



PATENTSCHRIFT 144 553

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11) 144 553 (44) 22.10.80 3(51) C 08 G 63/16
(21) WP C 08 G / 213 897 (22) 26.06.79

(71) siehe (72)

(72) Nosovsky, Jury E.; Vishnykov, Mikhail V.; Barshtein, Rema S.;
Scherbakov, Vladimir S.; Sverdlik, Vladimir L.; Martynov,
Stanislav F., SU

(73) siehe (72)

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,
Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Herstellung der Polyester mit Glykolen und
Dikarbonsäuren

(57) Ziel des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, ein Verfahren zur Herstellung der Polyester mit Glykolen und Dikarbonsäuren zu entwickeln, welches die Prozeßdauer verkürzt, Rohstoffverbrauchsnormen verkleinert und die Qualität von Endprodukten erhöht. Erfindungsaufgabe ist es, bei der Umesterung von Dikarbonsäuredialkylestern mit Glykolen die Verfahrensbedingungen bei der Trennung von Glykol und aliphatischem einwertigem Alkohol, entstehend während der Reaktion, so zu verändern, daß das genannte Ziel erreicht wird. Erfindungsgemäß wird die Umesterung von Dikarbonsäuredialkylestern mit Glykolen bei einer zwischen 100 und 300 °C liegenden Temperatur unter einem Druck von 1 at absolutem Druck bis 5 Torr Restdruck in Gegenwart eines Umesterungskatalysators unter kontinuierlicher Destillation des Gemisches aus Glykol und aliphatischem einwertigem Alkohol, entstehend während der Reaktion, Trennung durch Rektifikation der genannten Stoffe, Entnahme des aliphatischen einwertigen Alkohols aus dem Prozeß und Rückfuhr von Glykol in den Prozeß durchgeführt. Die erwähnte Trennung durch Rektifikation des Gemisches von Glykol und aliphatischem einwertigem Alkohol erfolgt in zwei Stufen dadurch, daß man in der ersten Stufe den aliphatischen einwertigen Alkohol und das Gemisch von Glykol mit aliphatischem einwertigem Alkohol erhält, wobei 60 bis 95% Glykol im Gemisch enthalten sind, das genannte Gemisch in der zweiten Stufe in Glykol und Gemisch von aliphatischem einwertigem Alkohol mit 2 bis 40% Glykolgehalt trennt und dieses Gemisch in die erste Trennstufe zurückführt.

Berlin, den 4.1.1980

WP C 08 G/213 897

55 739 / 12

- 1 -

Verfahren zur Herstellung von Polyestern mit Glykolen und Dikarbonsäuren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf Verfahren zur Herstellung von Polyestern mit Glykolen und Dikarbonsäuren mit 600 bis 8000 Molekulargewicht durch Umesterung von Dikarbonsäuredialkylestern mit Glykolen. Die Reaktionsprodukte dienen hauptsächlich als Weichmacher für verschiedene Polymere, vorzugsweise für Polyvinylchlorid, Zellulosenitrat, Gummi. Sie werden ebenfalls in Kabelplastiken, bei der Herstellung von Linoleum, öl- und benzinbeständigen Kraftstoffleitungen in Traktoren und Kraftwagen, Dichtungen für Kühlschränke u. ä. m. verwendet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannt sind Verfahren zur Herstellung der Polyester mit Glykolen und Dikarbonsäuren (siehe UdSSR-Urheberschein Nr. 311 930, Klasse C08 g 63/16; B. W. Petuchow. Polyesterfaserstoffe. Moskau, Goschimizdat, 1960, S. 19 - 22, 41 - 44). Nach den bekannten Verfahren bringt man die Reaktionsstoffe, Dikarbonsäuredialkylester und Glykol in einem stöchiometrischen Verhältnis oder unter Glykolüberschuß in einen Reaktor ein. Wird der Prozeß in Gegenwart eines Umesterungskatalysators durchgeführt, so gibt man einen Katalysator, beispielsweise Zinkacetat und Aktivkohle, in den Reaktor zusätzlich auf. Je nach den individuellen Eigenschaften der

4.1.1980

WP C 08 G/213 897

55 739 / 12

Produkte und des Katalysators erhitzt man das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von 100 bis 300 °C und hält den Reaktordruck in einem Bereich von 1 at absolutem Druck bis 5 Torr Restdruck. Die Umesterung stellt einen reversiblen Vorgang dar, man destilliert deshalb den aliphatischen einwertigen Alkohol, anfallend als Reaktionsnebenprodukt, kontinuierlich aus dem Reaktor ab, um das Gleichgewicht nach rechts zu verschieben. Zusammen mit dem genannten Alkohol wird unvermeidlich auch das Glykol abgetrieben. Man trennt deshalb das Destillat in Alkohol und Glykol, entzieht den Alkohol aus dem Prozeß und führt das Glykol in den Prozeß zurück. Das erwähnte Trennverfahren erfolgt in einer Füllkörperkolonne oberhalb des Reaktordeckels. Der Aufsatz der Kolonne ist mit Raschig-Ringen eingefüllt, im oberen Teil der Kolonne befindet sich ein Kühlkondensator. Die Dämpfe von aliphatischem einwertigem Alkohol und Glykol werden aus dem Reaktor in den unteren Teil der Kolonne geleitet. Alkoholdämpfe steigen auf und werden im Kühlkondensator kondensiert. Ein Teil des kondensierten Alkohols kommt aus dem Kühlkondensator als Rücklauf zur Berieselung der Kolonne, während der Rest aus dem System abgezogen wird. Das Glykol wird aus der Blase der Kolonne kontinuierlich entnommen und in den Prozeß zurückgeführt. Die Trennwirkung der Kolonne wird nach der Dampftemperatur am Austritt aus der Kolonne kontrolliert und durch Änderung der Rücklaufzahl geregelt. So fällt zum Beispiel im Falle der Herstellung von Polyäthylenterephthalat nach einem der bekannten Verfahren Methanol als Reaktionsnebenprodukt an, die Temperatur im oberen Teil der Rektifizier-Füllkörperkolonne wird dabei in einem Bereich von 65 bis 70 °C gehalten.

4.1.1950

WP C 08 G/213 897

55 739 / 12

Die bekannten Verfahren zur Herstellung von genannten Polyesterern weisen bedeutende Nachteile auf:

1. In dem Maße, wie sich der Prozeß vollzieht, verändern sich wesentlich die Zusammensetzung und die Menge von Dämpfen, abgetrieben bei der Umesterung. Am Anfang des Prozesses enthalten die Dämpfe bis 90 % Glykol und zu Ende des Prozesses etwa 98 % aliphatischen einwertigen Alkohol. Das allgemeingültige Trennverfahren ist nur in einem engen Bereich der Veränderung der Zusammensetzung und der Menge eines trennbaren Gemisches wirksam. Wie nachstehend in Beispiel 1 beschrieben, sichert deshalb dieses Trennverfahren die vollständige Trennung während des ganzen Prozesses nicht.
2. Der abdestillierte aliphatische einwertige Alkohol (nach der Rektifizier-Füllkörperkolonne) enthält 4 bis 6 % Glykol. Der Glykolverlust führt zur Vergrößerung von Rohstoffverbrauchsnormen und zur Störung der Zusammensetzung des Reaktionsgutes. Die Störung der Zusammensetzung des Reaktionsgutes macht oft die Herstellung des konditionellen Produkts überhaupt nicht möglich.
3. Das in die Reaktionszone zurückführende Glykol enthält 15 bis 20 % aliphatischen einwertigen Alkohol. Das Vorhandensein des Alkohols in der Reaktionszone bringt die Hemmung des Umesterungsprozesses und die Verlängerung seiner Dauer herbei.
4. Eine längere Dauer des Prozesses hat die Verschlechterung der Farbe des Endprodukts (bis Nr. 30 nach der Fe-Cu-Co-

4.1.1980

WP G 08 G/213 897

55 739 / 12

Skala) und die Erhöhung der Säurezahl auf 10 mg KOH/g als Folge.

5. Die Störung der Zusammensetzung des Reaktionsgutes wegen des Verlustes an Glykol, mitgenommen durch abdestillierten aliphatischen einwertigen Alkohol, führt dazu, daß das Endprodukt hergestellt wird, dessen Molekulargewicht um das 1,5- bis 3fache kleiner als das berechnete ist, als Folge davon weist das Endprodukt erniedrigte Viskositäts- und Dichtewerte auf.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist, ein Verfahren zur Herstellung der Polyester mit Glykolen und Dikarbonsäuren zu entwickeln, das die Prozeßdauer verkürzt, Rohstoffverbrauchsnormen vermindert und die Qualität von Endprodukten erhöht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung wurde die Aufgabe zugrunde gelegt, im Verfahren zur Herstellung der Polyester mit Glykolen und Dikarbonsäuren, beruhend auf die Umesterung von Dikarbonsäuredialkylestern mit Glykolen, die Verfahrensbedingungen bei der Trennung von Glykol und aliphatischem einwertigem Alkohol, entstehend während der Reaktion, zu verändern, um die Dauer des Umesterungsprozesses zu verkürzen, Rohstoffverbrauchsnormen zu vermindern und die Qualität von Endprodukten zu erhöhen.

In Übereinstimmung mit dem genannten Ziel beziehungsweise der Aufgabe besteht die Erfindung darin, daß ein Verfahren

zur Herstellung der Polyester mit Glykolen und Dikarbonsäuren durch Umesterung von Dikarbonsäuredialkylestern mit Glykolen bei einer zwischen 100 und 300 °C liegenden Temperatur unter einem Druck von 1 at absolutem Druck bis 5 Torr Restdruck in Gegenwart eines Umesterungskatalysators unter kontinuierlicher Destillation des Gemisches aus Glykol und aliphatischem einwertigem Alkohol, entstehend während der Reaktion, Trennung durch Rektifikation der genannten Stoffe, Entnahme des aliphatischen einwertigen Alkohols aus dem Prozeß und Rückführung von Glykol in den Prozeß vorgeschlagen wird, wobei die Trennung des Gemisches aus Glykol und aliphatischem einwertigem Alkohol durch Rektifikation erfindungsgemäß zweistufig so durchgeführt wird, daß man in der ersten Stufe den aliphatischen einwertigen Alkohol und das Gemisch von Glykol mit aliphatischem einwertigem Alkohol erhält, wobei das Gemisch 60 bis 95 %, vorzugsweise 80 bis 90 % Glykol enthält, in der zweiten Stufe das genannte Gemisch in Glykol und Gemisch von aliphatischem einwertigem Alkohol mit Glykol trennt, wobei das Gemisch 2 bis 40 %, vorzugsweise 5 bis 10 % Glykol enthält, und dieses Gemisch in die erste Trennstufe zurückführt.

Es ist nachgewiesen, daß dieses Verfahren zur Trennung von aliphatischem einwertigem Alkohol und Glykol gestattet, während des ganzen Umesterungsprozesses aus dem System praktisch den reinen Alkohol abzuziehen und den Alkoholgehalt in dem in den Prozeß zurückzuführenden Glykol auf 3 bis 5 % herabzusetzen.

Es ist ebenfalls nachgewiesen, daß das erfindungsgemäße Verfahren zusätzlich verbessert werden kann, wenn die zweite Trennstufe unter Erhitzen von Glykol auf Siedetemperatur oder auf eine Temperatur, die höchstens um 20 °C unter Siedepunkt von Glykol liegt, durchgeführt wird. Der Alkoholgehalt von Glykol wird dabei auf 0 bis 0,5 % herabgesetzt, wodurch die Reaktionszeit zusätzlich vermindert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Polyester mit Glykolen und Dikarbonsäuren weist also folgende Vorteile auf:

1. Die vollständige Trennung von aliphatischem einwertigem Alkohol und Glykol im Laufe des gesamten Prozesses wird gesichert (siehe Beispiel 1).
2. Das Glykol fehlt praktisch im abdestillierten Alkohol, was den Glykolverlust um 5 bis 12 % beziehungsweise die Rohstoffverbrauchsnormen herabzusetzen ermöglicht. Unter Trennbedingungen nach den bekannten Verfahren erreicht der Glykolverlust durch abdestillierten Alkohol 25 %.
3. Der Alkoholgehalt des Glykols, zurückgeführt in den Prozeß, kann in einem Bereich von 5 bis 0 % herabgesetzt werden. Der Alkoholgehalt des Reaktionsgutes nimmt dabei ab, und die Reaktionszeit wird um das 1,2- bis 2fache (siehe Beispiel 1) verkürzt.
4. Da die Reaktionszeit um das 1,2- bis 2fache verkürzt wird und der Glykolverlust nicht auftritt, kann man die

4.1.1980

WP C 08 G/213 897

55 739 / 12

Farbe der Endprodukte bis zur Farbzahl Nr. 2 nach der Fe-Cu-Co-Skala verbessern und die Endprodukte mit dem vorgegebenen Molekulargewicht (600 bis 8000) und mit einer Säurezahl von höchstens 3 mg KOH/g herstellen.

Die Anlage, in welcher die vorliegende Erfindung realisiert werden kann, besteht aus einem periodisch oder kontinuierlich betriebenen Reaktor und einem Trennsystem für das Gemisch von Glykol mit aliphatischem einwertigem Alkohol. Die Zusammensetzung und die Menge des Glykol-Alkohol-Gemisches werden während der Synthese beim periodischen Umesterungsprozeß verändert und beim kontinuierlichen Umesterungsprozeß konstant gehalten.

Als Reaktor zur Durchführung des Umesterungsprozesses kann eine beliebige Veresterungsapparatur, beispielsweise eine Blase, ein mehrteiliger Apparat oder eine Kaskade aus Reaktoren dienen. Das Trennsystem läßt sich zum Beispiel als zwei nachgeschaltete Rektifizierkolonnen ausführen. Die Betriebsbedingungen in der ersten Kolonne (die erste Trennstufe) werden so gewählt, daß am oberen Ende der Kolonne der reine Alkohol und am unteren Ende der Kolonne, der Blase, das Glykol-Alkohol-Gemisch mit 60 bis 95 %, vorzugsweise 80 bis 90 % Glykolgehalt entnommen wird.

Man zieht den reinen Alkohol, abdestilliert in der ersten Rektifizierkolonne, aus dem Prozeß ab und führt das Glykol-Alkohol-Gemisch mit 60 bis 95 % Glykolgehalt der zweiten Rektifizierkolonne (die zweite Trennstufe) zu. Die zweite

Kolonne wird in der Weise betrieben, daß man der Blase der Kolonne das reine Glykol entnimmt und am oberen Ende der Kolonne das dampfförmige Alkohol-Glykol-Gemisch mit 2 bis 40 %, vorzugsweise 65 bis 10 % Glykolgehalt abdestilliert. Das reine Glykol wird in den Umesterungsprozeß zurückgeführt, während das Alkohol-Glykol-Gemisch mit 2 bis 40 % Glykolgehalt zur ersten Rektifizierkolonne geleitet wird.

Wie oben erwähnt, ist der Trennprozeß zweckmäßig in der zweiten Rektifizierkolonne beim Erhitzen von Glykol in der Blase auf den Siedepunkt oder auf eine Temperatur, die höchstens um 20 °C unter dem Siedepunkt von Glykol liegt, durchzuführen. Dadurch kann man den Alkoholgehalt von in den Umesterungsprozeß zurückführendem Glykol auf 0,5 bis 0 % herabsetzen und somit die Synthesedauer verkürzen.

Der Trennprozeß kann auch in einer einzigen Rektifizierkolonne verwirklicht werden, wobei das dampfförmige Gemisch von Glykol und aliphatischem einwertigem Alkohol zu einer Zwischenstelle der Kolonne geführt wird. Die Lage der Zufuhrstelle richtet sich nach der Natur von Alkohol und Glykol und der Betriebsweise der Kolonne. Die Zufuhrstelle von Dämpfen wählt man experimentell so, daß sie die Rektifizierkolonne in zwei Zonen teilt. Die obere Zone arbeitet dabei als erste Trennstufe und die untere Zone als zweite Trennstufe. In der ersten Trennstufe (die obere Zone der Kolonne) trennt man das rohe Dampfgemisch in Alkohol, welcher am Kopf der Kolonne abgezogen wird, sowie Glykol-Alkohol-Gemisch mit 60 bis 95 %, vorzugsweise 80 bis 90 %

Glykolgehalt. Das genannte Gemisch, welches eine flüssige Phase darstellt, kommt kontinuierlich zur zweiten Trennstufe (zur unteren Zone der Kolonne), indem es durch die Kolonne nach unten abfließt. In der zweiten Stufe wird das genannte Gemisch in Glykol und Alkohol-Glykol-Gemisch mit 2 bis 40 %, vorzugsweise 5 bis 10 % Glykolgehalt getrennt. Das Glykol wird der Blase der Kolonne kontinuierlich entnommen und in den Umesterungsprozeß zurückgeführt. Das Alkohol-Glykol-Gemisch mit 2 bis 40 % Glykolgehalt, welches eine Dampfphase darstellt, kommt kontinuierlich zur ersten Trennstufe (zur oberen Zone der Kolonne). Experimentiell ist nachgewiesen, daß die Zufuhrstelle für dampfförmiger Alkohol-Glykol-Gemisch die Kolonne in Höhenrichtung in die obere und untere Zone in einem Verhältnis von 2 : 1 bis 5 : 1 teilt.

Wird das Glykol-Alkohol-Gemisch in einer einzigen Rektifizierkolonne getrennt, ist das Erhitzen von Glykol in der Blase der Kolonne auf Siedetemperatur oder auf eine Temperatur, die höchstens um 20 °C unter dem Siedepunkt von Glykol liegt, zweckmäßigerweise zu verwirklichen.

Als Rektifizierkolonne eignen sich am besten Füllkörperkolonnen oder Bodenkolonnen, versehen mit Vorerhitzern.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich als Ausgangsdikarbonsäuredialkylester verschiedene Ester von aliphatischen und aromatischen Säuren, beispielsweise Adipin-, Pebazin-, Phthalsäure und von aliphatischen einwertigen Alkoholen zum Beispiel von Methanol, Butanol verwenden. Als Glykole können

zum Beispiel Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Propylenglykol-1,2 zum Einsatz kommen. Als Katalysatoren kann man beliebige Umesterungskatalysatoren, wie Tetraäthoxytitan, Zinkacetat, n-Dibutylzinndikaprylat, Aktivkohle, Zinkacetat-Aktivkohle-Gemisch, n-Dibutylzinndikaprylat-Aktivkohle-Gemisch benutzen.

Ausführungsbeispiele

Zum besseren Verstehen der vorliegenden Erfindung werden folgende Beispiele zu ihrer konkreten Ausführung angeführt:

Beispiel 1

In einer periodisch betriebenen Anlage, enthaltend 10 l große Blase mit Rührwerk, Heiz- und Kühlmantel und Trennsystem, bestehend aus zwei Rektifizierkolonnen, erhält man das Polypropylenglykoladipat durch Umesterung von Dibutyladipat mit Propylenglykol in Gegenwart eines katalytischen Zinkacetat-Aktivkohle-Systems.

In den Reaktor bringt man 6200 g Dibutyladipat, 1500 g Propylenglykol, 21 g Zinkacetat, 42 g Aktivkohle ein. Der Prozeß wird bei einer Temperatur von 200 °C unter 200 Torr Restdruck durchgeführt. Die Dämpfe von Butylalkohol und Propylenglykol, die im Laufe der Synthese aussieden, kommen zur ersten Trennstufe, die in einer Rektifizier-Füllkörperkolonne von 50 mm Durchmesser und 1000 mm Höhe verwirklicht wird, wobei die Rektifizier-Füllkörperkolonne mit keramischen Raschig-Ringen von 8x8x2 mm Abmessungen eingefüllt und mit einem Kühlkondensator, dessen Wärmeaustauschfläche 0,5 m² beträgt, einer Blase von 0,5 l Fassungsvermögen und einer

2 l großen Destilliervorlage ausgerüstet ist. Das Gemisch der genannten Dämpfe wird in Butylalkohol, welcher am Kopf der Kolonne abgezogen, im Kühlkondensator kondensiert und in der Destilliervorlage angesammelt wird, und Gemisch von Propylenglykol mit Butylalkohol, welches aus der Blase der Kolonne zur zweiten Trennstufe geleitet wird, getrennt. Die Temperatur des Kolonnenkopfs wird bei 84 °C und die der Kolonnenblase bei 135 °C gehalten. Das Propylenglykol ist im abdestillierten Alkohol nicht nachgewiesen. Der Propylenglykolgehalt des zur zweiten Trennstufe kommenden Gemisches beträgt 80 %.

In der zweiten Trennstufe, welche in einer Rektifizier-Füllkörperkolonne von 50 mm Durchmesser und 500 mm Höhe verwirklicht wird, wobei die Füllkörperkolonne mit keramischen Raschig-Ringen von 8 x 8 x 2 mm Abmessungen eingefüllt und mit einer Blase von 0,5 l Fassungsvermögen ausgerüstet ist, trennt man das aus der ersten Trennstufe kommende Gemisch in Propylenglykol, welches aus der Blase der Kolonne über ein Wasserschloß in den Reaktor abfließt, und Butylalkohol-Glykol-Gemisch, das vom Kolonnenkopf zur ersten Trennstufe geleitet wird. Die Temperatur des Kolonnenkopfes wird bei 110 °C und die der Kolonnenblase bei 145 °C gehalten. Das in den Reaktor zurückzuführende Propylenglykol enthält 5 % Butylalkohol, und der Propylenglykolgehalt des zur ersten Trennstufe geleiteten Gemisches beträgt 20 %.

Die Umesterung wird beendet, wenn das Reaktionsgut eine Hydroxylzahl von 0,3 % erreicht. Die Reaktionszeit beträgt 360 min.

Vergleichsweise wird die ähnliche Synthese nach der bekannten

Technologie vorgenommen. Die Trennung des dampfförmigen Propylenglykol-Butylalkohol-Gemisches erfolgt dabei in einer Rektifizier-Füllkörperkolonne, aufgestellt am Reaktordeckel. Die Kolonne hat einen Durchmesser von 50 mm und eine Höhe von 1500 mm, ist mit Raschig-Ringen von 8 x 8 x 2 mm Abmessungen eingefüllt und mit einem Kühlkondensator, dessen Wärmeaustauschfläche 0,5 m² groß ist, und einer Distilliervorlage von 2 l Fassungsvermögen ausgerüstet. Das genannte dampfförmige Propylenglykol-Butylalkohol-Gemisch wird dem unteren Teil der Kolonne zugeführt. Die Butylalkoholdämpfe steigen auf und werden im Kühlkondensator kondensiert. Aus dem Kühlkondensator führt man einen Teil des kondensierten Alkohols als Rücklauf zur Berieselung der Kolonne zu, indem man die Temperatur des Kolonnenkopfes bei 84 °C hält, und zieht den Restalkohol aus dem System ab. Das Propylenglykol wird aus dem unteren Teil der Kolonne kontinuierlich entnommen und in den Prozeß zurückgeführt. Die Zeit, die zum Erreichen einer Hydroxylzahl von 0,3 % erforderlich ist, beträgt in diesem Falle 480 min. Der abdestillierte Butylalkohol enthält 6 % Propylenglykol. Der Gehalt an Butylalkohol im in den Reaktor zuzuführenden Propylenglykol beträgt 20 %.

Zur qualitativen Einschätzung von Polyestern, erhalten nach dem bekannten und dem erfindungsgemäßen Verfahren, wurden Prüfkörper der Produkte entnommen und qualitativ analysiert. Das Analysenbefund ist in der Tabelle angegeben:

Tabelle

Kennwerte	Das bekannte Verfahren	Das erfindungsge- mäßige Verfahren
1	2	3
Farbzahl nach der Fe-Cu-Co-Skala	Nr. 10	Nr. 3
Hydroxylzahl, %	0,3	0,3
Molekulargewicht	700	1500
Viskosität bei 25 °C, cP	6,05	2,93

Beispiel 2

In der im Beispiel 1 beschriebenen Anlage erhält man das Polypropylenglykoladipat durch Umesterung von Dibutyladipat mit Propylenglykol in Gegenwart eines katalytischen Zinkazetat-Aktivkohle-System.

In den Reaktor bringt man 6200 g Dibutyladipat, 1500 g Propylenglykol, 21 g Zinkazetat, 42 g Aktivkohle ein. Der Prozeß wird bei einer Temperatur von 200 °C unter 200 Torr Restdruck durchgeführt.

Die Trennung des dampfförmigen Propylenglykol-Butylalkohol-Gemisches erfolgt, nachdem es den Reaktor verlassen hat, analog zum Beispiel 1. Im dem in der ersten Trennstufe abdestillierten Butylalkohol war das Propylenglykol nicht nachgewiesen. Der Propylenglykolgehalt des zur zweiten Trennstufe geführten Gemisches beträgt 85 %. Die Temperatur des Kolonnenkopfes in der ersten Rektifizierkolonne wird bei 84 °C und die der Blase bei 138 °C gehalten.

4.1.1980

WP C 08G/213 897

55 739 / 12

In der zweiten Trennstufe wird das nach der ersten Trennstufe kommende Gemisch in Propylenglykol, welches über ein Wasserschloß in den Reaktor abfließt, und Butylalkohol-Propylenglykol-Gemisch getrennt, das vom Kolonnenkopf zur ersten Trennstufe geleitet wird. Die zweite Trennstufe wird unter Erhitzen von Propylenglykol in der Blase der Rektifizierkolonne auf Siedetemperatur (149 °C/200 Torr) verwirklicht, wobei die Temperatur des Kolonnenkopfes bei 120 °C gehalten wird. Das in den Reaktor zugeführte Propylenglykol enthält kein Butylalkohol. Der Propylengehalt des zur ersten Trennstufe geleiteten Gemisches beträgt 40 %.

Die Umesterung wird beendet, wenn das Reaktionsgut eine Hydroxylzahl von 0,3 % erreicht. Die Reaktionszeit beträgt 240 min.

Man erhält den Polyester mit folgenden Kennwerten: Farbzahl nach der Fe-Cu-Co-Skala beträgt Nr. 2,5, Molekulargewicht 1500, Viskosität bei 25 °C 800 cP, Säurezahl 2,35 mg KOH/g.

Beispiel 3

In der im Beispiel 1 beschriebenen Anlage erhält man das Polydiäthylenglykolesebazat durch Umesterung von Dibutylsebazat mit Diäthylenglykol in Gegenwart eines katalytischen n-Dibutylzinndikaprylat-Aktivkohle-System.

In den Reaktor bringt man 6200 g Dibutylsebazinat, 1800 g Diäthylenglykol, 4,95 g n-Dibutylzinndikaprylat und 135 g

4.1.1980

WP C 08 G/213 897

55 739 / 12

Aktivkohle ein. Der Prozeß erfolgt bei einer Temperatur von 200 °C unter 5 Torr Restdruck.

Die Trennung des dampfförmigen Diäthylenglykol-Butylalkohol-Gemisches, das den Reaktor verläßt, wird analog zum Beispiel 1 verwirklicht. Im in der ersten Trennstufe abdestillierten Butylalkohol ist das Diäthylenglykol nicht nachgewiesen. Der Diäthylenglykolgehalt des zur zweiten Trennstufe geführten Gemisches beträgt 60 %. Die Temperatur des Kolonnenkopfs der ersten Rektifizierkolonne wird bei 20 °C und die der Blase bei 78 °C gehalten.

In der zweiten Trennstufe wird das nach der ersten Trennstufe kommende Gemisch in Diäthylenglykol und Butylalkohol-Diäthylenglykol getrennt. Die Trennung erfolgt unter Erhitzen von Diäthylenglykol in der Blase der Rektifizierkolonne auf eine Temperatur von 100 °C, die um 20 °C unter dem Siedepunkt von Diäthylenglykol (120 °C/5 Torr) liegt, wobei die Temperatur des Kolonnenkopfs bei 45 °C gehalten wird. Das in den Reaktor zugeführte Diäthylenglykol enthält 0,5 % Butylalkohol. Der Diäthylenglykolgehalt des Gemisches, das zur ersten Trennstufe kommt, beträgt 20 %.

Die Umesterung wird beendet, wenn das Reaktionsgut eine Hydroxylzahl von 0,3 % erreicht. Die Reaktionszeit beträgt 280 min.

Man erhält den Polyester mit folgenden Kennwerten: Farbzahl nach der Fe-Cu-Co-Skala beträgt Nr. 2, Molekulargewicht

4.1.1980

WP G 08G/213 897

55 739 / 12

2000, Viskosität bei 25 °C 1500 cP, Säurezahl 2,55 mg KOH/g.

Beispiel 4

In der im Beispiel 1 beschriebenen Anlage erhält man das Polyäthylenglykolphthalat durch Umesterung von Dimethylphthalat mit Äthylenglykol in Gegenwart von Tetrabutoxytitan als Katalysator.

In den Reaktor bringt man 6200 g Dimethylphthalat, 2300 g Äthylenglykol, 8,05 g Tetrabutoxytitan ein. Der Prozeß wird bei einer Temperatur von 300 °C unter 1 at absolutem Druck durchgeführt.

Die Trennung des dampfförmigen Äthylenglykol-Methylalkohol-Gemisches, das den Reaktor verläßt, wird analog zum Beispiel 1 verwirklicht. Die Temperatur des Kolonnenkopfs der ersten Rektifizierkolonne wird bei einer Temperatur von 68 °C und die der Blase bei 135 °C gehalten. Die Temperatur des Kolonnenkopfs der zweiten Rektifizierkolonne beträgt 120 °C und die der Blase 142 °C.

Der Äthylenglykolgehalt im in der ersten Trennstufe abdestillierten Methylalkohol beträgt 0,05 %. Das zur zweiten Trennstufe kommende Gemisch enthält 95 % Äthylenglykol. Der Methylalkoholgehalt des Äthylenglykols, das in den Reaktor zurückgeführt wird, beträgt 3 %. Im Gemisch, das zur ersten Trennstufe geführt wird, sind 2 % Äthylenglykol enthalten.

4.1.1980

WP C 08G/213 897

55 739 / 12

Die Umesterung wird nach 360 min beendet. Man erhält den Polyester mit folgenden Kennwerten: Farbzahl nach der Fe-Cu-Co-Skala beträgt Nr. 3, Molekulargewicht 600, Viskosität bei 25 °C 180 cP.

Beispiel 5

In der im Beispiel 1 beschriebenen Anlage erhält man das Polypropylenglykolesebazat durch Umesterung von Dibutylsebazat mit Propylenglykol in Gegenwart von Zinkacetat als Katalysator.

In den Reaktor bringt man 6200 g Dibutylsebazat, 1150 g Propylenglykol und 19,5 g Zinkacetat ein. Der Prozeß erfolgt bei einer Temperatur von 100 °C unter 5 Torr Restdruck.

Die Trennung des dampfförmigen Propylenglykol-Butylalkohol-Gemisches, das den Reaktor verläßt, wird analog zum Beispiel 1 durchgeführt. Im in der ersten Trennstufe abdestillierten Butylalkohol ist das Propylenglykol nicht nachgewiesen. Der Propylenglykolgehalt des zur zweiten Trennstufe kommenden Gemisches beträgt 75 %. Die Temperatur des Kolonnenkopfs der ersten Rektifizierkolonne wird bei 20 °C und die der Blase bei 48 °C gehalten.

In der zweiten Trennstufe wird das nach der ersten Trennstufe kommende Gemisch in Propylenglykol und Butylalkohol-Propylenglykol-Gemisch getrennt. Die Trennung erfolgt unter Erhitzen von Propylenglykol in der Blase der Rektifizier-

4.1.1980

WP C 08G/213 897

55 739 / 12

kolonne auf eine Temperatur von 59 °C, die um 10 °C unter seinem Siedepunkt (69 °C/5 Torr) liegt, wobei die Temperatur des Kolonnenkopfes bei 34 °C gehalten wird. Das in den Reaktor zugeführte Propylenglykol enthält 0,5 % Butylalkohol. Der Propylenglykolgehalt des zur ersten Trennstufe kommenden Gemisches beträgt 35 %.

Die Umesterung wird nach 400 min beendet. Man erhält den Polyester mit folgenden Kennwerten: Farbzahl nach der Fe-Cu-Co-Skala beträgt Nr. 2,5, Molekulargewicht 600, Viskosität bei 25 °C 150 cP.

Beispiel 6

In einer periodisch betriebenen Anlage, enthaltend eine 10 l große Blase mit Rührwerk, Heiz- und Kühlmantel und eine Rektifizierkolonne, erhält man das Polydiäthylenglykoladipat durch Umesterung von Dibutyladipat mit Diäthylenglykol in Gegenwart eines katalytischen n-Dibutylzinndikaprylat-Aktivkohle-System.

In den Reaktor bringt man 5800 g Dibutyladipat, 2400 g Diäthylenglykol, 5,15 g n-Dibutylzinndikaprylat, 145 g Aktivkohle ein. Der Prozeß erfolgt bei einer Temperatur von 250 °C unter 25 Torr Restdruck. Die Dämpfe von Butylalkohol und Diäthylenglykol, die während der Synthese aus-sieden, strömen zur Trennung in die Rektifizierkolonne von 50 mm Durchmesser und 1200 mm Höhe, die mit keramischen Raschig-Ringen von 8 x 8 x 2 mm eingefüllt und mit Destillierblase von 0,5 l Fassungsvermögen, Kühlkondensator, dessen Wärmeaustauschfläche 0,5 m² beträgt, und 2 l großer Destilliervorlage ausgerüstet ist. Das Gemisch der genannten Dämpfe

führt man zur Zwischenstelle der Rektifizierkolonne. Die Zufuhrstelle für Dämpfe wählt man experimentiell so, daß sie die Rektifizierkolonne in zwei Zonen teilt, wobei die obere Zone als erste Trennstufe und die untere Zone als zweite Trennstufe betrieben wird. Das Höhenverhältnis zwischen der oberen und der unteren Zonen der Kolonne beträgt 2 : 1. In der ersten Trennstufe (die obere Zone der Kolonne) trennt man das Ausgangs-Dampfgemisch in Butylalkohol, welcher im Kühlkondensator kondensiert und in der Destilliervorlage angesammelt wird (das Diäthylenglykol ist im Alkohol nicht nachgewiesen), und Diäthylenglykol-Butylalkohol-Gemisch mit 90 % Diäthylenglykolgehalt. Die Temperatur des Kolonnenkopfs wird dabei bei 46 °C gehalten. Das genannte Gemisch, das 90 % Glykol enthält und eine flüssige Phase darstellt, kommt zur zweiten Trennstufe (zur unteren Zone der Kolonne) kontinuierlich, indem es durch die Kolonne nach unten abfließt. In der zweiten Trennstufe wird das genannte Gemisch in Diäthylenglykol und Butylalkohol-Diäthylenglykol-Gemisch mit 10 % Diäthylenglykolgehalt getrennt. Die Trennung in dieser Stufe erfolgt unter Erhitzen von Diäthylenglykol in der Blase der Kolonne auf seine Siedetemperatur (152 °C/25 Torr). Das Diäthylenglykol wird aus der Blase der Kolonne kontinuierlich abgezogen und in den Umesterungsprozeß zurückgeführt. Der Butylalkoholgehalt des Diäthylenglykols beträgt 0,05 %. Das oben angegebene Butylalkohol-Diäthylenglykol-Gemisch mit 10 % Diäthylenglykolgehalt, das eine Dampfphase darstellt, wird kontinuierlich der ersten Trennstufe (zur oberen Zone der Kolonne) zugeführt.

213 897

-20-

4.1.1980

WP C 08G/213 897

55 739 / 12

Der Umesterungsprozeß wird nach 520 min. beendet. Man erhält den Polyester mit folgenden Kennwerten: Farbzahl nach der Fe-Cu-Co-Skala beträgt Nr. 3, Molekulargewicht 3000, Säurezahl 3 mg KOH/g, Viskosität bei 25 °C 30000 cP.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Polyestern mit Glykolen und Dikarbonsäuren durch Umesterung von Dikarbonsäuredialkylestern mit Glykolen bei einer zwischen 100 und 300 °C liegenden Temperatur unter einem Druck von 1 at absolutem Druck bis 5 Torr Restdruck in Gegenwart eines Umesterungskatalysators unter kontinuierlicher Destillation des Gemisches von Glykol und aliphatischem einwertigem Alkohol, entstehend während der Reaktion, Trennung durch Rektifikation der genannten Stoffe, Entnahme des aliphatischen einwertigen Alkohols aus dem Prozeß und Rückfuhr des Glykols in den Prozeß, gekennzeichnet dadurch, daß die Trennung des Gemisches aus Glykol und aliphatischem einwertigem Alkohol durch Rektifikation zweistufig so durchgeführt wird, daß man in der ersten Stufe den aliphatischen einwertigen Alkohol und das Gemisch von Glykol mit aliphatischem einwertigem Alkohol erhält, wobei das Gemisch 60 bis 95 % Glykol enthält, das genannte Gemisch in der zweiten Stufe in Glykol und Gemisch von aliphatischem einwertigem Alkohol mit Glykol trennt, wobei das Gemisch 2 bis 40 % Glykol enthält, und dieses Gemisch in die erste Trennstufe zurückführt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Trennung des Gemisches von Glykol mit aliphatischem einwertigem Alkohol in der ersten Stufe unter Herstellung

von aliphatischem einwertigem Alkohol und des Gemisches von Glykol mit aliphatischem einwertigem Alkohol, wobei 80 bis 90 % Glykol im Gemisch enthalten sind, durchgeführt wird, während man das genannte Gemisch mit 80 bis 90 % Glykolgehalt in der zweiten Stufe so trennt, daß man Glykol und das Gemisch von aliphatischem einwertigem Alkohol mit Glykol erhält, wobei das Gemisch 5 bis 10 % Glykol enthält.

3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die zweite Trennstufe unter Erhitzen von Glykol auf seine Siedetemperatur oder auf eine Temperatur, die höchstens um 20 °C unter dem Siedepunkt des Glykols liegt, verwirklicht wird.