das Gemisch der Ausgangsstoffe eingegeben, insbesondere eingesprüht oder eingedüst.

Die Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens enthält als Einrichtung oder Gerät zum Feinzerteilen des rückgeführten Prepolymers in dem Raum der Mischzone ein auf seiner Länge mit Düsenauslässen versehenes Rohr.

Die Erfindung wird nachstehend an zwei Ausführungsbeispielen und unter Bezugnahme auf die beigefügte Zeichnung näher erläutert. Die beiden Fig. 1 und 2 der Zeichnung zeigen je eine schematische Darstellung der Reaktionszonen oder -räume und den Materialfluss. Fig. 2 zeigt darüberhinaus noch eine apparative Einzelheit.

In der Materialzuführung nach Fig. 1 werden die Ausgangsstoffe Äthylenglykol und Terephthalsäure entsprechend den Pfeilen oder Materialflusswegen 10 bzw. 11 einer zugleich als erste Reaktionszone dienenden Mischzone in einem Reaktionsraum 1 zugeführt, von dem das Gemisch unter fortschreitender Veresterung nacheinander durch die Reaktionszonen in drei weiteren Reaktionsräumen 2, 3 und 4 gelangt, wobei aus jedem einzelnen der Reaktionsräume die Spaltprodukte abgezogen werden. Die letzte dieser Reaktionszonen ist in der Anordnung nach Fig. 1 die Endreaktionszone im Reaktionsraum 4, von dem aus das Prepolymer zur Hälfte entsprechend dem Materialflusspfeil 12 der Polykondensationsstufe zugeführt wird, während die andere Hälfte abgezweigt und durch die Rückführleitung 13 in die Mischzone im Reaktionsraum 1 zurück den Ausgangsstoffen zugeführt wird. Demnach befindet sich in dem Reaktionsraum 1 ein Gemisch, das Äthylenglykol, Terephthalsäure und Prepolymer enthält. Darin wirkt das Prepolymer als Lösungsmittel für die Terephthalsäure.

In der Anordnung nach Fig. 2 ist der die Mischzone enthaltende Reaktionsraum 1 etwas abgewandelt und hier mit 1' bezeichnet. Dementsprechend können auch die folgenden Reaktionszonen bei Bedarf etwas anders ausgebildet sein; die Gleichartigkeit der diesen Reaktionszonen in den Reaktionsräumen 2', 3' und 4' obliegenden Aufgaben mit den Aufgaben,

die die Zonen 2, 3 und 4 der Fig. 1 zu erfüllen haben, ist durch die Beibehaltung der Bezugszeichen unter besonderer Kennzeichen durch den Beistrich (2', 3', 4') angedeutet. Der Mischzone im Reaktionsraum 1' wird ausser frischem Äthylenglykol (Materialflusspfeil 10) und Terephthalsäure (Materialflusspfeil 11) Bis-β-Hydroxyläthylterephthalat (BHET) und ein Rest der in den vorhergehenden Reaktionsräumen nicht abgezogenen Spaltprodukte durch die Leitung 13' aus der Endreaktionszone des Reaktionsraumes 4' zugeführt. Zugleich wird ein Teil dieses Gemisches aus BHET und Spaltprodukt einer Reinigungs- und Pufferzone 5 zugeführt und das von seinen Spaltprodukten befreite Prepolymer wird über 12' an die Polykondensationsstufe abgegeben. Sowohl der erste Reaktionsraum 1' als auch der Reinigungs- oder Pufferraum 5 sind unter Unterdruck (Vakuum) gehalten, was dazu führt, dass dort die restlichen Spaltprodukte, vorzugsweise Wasser, stetig abgezogen werden. Dies hat im Reaktionsraum 1' die Aufrechterhaltung einer noch höheren Konzentration an Prepolymer und in der Reinigungs- und Pufferzone 5 eine Entfernung von Spaltprodukten des in die Polykondensationsstufe abzuge-

benden Prepolymers zur Folge. Die Aufteilung des aus dem Reaktionsraum 4' abgezogenen Gemisches auf den Reaktionsraum 1' und den Pufferraum 5 geschieht in der dargestellten Ausführungsform einfach dadurch, dass das Gemisch in ein mit 5 Düsen oder Sprühöffnungen versehenes Rohr 14 eingeleitet wird, das durch einen der beiden Räume 1' und 5 hindurchgeht und im jeweils anderen endet; die in den jeweiligen Raum 1' und 5 einzudüsende Menge des BHET bzw. der Anteil der Gesamtmenge, die auf jeden der beiden Räume entfällt, wird 10 durch die Länge des Rohres 14 im jeweiligen Raum, durch seinen Querschnitt und durch die Zahl und Grösse der Auslassöffnungen bestimmt.

Aus der vorangegangenen Beschreibung ist ersichtlich, dass der Behälter 5 als Puffer und zum Austragen des Prepolymers 15 in die Polykondensationsstufe dient.

In der Ausführungsform nach Fig. 2 wird der Mischzone im Reaktionsraum 1' durch die Leitung 10 nur ein Teil des erforderlichen Äthylenglykols zugeführt. Der restliche Teil wird in die nachfolgende Reaktionszone des Reaktionsraumes 2' 20 durch die Leitung 15 gegeben.

FIG. 1

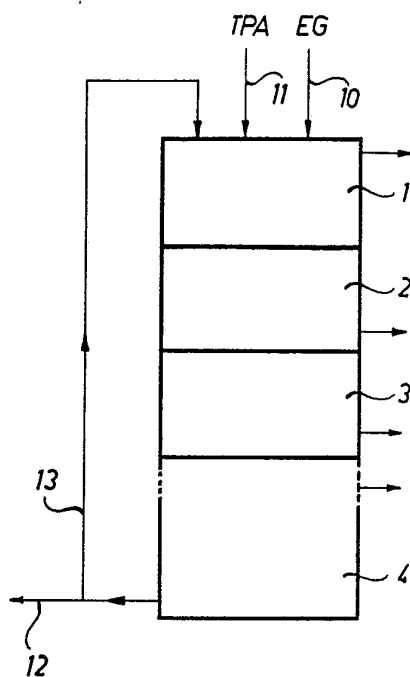


FIG. 2

