

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 63/183

C08G 63/78



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00818908.0

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1196727C

[22] 申请日 2000.8.10 [21] 申请号 00818908.0

[30] 优先权

[32] 2000.2.11 [33] US [31] 09/501,700

[86] 国际申请 PCT/US2000/021778 2000.8.10

[87] 国际公布 WO2001/058980 英 2001.8.16

[85] 进入国家阶段日期 2002.8.9

[71] 专利权人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 C·J·吉亚尔蒂诺

D·B·格里菲奇 C·H·霍

J·M·霍维尔 M·H·瓦特金斯

J·J·达菲

审查员 秦 艳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

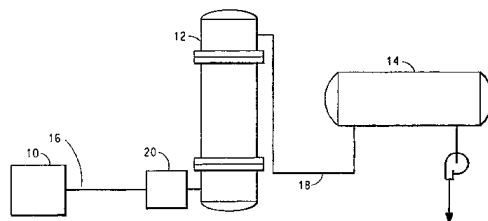
代理人 王景朝 姜建成

权利要求书 5 页 说明书 11 页 附图 2 页

[54] 发明名称 用于产生聚(对苯二甲酸丙二醇酯)的连续方法

[57] 摘要

公开了用于生产聚(对苯二甲酸丙二醇酯)的连续方法。按照所述方法,包含双 3-羟丙基对苯二甲酸酯和/或 1,3-丙二醇和对苯二甲酸的低分子量聚酯的液体进料混合物,所述液体进料混合物的亚丙基基团与对苯二甲酸酯基团的摩尔比为 1.1 至 2.2,被进料到预聚合器。双 3-羟丙基对苯二甲酸酯和低分子量聚酯连续地聚合形成聚(对苯二甲酸丙二醇酯)预聚合物和气体副产品的第一物流。相对粘度至少大约 5 的聚(对苯二甲酸丙二醇酯)预聚合物连续地从所述预聚合器排出和连续地进料到最终聚合器,其中其连续地聚合形成较高分子量的聚(对苯二甲酸丙二醇酯)和气体副产品的第二物流。相对粘度至少大约 17 的较高分子量的聚(对苯二甲酸丙二醇酯)连续地从所述最终聚合器排出。



1. 用于生产聚(对苯二甲酸丙二醇酯)的连续方法, 其包括以下步骤:

5 (a) 连续地将液体进料混合物进料至预聚合器, 所述液体进料混合物包含双-3-羟丙基对苯二甲酸酯与含有亚丙基基团和对苯二甲酸酯基团的低分子量聚酯两者的至少一种, 所述低分子量聚酯具有15或以下的聚合度, 和所述液体进料混合物具有的亚丙基基团与对苯二甲酸酯基团的摩尔比为1.1至2.2;

10 (b) 在所述预聚合器中, 利用真空连续地聚合所述双-3-羟丙基对苯二甲酸酯和低分子量聚酯两者的至少一种以形成聚(对苯二甲酸丙二醇酯)预聚合物和气体副产品的第一物流;

(c) 连续地从所述预聚合器除去所述聚(对苯二甲酸丙二醇酯), 所述预聚合物的相对粘度为至少5;

15 (d) 连续地进料所述聚(对苯二甲酸丙二醇酯)预聚合物至最终的聚合器和连续地在所述最终的聚合器中使用真空聚合所述聚(对苯二甲酸丙二醇酯)预聚合物以形成较高分子量的聚(对苯二甲酸丙二醇酯)和气体副产品的第二物流; 和

20 (e) 连续地从所述最终的聚合器除去较高分子量的聚(对苯二甲酸丙二醇酯), 所述较高分子量的聚(对苯二甲酸丙二醇酯)的特性粘度为至少0.55dl/g,

其中在所述预聚合器中的液体反应物的温度保持在245℃至265℃, 和在所述预聚合器上部部分中的压力保持在533.288至2399.796帕, 其中所述液体反应物包含双-3-羟丙基对苯二甲酸酯和低分子量聚酯两者的至少一种,

25 其中所述最终的聚合器中的液体反应物温度保持在245℃至265℃, 和所述最终的聚合器中的压力保持在66.661至399.966帕, 其中所述液体反应物包含所述聚(对苯二甲酸丙二醇酯)预聚合物。

2. 权利要求1的方法, 其中从所述最终的聚合器排出的所述聚(对苯二甲酸丙二醇酯)的相对粘度为至少35。

30 3. 权利要求2的方法, 其中从所述最终的聚合器排出的所述聚(对苯二甲酸丙二醇酯)的相对粘度为至少40。

4. 权利要求2的方法, 其中从所述最终的聚合器排出的所述聚(对

苯二甲酸丙二醇酯)的相对粘度为至少50。

5. 权利要求1的方法, 其中气体副产品的第一物流连续地从所述预聚合器中除去并且冷凝, 和冷凝的副产品的第一物流包含基于冷凝的副产品的重量不大于20ppm重量的丙烯醛和不大于170ppm的烯丙醇。

5 6. 权利要求1或5的方法, 其中气体副产品的第二物流连续地从所述最终的聚合器中除去并且冷凝, 和冷凝的副产品的第二物流包含基于冷凝的副产品的重量不大于80ppm重量的丙烯醛和不大于1000ppm的烯丙醇。

7. 权利要求1的方法, 其中所述液体进料混合物进料到所述预聚合器的底部, 和所述聚(对苯二甲酸丙二醇酯)从所述预聚合器的上部排出, 和其中所述预聚合器包括一系列垂直地重叠的反应区, 和热量被加到所述预聚合器的底部和真空被加到所述预聚合器的上部, 导致从每个反应区至下一个反应区的逐步的压力降低和从所述预聚合器的底部到所述预聚合器的上部的连续的压力降低。

15 8. 权利要求7的方法, 其中从所述预聚合器中的液体反应物中放出1, 3-丙二醇蒸气, 和所述1, 3-丙二醇蒸气夹带所述液体反应物并将它们从所述预聚合器的底部输送通过每个反应区到所述预聚合器的上部, 和其中1, 3-丙二醇从所述液体反应物的放出引起所述液体反应物在每个反应区中的搅拌和液-气相界面的连续再生。

20 9. 权利要求1的方法, 其进一步地包括通过对苯二甲酸二甲酯和1, 3-丙二醇的酯交换或者通过从对苯二甲酸和1, 3-丙二醇直接酯化制备所述液体进料混合物。

10. 权利要求1的方法:

(a) 其中所述预聚合器包括柱, 其包括一系列垂直地重叠的反应区, 其相互通过许多溢流口流体地连接, 和所述液体进料混合物进料到所述预聚合器的底部, 和所述聚(对苯二甲酸丙二醇酯)从所述预聚合器上部排出, 并且其中所述反应区包含液体反应物, 其包括所述液体进料混合物和由所述液体进料混合物形成的聚酯, 和热量被施加于所述预聚合器的底部, 使得在所述预聚合器中所述液体反应物保持在245℃到265℃; 和真空施加于所述预聚合器的上部, 使得在所述预聚合器上部的压力保持在4至18mmHg, 因此从每个反应区到下一个反应区存在逐步的压力降低和从所述预聚合器的底部到所述预聚合器的上

部存在连续的压力降低;

(b) 其中从所述预聚合器中的所述液体反应物放出1,3-丙二醇蒸气,和所述1,3-丙二醇蒸气夹带所述液体反应物并将它们从所述预聚合器的底部输送通过每个反应区到所述预聚合器的上部,和其中1,3-丙二醇从所述液体反应物放出引起所述液体反应物在每个反应区中的搅拌和液-气相界面的连续再生;

(c) 其中所述最终的聚合器包含液体的所述聚(对苯二甲酸丙二醇酯)预聚合物,其保持在245℃到265℃;和所述最终的聚合器中的压力保持在0.5到3.0mmHg;

(d) 其中所述方法包括使用催化剂通过对苯二甲酸二甲酯和1,3-丙二醇的酯交换或者通过从对苯二甲酸和1,3-丙二醇直接酯化制备所述液体进料混合物;和

(e) 其中气体副产品的第一物流连续地从所述预聚合器中除去并且冷凝,和冷凝的副产品的第一物流包含不大于10ppm重量的丙烯醛和不大于40ppm的烯丙醇,和冷凝的副产品的第二物流包含不大于25ppm的丙烯醛和不大于500ppm的烯丙醇。

11. 权利要求10的方法,其中制备所述液体进料混合物是通过对苯二甲酸二甲酯和1,3-丙二醇的酯交换,和用于所述酯交换的催化剂是四异丙基钛酸酯和加入到所述1,3-丙二醇中的量足以产生20到90ppm重量钛,基于来自所述最终的聚合器的较高分子量的聚(对苯二甲酸丙二醇酯)的重量。

12. 权利要求10的方法,其中制备所述液体进料混合物是通过对苯二甲酸和1,3-丙二醇的直接酯化进行的,和所述催化剂选自有机钛和有机锡化合物,其加入到所述1,3-丙二醇中的量分别地足以产生至少20ppm重量的钛或者至少50ppm重量的锡,基于来自所述最终的聚合器的较高分子量的聚(对苯二甲酸丙二醇酯)。

13. 一种生产纤维、薄膜或者模塑产品的方法,其包括以下步骤:

(a) 连续地将液体进料混合物进料至预聚合器,所述液体进料混合物包含双-3-羟丙基对苯二甲酸酯与含有亚丙基基团和对苯二甲酸酯基团的低分子量聚酯两者的至少一种,所述低分子量聚酯具有15或以下的聚合度,和所述液体进料混合物具有的亚丙基基团与对苯二甲酸酯基团的摩尔比为1.1至2.2;

(b) 在所述预聚合器中, 利用真空连续地聚合所述双-3-羟丙基对苯二甲酸酯和低分子量聚酯两者的至少一种以形成聚(对苯二甲酸丙二醇酯)预聚合物和气体副产品的第一物流;

5 (c) 连续地从所述预聚合器除去所述聚(对苯二甲酸丙二醇酯), 所述预聚合物的相对粘度为至少5;

(d) 连续地进料所述聚(对苯二甲酸丙二醇酯)预聚合物至最终的聚合器和连续地在所述最终的聚合器中使用真空聚合所述聚(对苯二甲酸丙二醇酯)预聚合物以形成较高分子量的聚(对苯二甲酸丙二醇酯)和气体副产品的第二物流; 和

10 (e) 连续地从所述最终的聚合器除去较高分子量的聚(对苯二甲酸丙二醇酯), 所述较高分子量的聚(对苯二甲酸丙二醇酯)的特性粘度为至少0.55dl/g,

其中在所述预聚合器中的液体反应物的温度保持在245℃至265℃, 和在所述预聚合器上部部分中的压力保持在533.288至2399.796帕, 其中所述液体反应物包含双-3-羟丙基对苯二甲酸酯和低分子量聚酯两者的至少一种,

其中所述最终的聚合器中的液体反应物温度保持在245℃至265℃, 和所述最终的聚合器中的压力保持在66.661至399.966帕, 其中所述液体反应物包含所述聚(对苯二甲酸丙二醇酯)预聚合物,

20 (f) 将所述较高分子量的聚(对苯二甲酸丙二醇酯)成形为纤维、薄膜或者模塑产品, 其中在成形之前不进行固相聚合。

14. 权利要求13的方法,

(a) 其中所述预聚合器包括柱, 其包括一系列垂直地重叠的反应区, 其相互通过许多溢流口流体地连接, 和所述液体进料混合物进料到所述预聚合器的底部, 和所述聚(对苯二甲酸丙二醇酯)从所述预聚合器上部排出, 并且其中所述反应区包含液体反应物, 其包括所述液体进料混合物和由所述液体进料混合物形成的聚酯, 和热量被施加于所述预聚合器的底部, 使得在所述预聚合器中所述液体反应物保持在245℃到265℃; 和真空施加于所述预聚合器的上部, 使得在所述预聚合器上部的压力保持在4至18mmHg, 因此从每个反应区到下一个反应区存在逐步的压力降低和从所述预聚合器的底部到所述预聚合器的上部存在连续的压力降低;

(b) 其中从所述预聚合器中的所述液体反应物放出1,3-丙二醇蒸气, 和所述1,3-丙二醇蒸气夹带所述液体反应物并将它们从所述预聚合器的底部输送通过每个反应区到所述预聚合器的上部, 和其中1,3-丙二醇从所述液体反应物放出引起所述液体反应物在每个反应区中的
5 搅拌和液-气相界面的连续再生;

(c) 其中所述最终的聚合器包含液体的所述聚(对苯二甲酸丙二醇酯)预聚合物, 其保持在245℃到265℃; 和所述最终的聚合器中的压力保持在0.5到3.0mmHg;

(d) 其中所述方法包括使用催化剂通过对苯二甲酸二甲酯和1,3-
10 丙二醇的酯交换或者通过从对苯二甲酸和1,3-丙二醇直接酯化制备所述液体进料混合物; 和

(e) 其中气体副产品的第一物流连续地从所述预聚合器中除去并且冷凝, 和冷凝的副产品的第一物流包含不大于10ppm重量的丙烯醛和
15 不大于40ppm的烯丙醇, 和冷凝的副产品的第二物流包含不大于25ppm的丙烯醛和不大于500ppm的烯丙醇。

15. 权利要求13或14的方法, 其中在步骤(e)和(f)之间包括将所述较高分子量的聚(对苯二甲酸丙二醇酯)造粒的步骤。

用于生产聚（对苯二甲酸丙二醇酯）的连续方法

技术领域

5 本发明涉及用于生产聚（对苯二甲酸丙二醇酯）的连续方法，其通常也称为聚（对苯二甲酸1,3-丙二醇酯）。本发明的方法可以用作三-容器方法的一部分，第一个容器或者是酯交换器用于从对苯二甲酸二甲酯和1,3-丙二醇生产双-3-羟丙基对苯二甲酸酯和1,3-丙二醇和对苯二甲酸的平均聚合度为15或者更小的低分子量聚合物的混合物，
10 或者是反应器用于从对苯二甲酸和1,3-丙二醇生产所述起始物料。第二个容器是预聚合器，和第三个容器是最终的聚合器或者后缩聚器。

背景技术

连续三-容器方法对于聚（对苯二甲酸乙二醇酯）的生产是已知的。例如，Vodonik的U.S.专利No. 2,727,882公开了用于对苯二甲酸双2-羟乙酯的连续聚合的方法，其中使用预聚合器。
15

同样已知的是用于生产聚（对苯二甲酸丙二醇酯）的间歇方法。例如，Doerr等的U.S.专利No. 5,340,909公开了生产聚（对苯二甲酸丙二醇酯）的方法，其中使用从对苯二甲酸低级二烷基酯开始的酯交换反应，或者对苯二甲酸的直接酯化，继之以缩聚反应，其中两者都是使用反应釜以间歇方式进行的。
20

此外，用于生产聚酯如聚（对苯二甲酸1,3-丙二醇酯）的大气压法描述于U.S.专利No. 5,599,900。

特别希望提供用于生产聚（对苯二甲酸丙二醇酯）的连续三-容器方法。同样希望的是提供用于生产聚（对苯二甲酸丙二醇酯）的连续方法，其中副产品例如丙烯醛和烯丙醇的产生被最小化和其中最终的聚（对苯二甲酸丙二醇酯）聚合物的分子量被最大化。本发明提供这种方法。
25

发明内容

本发明包括用于生产聚（对苯二甲酸丙二醇酯）的连续方法，其包括以下步骤：
30

(a) 连续地进料液体进料混合物至预聚合器，所述液体进料混合物包含双-3-羟丙基对苯二甲酸酯和1,3-丙二醇和对苯二甲酸的低分

子量聚酯的至少一种，和所述液体进料混合物具有的亚丙基基团与对苯二甲酸酯基团的摩尔比为1.1至2.2；

(b) 连续地聚合双-3-羟丙基对苯二甲酸酯和所述低分子量聚酯形成聚(对苯二甲酸丙二醇酯)预聚合物和气体副产品的第一物流；

5 (c) 连续地从所述预聚合器除去所述聚(对苯二甲酸丙二醇酯)，所述预聚合物的相对粘度为至少大约5；

(d) 连续地进料所述聚(对苯二甲酸丙二醇酯)预聚合物至最终的聚合器和连续地聚合所述聚(对苯二甲酸丙二醇酯)预聚合物以形成较高分子量的聚(对苯二甲酸丙二醇酯)和气体副产品的第二物流；
10 和

(e) 连续地从所述最终的聚合器除去所述较高分子量的聚(对苯二甲酸丙二醇酯)，所述较高分子量的聚(对苯二甲酸丙二醇酯)的相对粘度为至少大约17。

附图描述

15 图1是可用于实施本发明方法的设备的略图。

图2是可用于实施本发明预聚合步骤的预聚合器的略图。

发明详述

本发明的方法属于用于生产聚(对苯二甲酸丙二醇酯)的连续的二-容器、三阶段法的一部分。在所述方法中的第一个步骤是酯交换或者直接酯化反应，取决于用于所述方法的起始物料是否是对苯二甲酸二甲酯或者对苯二甲酸。第二个步骤是预聚合，和第三个步骤是最终聚合。本发明可用于提供用于生产聚(对苯二甲酸丙二醇酯)的连续方法，其中副产品的产生被最小化和生产的聚合物的分子量被最大化。
20

25 术语“ppm”此处用以表示百万分之一，其等于微克/克。

1. 预聚合器进料物质的生产

预聚合器的原料可以通过酯交换从对苯二甲酸二甲酯和1,3-丙二醇生产或者通过直接酯化从对苯二甲酸和1,3-丙二醇生产。两种方法产生双-3-羟丙基对苯二甲酸酯(称为“单体”)和1,3-丙二醇和对苯二甲酸的平均聚合度为15或者更小的低分子量聚酯(称为“低聚物”)。
30

如图1所示，反应容器10为单体和/或低聚物来源，其被进料到预聚合器12。反应容器10可以为酯交换反应器或者直接酯化反应器。

无论单体/低聚物进料混合物通过直接酯化从对苯二甲酸生产还是通过酯交换自对苯二甲酸二甲酯生产，在所述酯化或者酯交换反应之前加入催化剂。可用于所述酯交换方法的催化剂包括钛、镧和锌的有机和无机化合物。钛催化剂，例如四异丙基钛酸酯和四异丁基钛酸酯是优选的，和加入所述1,3-丙二醇的量足以产生20至90ppm重量的钛，基于所述成品聚合物。该水平在所述酯交换反应产生相对低的未反应的对苯二甲酸二甲酯（少于5重量%，基于来自所述酯交换器的排出物流的总重量），在所述预聚合和最终聚合步骤中给出合理的反应速率，和产生CIELAB b*颜色低于8的聚合物，其通过由CIE, the Commission International de L'Eclairage 标准化的CIE 1976 CIELAB色标测量。所述b-值显示黄度，较高的数值显示较高的（不希望的）黄度。另一种有用的酯交换催化剂是乙酸镧，其可以以足以产生基于所述成品聚合物为125至250ppm重量镧的量加入。酯交换反应之后，所述镧通过加入磷酸减活，其量足以产生基于所述成品聚合物为10至50ppm重量的磷。然后将四异丙基钛酸酯或者四异丁基钛酸酯作为缩聚反应催化剂加入，其量足以产生基于所述成品聚合物为10至50ppm重量的钛。其它酯交换催化剂的量调节成给出与20至90ppm钛一样的相同效果。

可用于所述直接酯化方法的催化剂包括有机钛和有机锡化合物，其被加入1,3-丙烷二醇，其量足以分别地产生基于所述成品聚合物至少20ppm重量的钛，或者至少50ppm重量的锡。

在所述酯交换或者直接酯化反应之后和在预聚合之前可以加入附加的催化剂。

无论所述单体/低聚物进料混合物通过直接酯化从对苯二甲酸生产或者通过酯交换从对苯二甲酸二甲酯生产，亚丙基基团与对苯二甲酸酯基团的摩尔比保持在大约1.1至2.2、优选地大约1.4到1.8和最优地大约1.5，进入所述预聚合器。

2. 预聚合

如图1所示，所述单体/低聚物混合物从所述酯交换器或者直接酯化反应器借助于装备有泵和任选地过滤器的控温的进料管线16抽出到预聚合器12。在所述进料管线中，所述单体/低聚物混合物保持在大约215℃至250℃的温度。

预聚合器12进行最初的聚合步骤，其包括除去过量1,3-丙二醇和通过构造较长的聚合物链型分子提高产品粘度。如图2所示，预聚合器12由三个部分组成：预热器20、塔盘部分22和圆顶部分24。

5 预热器20的功能是提供实施预聚合反应和从所述预聚合器中的反应混合物蒸发过量1,3-丙二醇所必需的热量。预热器20是热交换器，具有许多管子和包含加热介质例如Dowtherm蒸气的壳。所述单体/低聚合物混合物当其通过预热器20时被加热和然后进入塔盘部分22的底部。

10 塔盘部分22由包含加热介质例如Dowtherm蒸气的套管围绕和包含许多塔盘26，其将所述柱分成一系列反应区，其通过许多溢流口28相互流体地连接。在塔盘26和溢流口28之间的间隙产生紊流和产生薄膜，其使1,3-丙二醇更易于从所述预聚合物扩散。所述间隙和溢流口还在所述反应器中提供物料量（滞留时间）以驱动所述聚合反应达到较高的分子量。

15 圆顶部分24包括具有溢流口32的泡罩30、最高的塔盘34、蒸气引出线36和聚合物引出线38。所述圆顶由包含加热介质例如Dowtherm蒸气的套管围绕。在所述柱上通过蒸气引出线36借助于例如真空射流抽成真空。

20 所述液体反应混合物在预热器20中被加热到大约255℃。所述液体反应混合物的温度在塔盘部分22保持在大约245℃到265℃、优选地大约250℃到260℃和最优选地大约255℃。塔盘部分22的结构导致压力从塔盘到塔盘从所述预聚合器的底部到上部的逐步的降低。在所述预聚合器中，在最高的塔盘34之上的绝对压力保持在大约4到18mmHg（553到2399Pa）、优选地大约6到12mmHg（800到1600Pa）和最优选地大约6mmHg（800Pa）。

25 1,3-丙二醇蒸气是所述聚合反应的副产品和所述预聚合器操作的驱动力。在所述预聚合器底部的加热和在所述上部的真空的结合蒸发1,3-丙二醇并且驱使其向上通过塔盘部分22，引起液体蒸气界面的连续再生。1,3-丙二醇蒸气夹带液体反应混合物并且将其从所述底部携带到塔盘部分22的上部。

30 液体反应混合物的携带需要足够的蒸气体积和速度两者，其依赖于从塔盘部分22的底部到上部的压降的量，其又依赖于亚丙基基团与对苯二甲酸酯基团的摩尔比。对于恒定输送量和摩尔比，在所述预聚

合器中的压降是恒定的。

圆顶部分24从夹带的被运送到所述柱上的预聚合物分离1, 3-丙二
醇蒸气。蒸气和夹带的预聚合物通过最高的塔盘34通过圆顶部分24中
的溢流口32进入大的泡罩30。1, 3-丙二醇蒸气从低于最高的塔盘34的
5 区域进入所述溢流口, 在泡罩30的下面排出所述溢流口, 和从高到低
反转其方向, 使夹带的预聚合物液体冲击泡罩30的下面的部分, 形成
液滴, 和向下到达所述最高的塔盘34。当1, 3-丙二醇蒸气排出泡罩30
中的切口, 其再一次反转其方向。一旦1, 3-丙二醇蒸气进入圆顶部分
24, 蒸汽速度和携带容量急剧降低, 其使所述液体下降。1, 3-丙二醇
10 蒸气通过蒸气引出线36从圆顶部分24除去, 所述蒸气引出线36通连真
空系统。然后将1, 3-丙二醇蒸气冷凝和收集。

用于从预聚合器冷凝1, 3-丙二醇蒸气的方法借助于喷雾冷凝器。
来自蒸汽管线的蒸气进入垂直冷凝器, 其中它们利用冷凝的1, 3-丙二
醇喷雾, 后者已经冷却到低于60℃、优选地低于50℃的温度。来自预
15 聚合器冷凝的1, 3-丙二醇蒸气, 与1, 3-丙二醇喷雾一起流进位于冷凝
器下面的冷凝箱。在所述冷凝箱中的所述液体混合物的一部分抽吸通
过冷却器到所述冷凝器的上部, 用作所述冷凝喷雾。

排出所述预聚合器的1, 3-丙二醇蒸气一般地包含其它反应副产品
例如丙烯醛和烯丙醇。希望的是将副产品例如丙烯醛和烯丙醇的产生
20 最小化, 因为两种化合物都是高毒性的并且引起对眼睛和粘膜的刺
激。按照本发明的方法, 包含在排出所述预聚合器的冷凝1, 3-丙二醇
物流中的丙烯醛的量占冷凝物重量不大于20ppm、优选地不大于10ppm
和更优选地不大于0ppm。包含在排出所述预聚合器的冷凝1, 3-丙二醇
物流中的烯丙醇的量占冷凝物重量不大于170ppm、优选地不大于
25 130ppm和更优选地不大于40ppm。

所述液体聚(对苯二甲酸丙二醇酯)反应产物借助于重力或者泵
排出所述预聚合器, 通过连接到最高的塔盘34的聚合物引出线38。

相对粘度是分子量的指标。相对粘度, 经常称为“LRV”是4.75
克聚(对苯二甲酸丙二醇酯)在100克溶液中的溶液粘度与所述溶剂本
30 身粘度的比。此处测量相对粘度使用的溶剂是六氟异丙醇, 其包含
100ppm硫酸, 和所述测定在25℃进行。排出所述预聚合器的聚(对苯
二甲酸丙二醇酯)的相对粘度是至少大约5、优选地大约9到10。

在所述预聚合器中的滞留或者滞留时间一般地从大约20到45分钟。

3. 最终聚合

5 如图1所示，来自预聚合器12的液体反应产物进料到最终的聚合器或者后缩聚器14，借助于控温的进料管线18。后缩聚器14的主要的目的是提高分子链长或者所述聚合物的粘度。这通过使用加热、搅拌、真空和催化剂完成。希望的是所述成品聚合物的分子量被最大化，以便进一步地加工，在纤维纺丝或者其它成型操作之前可以免除例如固相聚合。

10 所述后缩聚器通常是水平的圆柱形槽，由包含加热介质例如Dowtherm蒸气的套管围绕。来自预聚合器12的预聚合物通过进口流动进入所述后缩聚器。搅拌器产生大面积的聚合物薄膜以提高1,3-丙二醇从所述聚合物的传质。

15 所述液体反应物的温度在所述后缩聚器保持在大约245℃到265℃、优选地大约250℃到260℃和更优选地大约255℃。在所述后缩聚器中压力保持在大约0.5至3.0mmHg（66至400Pa）。

20 成品聚合物借助于泵通过出口从所述后缩聚器除去。排出所述后缩聚器的所述聚（对苯二甲酸丙二醇酯）的相对粘度是至少大约17、优选地大约35或者更大、更优选地大约40或者更大、更优选地大约45或者更大和最优选地大约50或者更大。在与特性粘度测定相关联时，该测定在60/40重量百分数苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷中按照ASTM D 4603-96进行，这些相对粘度分别地对应于大约0.55dl/g、0.85dl/g、0.91dl/g、0.96dl/g和1.0dl/g的特性粘度。所述成品聚合物的粘度可以通过调节后缩聚器压力或者其它变量控制。在所述后缩聚器中的滞留或者滞留时间一般地是大约1至2小时。

25 1,3-丙二醇和其它气体副产品从所述后缩聚器借助于真空除去，继之以冷凝。用于从所述后缩聚器冷凝所述1,3-丙二醇蒸气的一种方法是借助于喷雾冷凝器，其类似于上面描述的用于从所述预聚合器冷凝1,3-丙二醇蒸气的那些。

30 按照本发明的方法，包含在排出所述后缩聚器的冷凝1,3-丙二醇物流中的丙烯醛的量占冷凝物重量不大于80ppm、优选地不大于45ppm和更优选地不大于25ppm。包含在排出所述后缩聚器的冷凝1,3-丙二醇

物流中的烯丙醇的量不大于1000ppm、优选地不大于650ppm和更优选地不大于500ppm。

所述成品聚合物可以造粒或者直接进料至成型操作，例如纤维纺丝、成膜或者模塑操作。由本发明方法产生的聚（对苯二甲酸丙二醇酯）制造的纤维具有的性能使它们可用于各种纺织品应用，包括地毯或者衣服的制造。

4. 添加剂

各种添加剂可以用于本发明的方法。这些包括颜色抑制剂、例如磷酸、去光剂例如二氧化钛、可染性能改良剂、颜料和增白剂。如果
10 使用单独的酯交换和聚合催化剂，可以加入磷酸（ H_3PO_4 ）或者其他颜色抑制剂，以最小化或者防止所述酯交换催化剂颜色形成性能。

实施例1-27

使用在附图中表示的类型的设备，与酯交换器一起使用，将76.4
1b./hr（34.7kg/hr）流量的对苯二甲酸二甲酯预热至185℃的温度，
15 并且连续地与44.9 1b./hr（20.4kg/hr）的催化的1,3-丙二醇物流混合，其也预热至185℃的温度，以形成混合物，其摩尔比为1.5摩尔1,3-丙二醇/摩尔对苯二甲酸二甲酯。催化剂是四异丙基钛酸酯（Tyzor[®] TPT，可购自E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE），其加入1,3-丙二醇的量足以产生50ppm重量的钛，基于在所述方法中形成的聚（对苯二甲酸丙二醇酯）的总重量。所述对苯二甲酸二甲酯/催化的1,3-丙二醇混合物进料到所述酯交换器的底部，其中所述液体反应物的温度保持在237℃，和在所述酯交换器底部的压力保持在900至950mmHg（119,970至126,635Pa）。在酯交换柱的顶上的压力是常压的。在所述酯交换器中，1,3-丙二醇与对苯二甲酸二甲酯起反应
20 形成双-3-羟丙基对苯二甲酸酯单体和1,3-丙二醇和对苯二甲酸的低分子量低聚物，释放甲醇蒸气，其连续地从所述酯交换器的上部除去。所述单体/低聚物混合物连续地从所述酯交换器的底部除去和进料到所述预聚合器的底部。在所述预聚合器中，所述单体和低聚物反应形成聚（对苯二甲酸丙二醇酯）预聚合物，释放1,3-丙二醇蒸气。所述
30 1,3-丙二醇蒸气及其他气体副产品从所述预聚合器的上部除去并且冷凝。聚（对苯二甲酸丙二醇酯）预聚合物连续地从所述预聚合器的最高的塔盘排出和进料到后缩聚器容器的入口端。所述液体反应物在所

- 述后缩聚器中的温度保持在255℃。在所述后缩聚器中，聚(对苯二甲酸丙二醇酯)预聚合物反应形成较高分子量的聚合物，释放另外的1,3-丙二醇蒸气。1,3-丙二醇蒸气及其他气体副产品连续地从所述后缩聚器除去。聚(对苯二甲酸丙二醇酯)连续地从后缩聚器除去并且造粒。
- 5 用于所述连续聚合的条件和结果示于表I中(对于预聚合器)和表II中(对于后缩聚器)。

- 在表I和II中，在所述预聚合器中的温度作为所述最低的塔盘的温度给出。丙烯醛和烯丙醇水平分别地以基于从预聚合器和后缩聚器除去的总冷凝物重量的百万分之一份(ppm)给出。二丙二醇(DPG)水
- 10 平分别地以基于从预聚合器和后缩聚器除去的总预聚合物或者成品聚合物重量的重量百分数给出。在所述后缩聚器中搅拌器的速度以每分钟转数给出(RPM)。在所述成品聚合物中的羧端基(COOH)的量以微当量/克，基于所述成品聚合物的总重量给出。催化剂的水平以钛在所述成品聚合物中的重量百万分之一份(ppm)给出。

表 1

| 实施例 | 预聚合器 | | | | | |
|-----|----------------------|------------------|-----|--------------|--------------|---------------|
| | 温度 (#1塔板) (°C) | 压力 mm Hg (Pa) | LRV | 丙烯醛 (ppm) | 烯丙醇 (ppm) | DPG (wt.%) |
| 1 | 246 | 6.5 (866) | 8.3 | 0 | 31 | 0.13 |
| 2 | 246 | 9.6 (1280) | 7.7 | 0 | 40 | 0.12 |
| 3 | 246 | 11.9 (1586) | | 0 | 40 | 0.13 |
| 4 | 256 | 12.9 (1720) | 6.9 | 0 | 40 | 0.13 |
| 5 | 256 | 8.7 (1160) | 8.4 | 0 | 51 | 0.14 |
| 6 | 256 | 9.0 (1200) | 8.8 | 8 | 36 | 0.15 |
| 7 | 266 | 6.9 (920) | 9.6 | 0 | 36 | 0.14 |
| 8 | 266 | 11.1 (1480) | 8.9 | 0 | 53 | 0.15 |
| 9 | 266 | 11.4 (1520) | 8.8 | 0 | 84 | 0.18 |
| 10 | 266 | 19.2 (2559) | 7.2 | 8 | 171 | 0.22 |
| 11 | 266 | 18.2 (2426) | 7.1 | 8 | 132 | 0.23 |
| 12 | 266 | 11.8 (1573) | 7.6 | 8 | 125 | 0.15 |
| 13 | 256 | 30 (3999) | 6.8 | 0 | 93 | 0.17 |
| 14 | 256 | 12.2 (1626) | 7.5 | 0 | 58 | 0.15 |
| 15 | 256 | 6.1 (813) | 9.0 | 0 | 27 | 0.14 |
| 16 | 256 | 6.9 (920) | 9.0 | 8 | 28 | 0.14 |
| 17 | 256 | 6.9 (920) | 8.6 | 5 | 45 | 0.11 |
| 18 | 256 | 12.1 (1613) | 8.7 | 6 | 43 | 0.10 |
| 19 | 256 | 11.4 (1520) | 7.3 | 5 | 63 | 0.15 |
| 20 | 256 | 11.7 (1560) | 7.7 | 0 | 39 | 0.16 |
| 21 | 256 | 17.3 (2306) | 7.0 | 6 | 46 | - |
| 22 | 256 | 6.1 (813) | 9.0 | 21 | 30 | 0.13 |
| 23 | 256 | 6.3 (840) | 8.9 | 0 | 22 | 0.12 |
| 24 | 256 | 6.6 (880) | 8.7 | 16 | 23 | 0.12 |
| 25 | 256 | 6.1 (813) | 8.8 | 0 | 36 | 0.12 |
| 26 | 256 | 5.5 (733) | 8.9 | 0 | 23 | 0.13 |
| 27 | 256 | 7.7 (1026) | 8.9 | 0 | 32 | 0.12 |

表II

| 实施例 | 后缩聚器 | | | | | | |
|-----|----------------------|--------------|-----|--------------|--------------|---------------|---------------------|
| | 压力 mm Hg (Pa) | 搅拌器 (RPM) | LRV | 丙烯醛 (ppm) | 烯丙醇 (ppm) | DPG (wt.%) | COOH (微当 量/克) |
| 1 | <1.5 (<200) | 3 | 32 | 26 | 486 | 0.17 | 27 |
| 2 | <1.5 (<200) | 3 | 32 | 26 | 537 | 0.21 | 23 |
| 3 | <1.5 (<200) | 3 | 32 | 26 | 555 | 0.16 | 24 |
| 4 | <1.5 (<200) | 3 | 31 | 0 | 578 | 0.17 | 24 |
| 5 | <1.5 (<200) | 3 | 32 | 30 | 639 | 0.17 | 31 |
| 6 | <1.5 (<200) | 3 | 33 | 35 | 777 | 0.17 | 23 |
| 7 | <1.5 (<200) | 3 | 33 | 31 | 700 | 0.16 | 23 |
| 8 | <1.5 (<200) | 3 | 32 | 15 | 678 | 0.16 | 18 |
| 9 | <1.5 (<200) | 3 | 31 | 31 | 670 | 0.16 | 28 |
| 10 | <1.5 (<200) | 3 | 33 | 33 | 760 | 0.19 | 14 |
| 11 | <1.5 (<200) | 3 | 36 | 42 | 873 | 0.18 | 12 |
| 12 | <1.5 (<200) | 3 | 38 | 41 | 911 | 0.18 | 13 |
| 13 | <1.5 (<200) | 3 | 37 | 46 | 996 | 0.18 | 16 |
| 14 | <1.5 (<200) | 3 | 40 | 36 | 1015 | 0.18 | 13 |
| 15 | <1.5 (<200) | 3 | 41 | 44 | 1013 | 0.17 | 28 |
| 16 | 1.7-1.9 (227-253) | 3 | 39 | 35 | 982 | 0.19 | 19 |
| 17 | 1.7-1.9 (227-253) | 3 | 37 | 38 | 836 | 0.18 | 14 |
| 18 | 1.7-1.9 (227-253) | 3 | 38 | 25 | 524 | 0.18 | 15 |
| 19 | 1.7-1.9 (227-253) | 3 | 36 | 23 | 521 | 0.16 | 14 |
| 20 | 1.7-1.9 (227-253) | 3 | 41 | 20 | 441 | 0.20 | 27 |
| 21 | 1.7-1.9 (227-253) | 3 | 40 | 22 | 472 | 0.19 | 16 |
| 22 | 1.7-1.9 (227-253) | 3 | 37 | 11 | 453 | 0.17 | 18 |
| 23 | 1.7-1.9 (227-253) | 5 | 40 | 19 | 412 | 0.16 | 17 |

| | | | | | | | |
|----|----------------------|------|----|----|-----|------|----|
| 24 | 1.7 (227) | 2 | 33 | 22 | 431 | 0.15 | 20 |
| 25 | 1.5 (200) | 2 | 37 | 22 | 551 | 0.14 | 14 |
| 26 | 1.3-1.4 (173-187) | 2 | 42 | 21 | 608 | 0.14 | 12 |
| 27 | <1.5 (<200) | 1.75 | 52 | 21 | 464 | 0.15 | 13 |

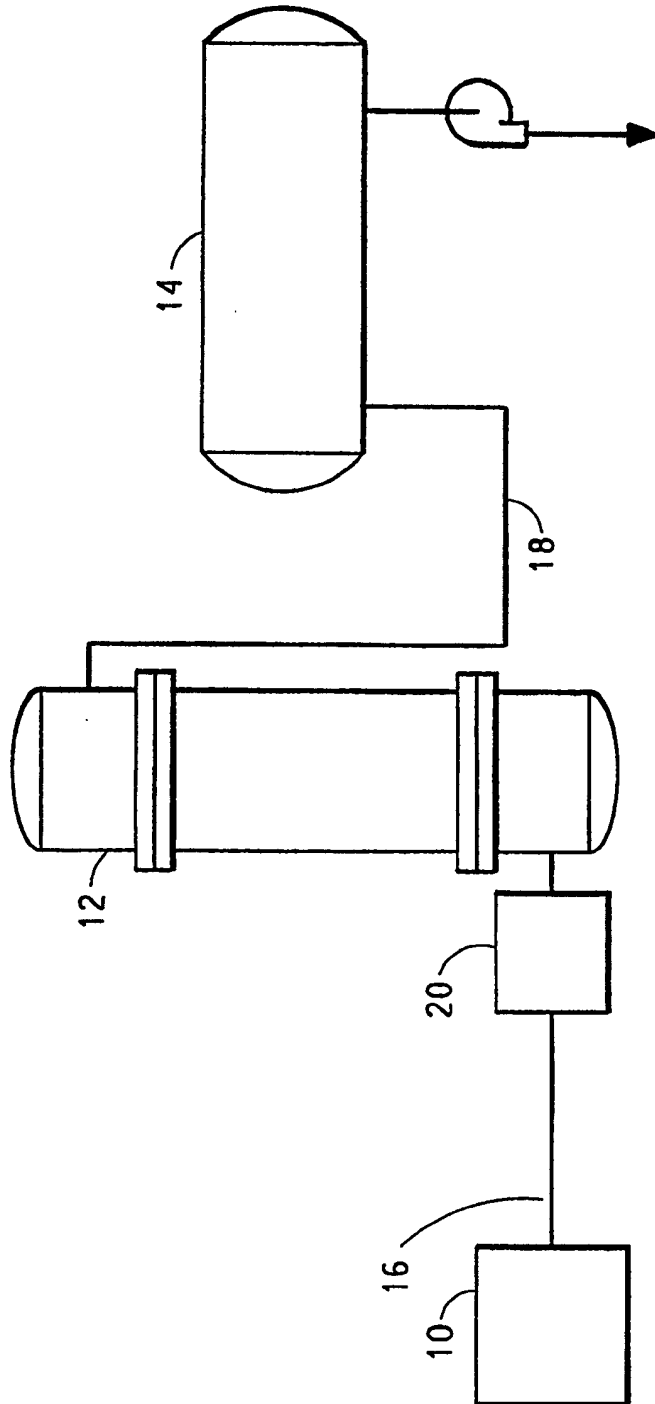


图 1

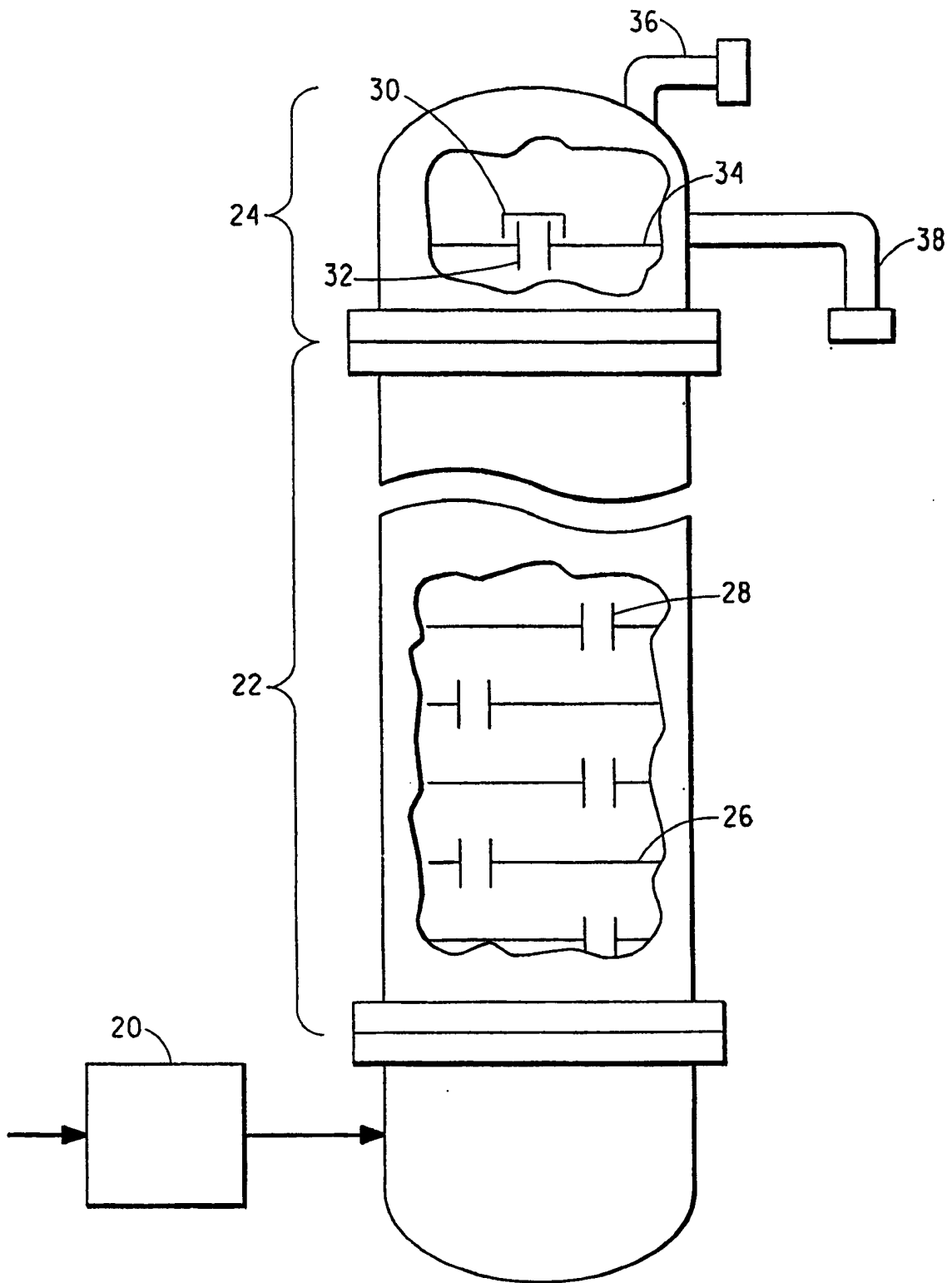


图 2