



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 06 019 T2 2006.01.19**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 355 970 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 06 019.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/01261**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 701 991.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/057334**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.01.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **25.07.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.10.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **07.09.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.01.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 63/78 (2006.01)**
C08G 63/199 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
767172 22.01.2001 US

(73) Patentinhaber:
Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., US

(74) Vertreter:
**WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und
Rechtsanwälte, 81541 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:
**HOWELL, Edmondson, Earl, Kingsport, US;
QUILLEN, Rice, Donna, Kingsport, US; EDENS,
Nathaniel, Aaron, Gate City, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYESTERN AUF BASIS VON 1,4-CYCLOHEXANDIME-
THANOL UND ISOPHTHALSÄURE**

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] Diese Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Polyestern, die 1,4-Cyclohexandimethanol enthalten. Speziell betrifft diese Erfindung solche Verfahren, in denen die Dicarbonsäure-Komponente des Polyesters in ihrer Säure-Form anstelle ihrer Diester-Form bei Umgebungsbedingungen zugesetzt werden kann.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Polyester werden in großem Umfang als Extrusions- und Spritzgusschmelze für Anwendungen wie Fasern, Folien, endlose Folien, Automobilteile und Nahrungsmittel- und Getränkebehälter verwendet. Für derartige Anwendungen nützliche Polyester umfassen diejenigen, die eine Glycol-Komponente aus 1,4-Cyclohexandimethanol (CHDM) und eine Dicarbonsäure-Komponente wie Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure enthalten. Bei der Herstellung dieser Polyester ergeben sich Handhabungsprobleme bezüglich der Zufuhr dieser Monomere in den Reaktor, da CHDM, Terephthalsäure und Isophthalsäure bei Umgebungsbedingungen alle fest sind. Die Handhabung dieser Monomere ist von großer Bedeutung für kontinuierliche Verfahren, in denen eine Massenhandhabung und genaue Dosierung von Feststoffen äußerst schwierig ist.

[0003] CHDM, das bei Umgebungsbedingungen ein wachsartiger Festkörper ist, wird typisch über seinen Schmelzpunkt erwärmt, um eine geschmolzene Überführung des CHDM in den Reaktor zu erleichtern. Jedoch ist das Halten von CHDM bei Temperaturen über seinem Schmelzpunkt über lange Zeitspannen wegen erhöhter Zersetzungsraten und der erhöhten Energiekosten der Aufrechterhaltung einer erwärmten Einspeisung nicht wünschenswert.

[0004] Die Dicarbonsäuren werden typisch als Fluid in Form ihrer Niederalkylester, wie Dimethylterephthalat und Dimethylisophthalat, zugeführt. Die Verwendung der Niederalkylester dieser Säuren im Polymerherstellungsverfahren entwickelte sich wegen den frühen Schwierigkeiten bei der Reinigung von Terephthal- und Isophthalsäure. Jedoch hat sich die Reinigungstechnologie entwickelt. Nun sind gereinigte Dicarbonsäuren zur Verwendung im Polyesterherstellungsverfahren allgemein erhältlich. Wegen der Handhabung und nicht wegen der Reinigung werden die Dicarbonsäuren häufig vor ihrer Zufuhr in den Reaktor in ihre Ester-Derivate überführt. Die Ester können unter Bildung einer Flüssigkeit geschmolzen werden und so genauer in das Reaktionsverfahren eindosiert werden. Diese Überführung erfordert zusätzliche Verfahrensschritte mit der Folge unnötiger Kosten.

[0005] Wenn die Dicarbonsäure anstelle ihres Ester-Derivats verwendet wird, um die Säure-Einheit des Polyesters zuzuführen, ist eine Mischung von Glycol und Dicarbonsäure in Form einer Paste verwendet worden, um diese Ausgangsmaterialien in einen Chargenreaktor oder den Reaktor der ersten Stufe in einem kontinuierlichen Verfahren einzuführen. Dieses Verfahren ist relativ effektiv, wenn die Haupt-Glycol-Komponente Ethylenglycol ist, das bei Umgebungsbedingungen eine Flüssigkeit ist. Jedoch entstehen häufig Probleme bei der Zufuhr derartiger Pasten in einen Reaktor, wenn Glycole, die bei Umgebungsbedingungen Festkörper sind, wie Neopentylglycol oder CHDM, verwendet werden. Das Glycol und die Dicarbonsäure müssen auf eine ausreichende Temperatur erwärmt werden, um eine geschmolzene Paste zu bilden. Viele Dicarbonsäuren, insbesondere Terephthalsäure und Isophthalsäure, zersetzen sich beim Erwärmen, und zwar mit zunehmender Zersetzung, wenn sich die Temperaturen den Schmelztemperaturen der Dicarbonsäure nähern. In einigen Fällen wird eine Mischung der gereinigten Dicarbonsäure und ein Dimethylester der gleichen oder einer verschiedenen Dicarbonsäure in den Reaktor eingespeist. Jedoch beseitigt dieses Verfahren nicht die Kosten zum Erhalt des Ester-Derivats.

[0006] Die WO 98/45350 offenbart die Herstellung von Copolyestern von Terephthalsäure mit CHDM und Ethylenglycol. Die Komponenten werden in Form einer Aufschlämmung zugesetzt, wobei Ethylenglycol als flüssige Phase wirkt.

[0007] So besteht ein Bedarf in der Technik an einem Verfahren zur Zufuhr von Glycolen und Dicarbonsäuren, die bei Raumtemperatur Festkörper sind, in einen Reaktor ohne Zersetzung der Glycole oder Dicarbonsäuren. Demgemäß ist die vorliegende Erfindung hauptsächlich auf die Bereitstellung derartiger Verfahren gerichtet.

KURZE ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Im Verfahren zur Herstellung eines Polyesters, der 1,4-Cyclohexandimethanol (CHDM) als eine seiner

Glycol-Komponenten enthält, wird eine wässrige oder eine methanolische Aufschlämmung hergestellt, die CHDM und eine Dicarbonsäure umfasst. Die Aufschlämmung wird bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunkts von CHDM gehalten und ist frei von Ethylenglycol. Die Aufschlämmung wird dann in einen Reaktor eingespeist. Die Aufschlämmung wird bei ausreichenden Temperaturen und Drücken und gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators zur Bewirkung der Veresterung verestert. Ein Vorpolymer wird gebildet. Das Vorpolymer wird dann bei ausreichenden Temperaturen und Drücken in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators polykondensiert, um eine Polykondensation unter Bildung eines Polyesters zu bewirken.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0009] [Fig. 1](#) ist ein Flussdiagramm, das eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung veranschaulicht.

[0010] [Fig. 2](#) ist ein Flussdiagramm, das eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung veranschaulicht.

[0011] [Fig. 3](#) ist ein Flussdiagramm, das noch eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung veranschaulicht.

[0012] [Fig. 4](#) ist ein Diagramm von Aufschlämmungsabsetzungsgeschwindigkeiten als Funktion der Prozent Wasser.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0013] Bei der Herstellung von Polyestern, die eine Glycol-Komponente aus CHDM und Dicarbonsäure-Komponenten wie Terephthalsäure und Isophthalsäure enthalten, trifft man auf Einspeisungsschwierigkeiten beim Versuch, die Dicarbonsäure und CHDM in einen Veresterungsreaktor einzuführen.

[0014] Durch die Zugabe einer geringen Menge an Wasser oder Methanol zu einer Mischung von CHDM und der Dicarbonsäure wird eine Niedertemperatur-Aufschlämmung mit niedriger Viskosität gebildet, welche unerwartet die Schwierigkeiten von früheren Verfahren löst. Die Viskosität der Aufschlämmung ist ausreichend niedrig, um ein frei fließendes Material bereitzustellen, was so die Aufschlämmung leicht zu handhaben und in den Reaktor einzuspeisen macht. Die Aufschlämmung wird bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts von CHDM gehalten, demgemäß wird eine Zersetzung des Glycols minimiert. Die Aufschlämmung enthält kein Ethylenglycol.

[0015] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines Polyesters bereit, welches die Schritte umfasst:

- a) Herstellen einer wässrigen oder einer methanolischen Aufschlämmung, die CHDM und eine Dicarbonsäure umfasst, wobei die Aufschlämmung frei von Ethylenglycol ist und bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunkts von CHDM gehalten wird;
- b) Einspeisen der Aufschlämmung in einen Reaktor;
- c) Verestern der Aufschlämmung bei ausreichenden Temperaturen und Drücken und gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, um eine Veresterung zu bewirken;
- d) Bilden eines Vorpolymer; und
- e) Polykondensieren des Vorpolymer bei ausreichenden Temperaturen und Drücken in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, um eine Polykondensation zur Bildung eines Polyesters zu bewirken.

[0016] In Schritt a) wird die Aufschlämmung durch Vereinigung von CHDM, einer Dicarbonsäure und entweder Wasser oder Methanol hergestellt. Vorzugsweise ist die Menge an Wasser oder Methanol, die zu dem CHDM und der Dicarbonsäure gegeben wird, ausreichend, um ein frei fließendes Material zu bilden. Die in der Aufschlämmung vorliegende Menge an Wasser oder Methanol liegt bevorzugt im Bereich von etwa 2 bis etwa 15 Gewichtsprozent und bevorzugter von etwa 2 bis etwa 6 Gewichtsprozent. Bei diese Gewichtsprozent Wasser oder Methanol ist das Absetzen der Dicarbonsäure aus der Aufschlämmung minimiert, was so das Erfordernis für ein kontinuierliches Rühren der Aufschlämmung verringert. Bevorzugt wird die Aufschlämmung bei unterhalb von 55°C bis Umgebungsbedingungen gehalten. Bevorzugter wird die Aufschlämmung bei Umgebungsbedingungen gehalten. Der Ausdruck "Umgebungsbedingungen", wie hierin verwendet, bedeutet den natürlichen Zustand der Aufschlämmung beim Betreiben des Verfahrens der vorliegenden Erfindung ohne zusätzliche Wärme oder zusätzlichen Druck.

[0017] CHDM kann cis, trans oder als cis/trans-Mischung von Isomeren vorliegen. Zusätzlich zu der CHDM-Einheit können andere Glycole ebenfalls im Verfahren verwendet werden, um die Polyester-Zusammensetzung zu modifizieren. Die anderen Glycole werden nach Schritt a) zugesetzt, wobei sie demgemäß keine Komponente der Aufschlammung sind. Andere Glycole, die verwendet werden können, schließen jene mit 2 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen ein, wie Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Diethylenglycol, 1,8-Octandiol und 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol.

[0018] Obwohl jede Carbonsäure, die eine Tendenz aufweist, mit zunehmender Temperatur zersetzt zu werden, in der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, wird die Aufschlammung vorzugsweise mit einer Dicarbonsäure mit einem Schmelzpunkt von mehr als 300°C hergestellt. Bevorzugter sind diese Dicarbonsäuren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isophthalsäure (IPA), Terephthalsäure (TPA), Naphthalindicarbonsäure (NDA), 1,4-Cyclohexandicarbonsäure (CHDA) und 5-Sodiosulfoisophthalsäure (SSIPa). Am bevorzugtesten ist die Dicarbonsäure in der Aufschlammung IPA oder TPA. CHDA kann cis, trans oder als cis/trans-Mischung von Isomeren vorliegen. Jedes der NDA-Isomere kann verwendet werden, aber das 1,4-, 1,5-, 2,6- und 2,7-Isomere sind bevorzugt. Die Dicarbonsäure der Aufschlammung kann auch eine Dicarbonsäure mit einem Schmelzpunkt von mehr als 90°C und bis zu 300°C sein. Vorzugsweise sind diese Dicarbonsäuren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Adipinsäure, Azelainsäure, Glutarsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Oxalsäure, Sebacinsäure, Bernsteinsäure und Sodioisophthalsäure. Die Aufschlammung kann auch mit mindestens einer zusätzlichen Dicarbonsäure hergestellt werden. Jede Kombination der oben erwähnten Dicarbonsäuren kann verwendet werden. Bevorzugt ist diese Kombination von zwei oder mehr Dicarbonsäuren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus IPA, TPA, NDA, CHDA, SSIPa und Adipinsäure. Am bevorzugtesten ist die Dicarbonsäure-Kombination in der Aufschlammung IPA und TPA.

[0019] Das Molverhältnis von CHDM zur Dicarbonsäure in der Aufschlammung beträgt bevorzugt etwa 0,5:1 bis etwa 3:1. Bevorzugter beträgt das Molverhältnis etwa 1:1 bis etwa 2:1.

[0020] In Schritt b) wird die Aufschlammung in den Reaktor eingespeist. Die Aufschlammung wird in einem vom Reaktor getrennten Behälter hergestellt und gehalten. Die Temperatur der Aufschlammung sowie ihre physikalische Trennung vom Reaktor verhindert jede signifikante Veresterungsreaktion zwischen dem CHDM und der Dicarbonsäure.

[0021] In Schritt c) wird die Aufschlammung bei ausreichenden Temperaturen und Drücken und gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators verestert, um eine Veresterung zu bewirken. Der Veresterungsschritt wird bevorzugt bei einer Temperatur von etwa 165 bis etwa 300°C und bei einem Druck von atmosphärisch bis etwa 60 psig (5,25 kg/cm²) durchgeführt. Eine ausreichende Wassermenge, die verwendet wird, um die wässrige Aufschlammung herzustellen, und auch durch die Veresterungsreaktion gebildet wird, wird typisch während des Verfahrens vor dem Polykondensationsschritt entfernt. Wenn eine methanolische Aufschlammung verwendet wird, werden sowohl Wasser, das durch die Veresterungsreaktion gebildet wird, als auch Methanol entfernt. Wann und wieviel Wasser oder Wasser und Methanol entfernt werden, beruht auf den Gesamt-Verfahrensbedingungen und wird leicht vom Fachmann festgelegt.

[0022] Die Polyester, die durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung erzeugt werden, können mit mindestens einer zusätzlichen Dicarbonsäure außer jenen, die Komponenten der Aufschlammung sind, modifiziert werden. Die mindestens eine zusätzliche Dicarbonsäure, die keine Komponente der Aufschlammung ist (nachstehend "Nicht-Aufschlammungs-Dicarbonsäure"), wird dem Verfahren während der Veresterung des Schritts c) zugesetzt. Die Nicht-Aufschlammungs-Dicarbonsäure wird mit einem Glycol gemischt, das bei Umgebungsbedingungen flüssig oder bei erhöhten Temperaturen stabil ist, und dann zu dem Verfahren gegeben. Vorzugsweise ist das Glycol Ethylenglycol. Bei diesen Nicht-Aufschlammungs-Dicarbonsäuren, die zur Verwendung in der Aufschlammung bevorzugt sind, kann es sich um irgendeine der zur Verwendung in der Aufschlammung bevorzugten Dicarbonsäuren und um andere Dicarbonsäuren handeln, die etwa 4 bis etwa 40 Kohlenstoffatome enthalten, wie Bernsteinsäure, Sebacinsäure, Suberinsäure, 1,10-Decandisäure-Dimer, 1,12-Dodecandisäure-Dimer, 1,4-Cyclohexandiessigsäure, Diphenyl-4,4'-dicarbonsäure und Sulfodibenzoessäure.

[0023] In Schritt d) wird ein Vorpolymer gebildet. Dieses Vorpolymer kann das Reaktionsprodukt von Schritt c) sein, oder es kann das Reaktionsprodukt des nachstehend beschriebenen Schritts f) sein, wenn Schritt f) nach Schritt c) stattfindet.

[0024] In Schritt e) wird das Verfahren durch Polykondensieren des Vorpolymers bei ausreichenden Temperaturen und Drücken in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators zur Bewirkung der Polykondensation unter

Bildung eines Polyesters abgeschlossen. Die Polykondensation kann durch Schmelzphasen-Techniken oder durch Festphasen-Techniken durchgeführt werden, die beide in der Technik wohlbekannt sind, um Polyester mit hohem Molekulargewicht bereitzustellen. Schmelzphasen-Verfahren werden typisch bei Temperaturen von etwa 260 bis etwa 320°C und unter einem Vakuum von etwa 0,5 bis etwa 1,0 mm Hg durchgeführt, um die Entfernung von Reaktionsnebenprodukten und überschüssigem Glycol zu unterstützen. Bei Festphasen-Verfahren wird das Produkt von Schritt c), ein niedermolekulares Vorpolymer, isoliert, verfestigt und granuliert. Das Festphasen-Vorpolymer wird dann bei einer Temperatur von etwa 20 bis 40°C unter seinem Schmelzpunkt unter einem Vakuum oder in Anwesenheit eines Stickstoffstroms erwärmt.

[0025] Bei den Polykondensationskatalysatoren kann es sich um Titan, Zinn, Antimon, Lithium, Aluminium, Germanium, Blei, Arsen und deren Mischungen handeln. Typisch liegt der Polykondensationskatalysator im Bereich von 1 bis 500 ppm vor. Titan ist der bevorzugte Katalysator. Die verwendete Titanmenge, bezogen auf End-Polymergewicht, liegt im Allgemeinen im Bereich von etwa 5 bis etwa 150 ppm. Vorzugsweise beträgt die Titanmenge etwa 10 bis etwa 90 ppm und bevorzugter etwa 20 bis etwa 80 ppm. Geeignete Titan-Verbindungen schließen Acetyltriisopropyltitanat, Tetraisopropyltitanat und Tetraisobutyltitanat ein. Wenn in dem Verfahren Titan der Katalysator ist und Ethylenglycol als Comonomer mit CHDM verwendet wird, kann gegebenenfalls ein Phosphorverbindung-Inhibitor verwendet werden.

[0026] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das Verfahren weiter den Schritt:

f), vor Schritt e), Umestern mit einem Ester-Derivat einer zweiten Dicarbonsäure bei ausreichenden Temperaturen und Drücken in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators zur Bewirkung der Umesterung.

[0027] Das Esterderivat der zweiten Disäure kann aus den Dialkylestern von irgendeiner der oben erwähnten Dicarbonsäuren ausgewählt sein, wie Dimethylterephthalat oder Dimethylisophthalat. Die Umesterung von Schritt f) findet entweder vor Schritt c), während des Schritts c) oder nach Schritt c) statt, was dem Verfahren viel Anpassungsfähigkeit verleiht. Wenn die Umesterung nach Schritt c) stattfindet, sollte vor der Umesterung so viel Wasser wie möglich entfernt werden. Überschüssiges Wasser beeinflusst das Katalysatorverhalten negativ und erzeugt einen Abwasserstrom aus einem gemischten Kondensat von Wasser und Methanol. Das Methanol liegt wegen seiner Verwendung bei der Herstellung der Aufschlämmung oder als Nebenprodukt der Umesterung vor. Der Esteraustausch wird typisch bei Temperaturen im Bereich von 180 bis 220°C durchgeführt. Der Umesterungskatalysator ist bevorzugt Titan, das zu etwa 5 bis 150 ppm vorliegt. Andere nützliche Umesterungskatalysatoren umfassen Lithium, Mangan, Magnesium, Calcium, Cobalt, Zink, Natrium, Rubidium, Cäsium, Strontium, Chrom, Barium, Nickel, Cadmium, Eisen und Zinn. Auch Mischungen von Katalysator-Metallen können verwendet werden, falls gewünscht. Normale Katalysator-Konzentrationen liegen im Bereich von 1 bis 500 ppm.

[0028] Das Verfahren von Schritt a) bis einschließlich Schritt e) und gegebenenfalls einschließlich Schritt f) ist bevorzugt kontinuierlich.

[0029] In den [Fig. 1](#) bis [Fig. 3](#) sind typische Verfahrens-Flussdiagramme für das Verfahren der vorliegenden Erfindung gezeigt, welche die Schritte a) bis f) einschließen. In [Fig. 1](#) werden Isophthalsäure **1** und eine CHDM/Wasser-Mischung **2** in einen Aufschlämmungstank **3** eingespeist. Die Aufschlämmung **4** wird in einen Veresterungsreaktor **5** eingespeist, der bei etwa 240°C betrieben wird. Das Molverhältnis von CHDM zu Isophthalsäure in der Aufschlämmung beträgt im Allgemeinen etwa 2 zu 1. Wasser **6** wird aus dem Veresterungsreaktor **5** entfernt, um ein Veresterungsreaktionsprodukt **7** zu liefern. Dieses Veresterungsreaktionsprodukt **7** sowie Dimethylterephthalat (DMT) **8**, ein Titan-Katalysator **9** und CHDM **10** werden in einen ersten Esteraustauschreaktor **11** für eine Umesterung eingespeist. Der erste Esteraustauschreaktor **11** wird bei einer Temperatur im Bereich von etwa 245 bis etwa 290°C und einem Druck von etwa 15 (2,08 kg/cm²) bis etwa 60 psig (5,25 kg/cm²) gehalten. Ein Methanol/Wasser-Nebenprodukt **12** wird durch Destillation entfernt, wobei zurückgewonnenes CHDM **13** in den Reaktor **11** zurückgegeben wird. Ein Umesterungsreaktionsprodukt **14** verlässt den ersten Esteraustauschreaktor **11** und tritt weiter durch einen zweiten Esteraustauschreaktor **15**, der bei etwa 285°C und etwa 30 psig (2,63 kg/cm²) betrieben wird. Ein zweites Umesterungsreaktionsprodukt **16** verlässt den zweiten Umesterungsreaktor **15** und wird in einen Vorpolymerreaktor **17** eingespeist. Der Vorpolymerreaktor **17** wird bei etwa 285°C und Atmosphärendruck betrieben. Ein Vorpolymer **18** verlässt den Vorpolymerreaktor **17** und tritt in einen Polymerisationsreaktor **19** für eine Polykondensation ein. Der Polymerisationsreaktor **19** wird bei etwa 285°C und einem Druck im Bereich von etwa 5 bis etwa 15 mm Hg im oberen Polymerisationsabschnitt und bei einem Druck von etwa 0,5 bis etwa 1,5 mm Hg im unteren Abschnitt betrieben. Der Polymerisationsreaktor **19** ist ein Reaktoraufbau mit geneigten Böden, der in den U.S. Patenten Nr. 4,196,186 und 5,464,590 beschrieben ist, die auf Eastman Kodak Company übertragen sind. Anstelle des Re-

aktors mit geneigten Böden können andere Polymerisationsreaktoren, wie ein Zimmer-Scheiben/Ring-Reaktor oder ein Karl-Fischer-Reaktor mit horizontalem Käfig, verwendet werden. Reaktionsnebenprodukte **20** und Polyester **21** verlassen den Polymerisationsreaktor **19**.

[0030] Eine weitere nützliche Ausführungsform des Verfahrens der vorliegenden Erfindung ist in [Fig. 2](#) gezeigt. In dieser Betriebsweise werden Dimethylterephthalat **22**, ein Titan-Katalysator **23** und die wässrige Aufschlammung **24** von CHDM und Isophthalsäure zur gleichzeitigen Veresterung und Umesterung in einen Reaktor **25** gegeben. Ein Methanol/Wasser-Nebenprodukt **26** wird durch Destillation entfernt, wobei zurückgewonnenes CHDM **27** in den Reaktor **25** zurückgegeben wird. Zusätzliche Reaktoren **28**, **29** werden in Reihe für die weitere Reaktion verwendet. Ein Vorpolymer **30** wird in den Polymerisationsreaktor **31** für eine Polykondensation eingespeist. Reaktionsnebenprodukte **32** und Polyester **33** verlassen den Polymerisationsreaktor **31**.

[0031] Wie in [Fig. 3](#) gezeigt, kann das Verfahren mit einer späteren Zugabe der wässrigen Aufschlammung **40** von CHDM und Isophthalsäure betrieben werden. Dimethylterephthalat **41**, Titan **42** und CHDM **43** werden in einen Reaktor **44** gegeben. Ein Methanol/Wasser-Nebenprodukt **45** wird durch Destillation entfernt, wobei zurückgewonnenes CHDM **46** in den Reaktor **44** zurückgegeben wird. Die wässrige Aufschlammung **40** wird zwischen den stromabwärtigen Reaktoren **47**, **48** eingeführt. Ein Vorpolymer **49** wird für eine Polykondensation in den Polymerisationsreaktor **50** eingespeist. Reaktionsnebenprodukte **51** und Polyester **52** verlassen den Polymerisationsreaktor **50**.

[0032] Der durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellte Polyester weist bevorzugt eine innere Viskosität von etwa 0,4 bis etwa 2,0 dl/g, bevorzugter 0,6 bis 1,2 dl/g auf. Die innere Viskosität (I. V.) wird bei 25°C unter Verwendung von 0,50 Gramm Polymer pro 100 ml eines Lösungsmittels gemessen, das aus 60 Gewichtsprozent Phenol und 40 Gewichtsprozent Tetrachlorethan besteht. Bevorzugt umfasst die Polyester-Zusammensetzung eine Glycol-Komponente, die Reste aus bis zu 100 Molprozent CHDM, bevorzugt etwa 60 bis 100 Molprozent umfasst, und eine Disäure-Komponente, die Reste aus etwa bis zu 100 Molprozent Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 5-Sodiosulfoisophthalsäure, Adipinsäure oder deren Mischungen umfasst. Zusätzlich können andere modifizierende Dicarbonsäuren in die Zusammensetzungen eingeschlossen werden, falls gewünscht. Derartige Dicarbonsäuren umfassen jene, die etwa 4 bis etwa 40 Kohlenstoffatome enthalten, wie Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Sebacin-, Suberin-, 1,10-Decandi-, 1,12-Dodecandi-, Dimer-, Sulfoisophthal-, 1,4-Cyclohexandiessig-, Diphenyl-4,4'-dicarbon-, Sulfodibenzoesäure und ähnliche Säuren. Zusätzlich zu der CHDM-Einheit umfassen andere Glycole, die verwendet werden können, jene mit 2 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Diethylenglycol, 1,8-Octandiol, 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol und dergleichen.

[0033] Geringe Mengen, typisch weniger als 2 Molprozent, an Verzweigungsmitteln können verwendet werden, falls gewünscht. Herkömmliche Verzweigungsmittel umfassen polyfunktionelle Säuren, Anhydride, Alkohole und deren Mischungen. Beispiele für geeignete Verzweigungsmittel umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäuredianhydrid, Glycerol, Trimethylolpropan und Pentaerythrit. Geringe Mengen an Verzweigungsmitteln sind zur der Erhöhung der Schmelzfestigkeit und Schmelzviskosität der Polymere nützlich.

[0034] Bei der Bildung der Polyester der Erfindung können Färbemittel zugesetzt werden, um dem resultierenden Polyester einen neutralen Farbton und/oder Helligkeit zu verleihen. Wenn gefärbte Polyester gewünscht werden, können Pigmente, Weißmacher oder Färbemittel während der Reaktion der Glycol- und Dicarbonsäure-Komponente in die Reaktionsmischung eingeschlossen werden, oder sie können mit dem vorgebildeten Polyester schmelzgemischt werden. Ein bevorzugtes Verfahren zum Einschließen von Färbemitteln besteht darin, ein Färbemittel zu verwenden, das thermisch stabile organische gefärbte Verbindungen enthält, die reaktive Gruppen aufweisen, so dass das Färbemittel copolymerisiert und dem Polyester einverleibt wird. Zum Beispiel können Farbstoffe, die reaktive Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen enthalten, wie blaue und rote substituierte Anthrachinone, in die Polymerkette copolymerisiert werden. Färbemittel sind in Einzelheiten in den U.S. Patenten Nr. 4,521,556; 4,740,581; 4,749,772; 4,749,773; 4,749,774; 4,950,732; 5,384,377; 5,372,864; 5,340,910; 5,608,031 und 5,681,918 beschrieben, welche hierin in ihrer Gesamtheit durch Bezugnahme aufgenommen werden. Alternativ können anorganische Pigmente, wie Titandioxid und Cobalt-haltige Materialien, der Reaktionsmischung zugesetzt werden. Vorteilhaft kann, wenn ein Katalysatormaterial Cobalt enthält, das Cobalt auch als Färbemittel oder Toner dienen. Man muss Sorgfalt walten lassen, um die verwendete Menge an Cobalt zu steuern, um Opazität oder ein trübes Aussehen der Polyester der Erfindung zu vermeiden. Um den Grad an Opazität oder Trübung zu steuern, werden Cobalt-Konzentrationen von weniger als

etwa 90 ppm verwendet.

[0035] Diese Erfindung kann weiter durch die folgenden Beispiele von bevorzugten Ausführungsformen derselben erläutert werden, obwohl es sich versteht, dass diese Beispiele lediglich für Zwecke der Erläuterung eingeschlossen werden und nicht den Bereich der Erfindung beschränken sollen, falls nicht speziell anders angegeben.

BEISPIELE

Beispiel 1

[0036] Dieses Beispiel demonstriert die Herstellung einer wässrigen Aufschlämmung von CHDM/Isophthalsäure und die Verwendung der wässrigen Aufschlämmung im Verfahren der vorliegenden Erfindung, um einen Polyester mit einer Zusammensetzung aus 65 Molprozent Terephthalsäure, 35 Molprozent Isophthalsäure und 100 Molprozent CHDM, bezogen auf 200 Molprozent, zu bilden.

[0037] 441,3 Gramm (3,06 Mol) 1,4-Cyclohexandimethanol (CHDM), 254,4 Gramm (1,53 Mol) gereinigte Isophthalsäure (IPA) und 44,4 Gramm (2,47 Mol) Wasser werden bei Raumtemperatur zusammengemischt, um eine stabile, frei fließende Aufschlämmung zu bilden. Die Aufschlämmung wird in einen 1000 ml-Rundkolben gegeben, der mit einem Paddelrührer und einem Destillationskopf zur Entfernung von Reaktionsnebenprodukten (Wasser) ausgestattet ist. Der Inhalt des Kolbens wird gerührt und unter Verwendung eines Widerstandsheizmantels auf eine maximale Reaktionstemperatur von 260°C erwärmt. Das Aufheizen von Raumtemperatur wird so rasch wie möglich durchgeführt. Während des Aufheizens werden die 44,4 Gramm Wasser, die anfänglich zugesetzt wurden, abdestilliert. Die verbleibende Reaktionsmischung wird etwa weitere 1,5 Stunden, oder bis die theoretische Menge an Wasser, 55,1 Gramm (3,06 Mol) gesammelt worden ist, gerührt.

[0038] 64,5 Gramm der oben beschriebenen Produktmischung werden in einen zweiten 500 ml-Rundkolben gegeben, der 55,22 Gramm (0,285 Mol) Dimethylterephthalat (DMT), 20,86 Gramm (0,145 Mol) CHDM und 0,050 Gramm Acetyltriisopropyltitanat (70 ppm Ti, bezogen auf erzeugtes Polymer) enthält. Diese Mischung erzeugt ein End-Molverhältnis von CHDM zu Aromaten (DMT und IPA) von 1,03:1, was innerhalb des gewünschten Verhältnisbereiches von 1:1 bis 2:1 liegt. Tönungsmittel, wie Cobalt und/oder Farbstoffe, insbesondere Anthrachinon-Einheiten, werden in Mengen zugesetzt, die ausreichen, um ein neutrales (farbloses) Produktpolymer zu erzeugen. Der Reaktionskolben wird mit einem Edelstahlrührer und einem Adapter ausgestattet, welcher ermöglicht, dass Reaktionsdämpfe entweichen und in einem Kühlfallen/Vakuumpumpen-System gesammelt werden. Der Reaktionskolben wird dann in ein auf 235°C vorerwärmtes Bad aus geschmolzenem Metall eingetaucht. Man beginnt mit heftigem Rühren (150 U/min), und das System wird bei Atmosphärendruck gehalten. Während dieser Erwärmungszeitspanne wird Methanol aus der Reaktionsmischung freigesetzt und durch Kondensation zurückgewonnen. Nach 37 Minuten bei 235°C lässt man die Temperatur mit 2°C/min auf 285°C ansteigen. Wenn der Temperatur-Einstellungspunkt erreicht ist, wird über eine Zeitspanne von 10 Minuten der Druck im Kolben auf 0,5 mm Hg verringert. Während der zehnminütigen Druckerniedrigung wird die Rührgeschwindigkeit auf 100 U/min verringert. Das Vakuumniveau, die Rührgeschwindigkeit und die Temperatur werden 35 bis 45 Minuten aufrechterhalten, um ein Polymer mit einer inneren Viskosität im Bereich von 0,75 bis 1,0 dl/g (60/40 Phenol-Tetrachlorethan bei 25°C) zu erzeugen.

Beispiel 2

[0039] Dieses Beispiel demonstriert die Herstellung eines Polyesters durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung, wobei der Polyester eine Zusammensetzung aus 83 Molprozent Terephthalsäure, 17 Molprozent Isophthalsäure und 100 Molprozent CHDM, bezogen auf 200 Molprozent, aufweist.

[0040] 24,57 Gramm der wässrigen Aufschlämmung von Beispiel 1 werden in einen zweiten 500 ml-Rundkolben gegeben, der 55,22 Gramm (0,285 Mol) DMT, 34,126 Gramm (0,237 Mol) CHDM und 0,039 Gramm Acetyltriisopropyltitanat (70 ppm Ti, bezogen auf erzeugtes Polymer) enthält. Diese Mischung erzeugt ein End-Molverhältnis von CHDM zu Aromaten (DMT und IPA) von 1,03:1. Tönungsmittel, wie Cobalt und/oder Farbstoffe, insbesondere Anthrachinon-Einheiten, werden in ausreichenden Mengen zugesetzt, um ein neutrales (farbloses) Produktpolymer zu bilden. Der Reaktionskolben ist mit einem Edelstahlrührer und einem Adapter ausgestattet, welcher ermöglicht, dass Reaktionsdämpfe entweichen und in einem Kühlfallen/Vakuumpumpen-System gesammelt werden. Der Reaktionskolben wird dann in ein auf 235°C vorerwärmtes Bad aus geschmolzenem Metall eingetaucht. Man beginnt mit heftigem Rühren (150 U/min), und das System wird bei Atmosphärendruck gehalten. Während dieser Erwärmungszeitspanne wird Methanol aus der reagierenden Mischung

freigesetzt und durch Kondensation zurückgewonnen. Nach 37 Minuten bei 235°C lässt man die Temperatur mit 2°C/min auf 285°C ansteigen. Wenn der Temperatur-Einstellungspunkt erreicht ist, wird der Druck im Kolben über eine Zeitspanne von 10 Minuten auf 0,5 mm Hg verringert. Während der zehninütigen Druckverringerng wird die Rührgeschwindigkeit auf 100 U/min verringert. Das Vakuumniveau, die Rührgeschwindigkeit und die Temperatur werden 35 bis 45 Minuten bei beibehalten, um ein Polymer mit einer inneren Viskosität im Bereich von 0,75 bis 1,0 dl/g (60/40 Phenol-Tetrachlorethan bei 25°C) zu erzeugen.

Beispiel 3

[0041] Dieses Beispiel demonstriert die Herstellung eines Polyesters durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung, wobei der Polyester eine Zusammensetzung aus 95 Molprozent Terephthalsäure, 5 Molprozent Isophthalsäure und 100 Molprozent CHDM, bezogen auf 200 Molprozent, aufweist.

[0042] 6,31 Gramm der wässrigen Aufschlämmung von Beispiel 1 werden in einen zweiten 500 ml-Rundkolben gegeben, der 55,22 Gramm (0,285 Mol) DMT, 40,23 Gramm (0,279 Mol) CHDM und 0,034 Gramm Acetyltriisopropyltitanat (70 ppm Ti, bezogen auf erzeugtes Polymer) enthält. Diese Mischung erzeugt ein End-Molverhältnis von CHDM zu Aromaten (DMT und IPA) von 1,03:1. Tönungsmittel, wie Cobalt und/oder Farbstoffe, insbesondere Anthrachinon-Einheiten, werden in ausreichenden Mengen zugesetzt, um ein neutrales (farbloses) Produktpolymer zu bilden. Der Reaktionskolben ist mit einem Edelstahlrührer und einem Adapter ausgestattet, welcher ermöglicht, dass Reaktionsdämpfe entweichen und in einem Kühlfallen/Vakuumumpen-System gesammelt werden. Der Reaktionskolben wird dann in ein auf 235°C vorerwärmtes Bad aus geschmolzenem Metall eingetaucht. Man beginnt mit heftigem Rühren (150 U/min), und das System wird bei Atmosphärendruck gehalten. Während dieser Erwärmungszeitspanne wird Methanol aus der reagierenden Mischung freigesetzt und durch Kondensation zurückgewonnen. Nach 37 Minuten bei 235°C lässt man die Temperatur mit 2°C/min auf 285°C ansteigen. Wenn der Temperatur-Einstellungspunkt erreicht ist, wird der Druck im Kolben über eine Zeitspanne von 10 Minuten auf 0,5 mm Hg verringert. Während der zehninütigen Druckverringerng wird die Rührgeschwindigkeit auf 100 U/min verringert. Das Vakuumniveau, die Rührgeschwindigkeit und die Temperatur werden 35 bis 45 Minuten bei beibehalten, um ein Polymer mit einer inneren Viskosität im Bereich von 0,75 bis 1,0 dl/g (60/40 Phenol-Tetrachlorethan bei 25°C) zu erzeugen.

[0043] Ähnlich gute Ergebnisse werden erzielt, wenn Dimethyl-2,6-naphthalindicarboxylat in die Reaktionsmischung eingeschlossen wird, um einen Polyester zu erzeugen, der 5 Molprozent Isophthalsäure, 15 Molprozent 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 80 Molprozent Terephthalsäure und 100 Molprozent CHDM enthält. Dieser Polyester weist eine innere Viskosität im Bereich von 0,65 bis 0,80 dl/g (60/40 Phenol/Tetrachlorethan bei 25°C) auf.

Beispiel 5

[0044] Dieses Beispiel demonstriert ein kontinuierliches Verfahren für die Herstellung eines Polyesters durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung, wobei der Polyester eine Zusammensetzung aus 65 Molprozent Terephthalsäure, 35 Molprozent Isophthalsäure und 100 Molprozent CHDM, bezogen auf 200 Molprozent, aufweist.

[0045] Es wird eine wässrige Aufschlämmung durch Vereinigen einer Mischung von 288 Teilen CHDM, 29 Teilen Wasser und 166 Teilen gereinigter Isophthalsäure in Pulver-Form hergestellt. Die Aufschlämmung wird in einen Veresterungsreaktor **5** eingespeist, wie in [Fig. 1](#) gezeigt, und bei einer Temperatur von 240°C umgesetzt. Insgesamt 420 Teile eines Veresterungsreaktionsprodukts **7** werden dann in einen ersten Esteraustauschreaktor **11** zusammen mit 361 Teilen Dimethylterephthalat **8**, 135 Teilen CHDM **10** und 0,4 Teilen Acetyltriisopropyltitanat-Katalysator **9** (70 ppm Ti, bezogen auf Polymergewicht) eingespeist. Das Gesamt-Molverhältnis der CHDM- zu den Dicarbonsäure-Einheiten wird im Bereich von 1,1 bis 1 gehalten und wird durch Steuern der CHDM-Einspeisungsgeschwindigkeit in den ersten Esteraustauschreaktor **11** eingestellt. Rote und blaue Anthrachinon-Toner-Farbstoffe werden in Mengen von weniger als 10 ppm zugesetzt, um die Polymer-a*- und -b*-Farbe auf einen gewünschten Grad einzustellen. Der erste Esteraustauschreaktor **11** wird bei 285°C und 45 psig (4,2 kg/cm²) betrieben. Ein Umesterungsreaktionsprodukt **14** verlässt den ersten Esteraustauschreaktor **11** und tritt weiter durch einen zweiten Esteraustauschreaktor **15**, der bei 285°C und 30 psig (3,04 kg/cm²) betrieben wird, bevor es in den Vorpolymerreaktor **17** eintritt. Der Vorpolymerreaktor **17** wird bei 285°C und Atmosphärendruck betrieben. Nach Verlassen des Vorpolymerreaktors **17** tritt das Vorpolymer **18** in einen Polymerisationsreaktor **19** ein, der bei 285°C und 5 mm Hg Druck im oberen Polymerisationsabschnitt und bei 1,5 mm Hg Druck im unteren Abschnitt betrieben wird. Der geschmolzene Polyester **21** wird aus Boden des Polymerisationsreaktors **19** entfernt, unter Wasser zu Strängen verarbeitet und zu 1/8 Inch-Pellets zer-

hackt. Diese Pellets weisen eine ausgezeichnete Farbe auf und weisen eine IV von 0,74 dl/g auf.

Beispiele 6 bis 16

[0046] Dieses Beispiel demonstriert die Auswirkung von Molverhältnis, Temperatur und Prozent Wasser auf die Aufschlammungsviskosität.

[0047] Ein statistisch ausgelegtes Experiment wird durchgeführt, um die Auswirkung von Prozent Wasser, Molverhältnis und Temperatur auf die Viskosität einer Aufschlammung von CHDM und Isophthalsäure zu überprüfen. In Beispiel 6 wird eine Aufschlammung durch Mischen von 103 Gramm gereinigter Isophthalsäure, 179 Gramm CHDM und 18,1 Gramm Wasser hergestellt. Die Aufschlammung wird über eine Stunde unter Rühren auf eine Temperatur von 42°C erwärmt. Die Viskosität der Aufschlammung wird unter Verwendung eines Brookfield Model LVT-Viskosimeters, das mit einer T-Stab-Spindel ausgestattet ist, bei 42°C gemessen. Die Beispiele 7 bis 16 werden auf die gleiche Weise wie Beispiel 1 wiederholt, außer dass die in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen verwendet werden. Im experimentellen Aufbau wird das Molverhältnis von 1,0 bis 3,0 variiert, die Temperatur wird von 25 bis 60°C variiert, und das Wasser wird von 0 bis 12 Prozent variiert.

[0048] Aus den Daten von Tabelle 1 kann ein nicht-lineares Antwortmodell entwickelt werden, um die Auswirkung von Molverhältnis, Prozent Wasser und Temperatur auf die Aufschlammungsviskosität zu beschreiben. Unter Verwendung dieser Gleichung kann demonstriert werden, dass das wirksamste und bevorzugte Verfahren zur Verringerung der Aufschlammungsviskosität mittels Zugabe von Wasser geschieht. Unter Verwendung der Gleichung können die relativen Auswirkungen von Molverhältnis, Temperatur und Prozent Wasser auf die Aufschlammungsviskosität verglichen werden. Zum Beispiel sagt die Gleichung bei einem Molverhältnis von 1,5, 6,0 Gewichtsprozent Wasser und 35°C eine Aufschlammung von 2300 Centipoise voraus. Die Erhöhung der Gewichtsprozent Wasser auf sieben weist die Auswirkung der Erniedrigung der Viskosität auf 2000 Centipoise auf. Um die Aufschlammungsviskosität um das gleiche Maß wie durch die Erhöhung des Wassers um 1 Prozent zu erniedrigen, wäre ein Temperaturanstieg von 35 auf 64°C oder eine Erhöhung des Molverhältnisses von 1,5 auf 1,8 erforderlich. Dieses Beispiel erläutert, dass das bevorzugte Verfahren zur Verringerung der Viskosität der Aufschlammung die Zugabe von Wasser zur Aufschlammung ist. Die Erhöhung der Temperatur, um die Aufschlammungsviskosität zu verringern, wird aufgrund der erhöhten Energiekosten und der Zersetzung von CHDM nicht gewünscht. Die Erhöhung des Molverhältnisses, um die Aufschlammungsviskosität zu verringern, wird nicht gewünscht, da die Erhöhung des Molverhältnisses die anschließende Polykondensationsgeschwindigkeit negativ beeinflusst. Große Überschüsse an CHDM über die Dicarbonsäure werden wegen der Schwierigkeit der Entfernung von CHDM, einem hochsiedenden Glycol, später in der Polykondensationsstufe im Allgemeinen nicht verwendet, was den Polymerisationsgrad begrenzt, der erhalten werden kann.

[0049] Die Beispiele 12 und 16 erläutern die Tatsache, dass sich die CHDM:IPA-Aufschlammung bei Umgebungstemperatur in Abwesenheit von Wasser verfestigt. Da sich die 70% trans-/30% cis-CHDM-Mischung bei etwa 63°C verfestigt, müsste die Aufschlammung auf diese Temperatur erwärmt werden, um sie geschmolzen zu halten. Jedoch verhindert der Zusatz von Wasser die Verfestigung der Aufschlammung, so dass niedrigere Temperaturen verwendet werden können.

Tabelle 1

Bsp.	Beschickungen			Molverhältnis (CHDM zu IPA)	Gewichts- prozent Wasser	Temp. (°C)	Viskosität (cP)
	IPA (g)	CHDM (g)	Wasser (g)				
6	103,1	178,9	18,0	2,0	6,0	42	680
7	160,6	139,4	0	1,0	0	60	4997
8	103,1	178,9	18,0	2,0	6,0	42	579
9	73,3	190,7	36,0	3,0	12,0	60	74
10	141,3	122,7	36,0	1,0	12,0	25	608
11	73,3	190,7	36,0	3,0	12,0	25	417
12	160,6	139,4	0	1,0	0	25	keine Daten ¹
13	141,3	122,7	36,0	1,0	12,0	60	190
14	103,1	178,9	18,0	2,0	6,0	42	656
15	83,3	216,8	0	3,0	0	60	855
16	83,3	216,8	0	3,0	0	25	keine Daten ¹

¹Aufschlammung verfestigte sich bei 25°C.

Beispiele 17 bis 19

[0050] Dieses Beispiel demonstriert die Auswirkung der Gewichtsprozent Wasser auf die Aufschlammungs-Absetzungsgeschwindigkeiten.

[0051] Die Absetzung von Isophthalsäure aus der CHDM/Wasser-Matrix ist unerwünscht, da Probleme bei der Einspeisung einer Aufschlammung von dicker Zusammensetzung auftreten können. Die Beispiele 17 bis 20 werden durchgeführt, um die Auswirkung der Gewichtsprozent Wasser auf die Absetzungsgeschwindigkeit von Isophthalsäure aus einer Mischung von CHDM und Wasser zu überprüfen. In Beispiel 17 wurde eine Aufschlammung mit einem 2:1-Molverhältnis von CHDM:IPA, die 2 Gewichtsprozent Wasser enthielt, durch Mischen von 107 Gramm IPA, 187 g CHDM und 8 Gramm Wasser hergestellt. Die Aufschlammung wird über eine einstündige Zeitspanne unter Rühren auf 42°C erwärmt. Die Aufschlammungsviskosität wird unter Verwendung der gleichen Technik, die in den Beispielen 6 bis 16 beschrieben ist, gemessen. Die Aufschlammung wird dann ungestört bei 42°C stehen gelassen, und periodisch wird die Viskosität wieder gemessen, wobei man Sorgfalt walten lässt, die Aufschlammung nicht zu mischen oder zu stören. Da sich die Isophthalsäure im Lauf der Zeit aus der Mischung absetzt, nimmt die Viskosität ab. Die Viskosität einer Mischung von CHDM (187 g) und Wasser (6 g) wird bei 42°C gemessen, was die Grundlinien-Viskosität der Aufschlammung darstellt, in der der IPA-Festkörper sich vollständig abgesetzt hat. Der Vergleich der Viskosität der Mischung, während sie sich absetzt, mit der Grundlinien-Viskosität der CHDM/Wasser-Mischung ergibt ein Maß der Absetzungsgeschwindigkeit von Isophthalsäure aus der Aufschlammung. Die Prozent, die sich aus der Aufschlammung abgesetzt haben, werden durch die folgende Gleichung berechnet:

$$\% \text{ abgesetzt} = \frac{(\text{Ausgangs-}\mu - \text{Grundlinien-}\mu) - (\text{abgesetztes } \mu - \text{Grundlinien-}\mu)}{\text{Ausgangs-}\mu - \text{Grundlinien-}\mu} * 100$$

worin Grundlinien- μ die Viskosität der CHDM/Wasser-Mischung ohne Isophthalsäure ist; Ausgangs- μ die Viskosität der Isophthalsäure/CHDM/Wasser-Aufschlammung vor dem Absetzen ist; und abgesetztes μ die Viskosität der Isophthalsäure/CHDM/Wasser-Aufschlammung nach Absetzen ist.

[0052] In Beispiel 18 wird die Absetzungsgeschwindigkeit unter Verwendung des oben beschriebenen Verfahrens gemessen, außer dass 6 Gewichtsprozent Wasser zu der Aufschlammung gegeben werden. In Beispiel 19 werden 10 Gewichtsprozent Wasser zu der Aufschlammung gegeben. Die Ergebnisse der Absetzungsexperimente sind in Tabelle 2 angegeben und in [Fig. 4](#) grafisch dargestellt. Sie zeigen an, dass das Absetzen von Isophthalsäure in Aufschlämmungen, die 6 und 10 Gewichtsprozent Wasser enthalten, viel schnell-

ler ist als in einer, die 2 Gewichtsprozent Wasser enthält. Aus diesem Grund werden Wassermengen zwischen etwa 2 bis etwa 6 Gewichtsprozent bevorzugt.

Tabelle 2 – Aufschlammungs-Absetzungsgeschwindigkeiten als Funktion der Gewichtsprozent Wasser

Beispiel 17		
CHDM:IPA-Molverhältnis: 2,0		
Prozent zugesetztes Wasser: 2,0		
Temperatur: 42°C		
Grundlinien- μ : 816 Centipoise		
Absetzzeit (h)	Viskosität (Centipoise)	% abgesetzt
0	3062	0
1,58	2821	10,7
3,58	2480	25,9
5,08	2178	39,6
21,83	1406	73,7
Beispiel 18		
CHDM:IPA-Molverhältnis: 2,0		
Prozent zugesetztes Wasser: 6,0		
Temperatur: 42°C		

Grundlinien- μ : 262 Centipoise		
Absetzzeit (h)	Viskosität (Centipoise)	% abgesetzt
0	680	0
0,67	631	11,7
2,17	459	52,3
4,83	359	76,8
Beispiel 19		
CHDM:IPA-Molverhältnis: 2,0		
Prozent zugesetztes Wasser: 10,0		
Temperatur: 42°C		
Grundlinien- μ : 126 Centipoise		
Absetzzeit (h)	Viskosität (Centipoise)	% abgesetzt
0	260	0
0,92	196	47,7
4,17	152	80,6

[0053] In den Zeichnungen und in der Beschreibung sind typische bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung offenbart worden, und obwohl spezielle Ausdrücke verwendet werden, werden sie lediglich in generischem und beschreibendem Sinn und nicht für Zwecke der Beschränkung verwendet, denn der Bereich der

Erfindung ist in den folgenden Ansprüchen angegeben.

Patentansprüche

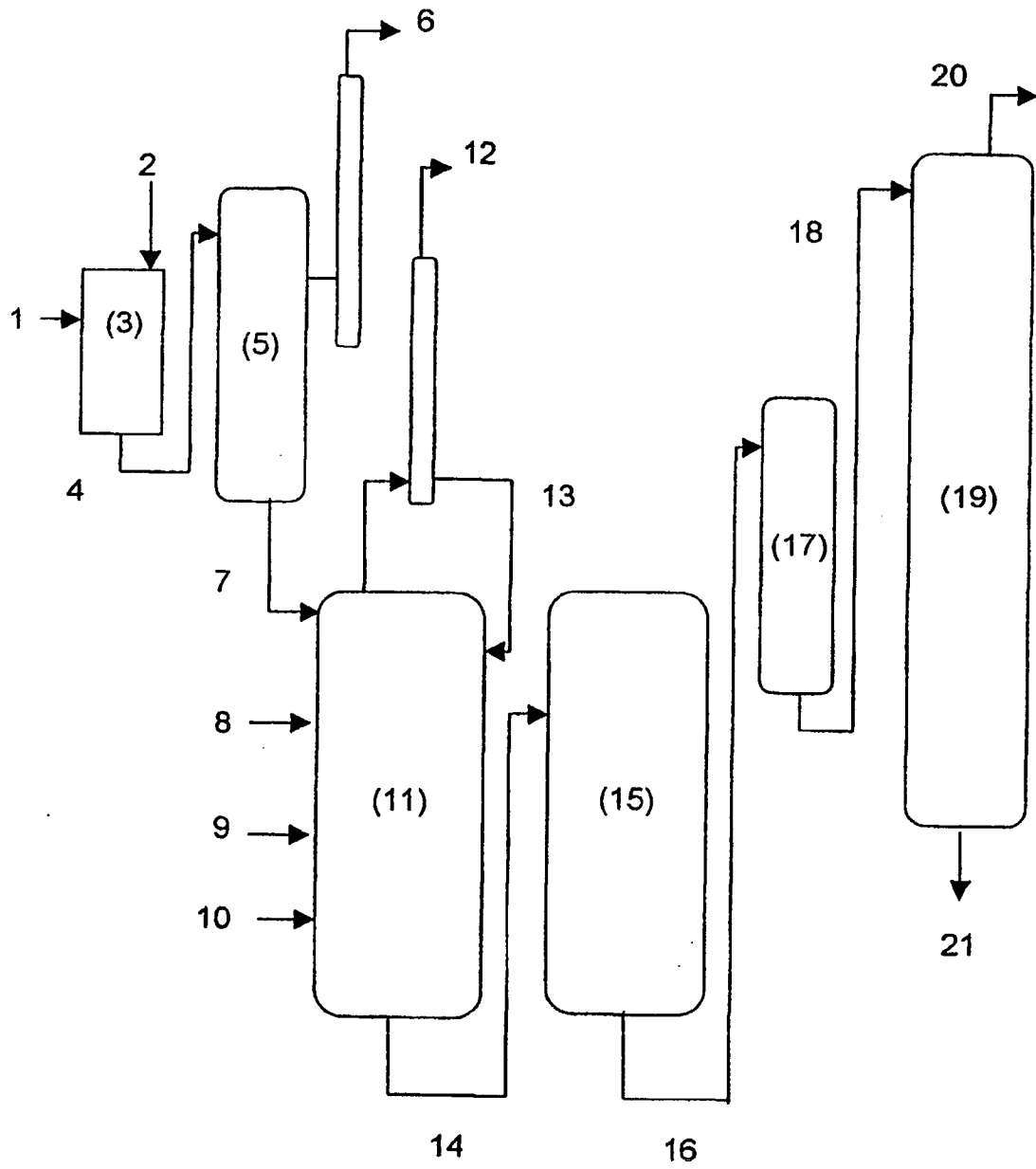
1. Verfahren zur Herstellung eines Polyesters, umfassend die Schritte:
 - a) Herstellen einer wässrigen oder einer methanolischen Aufschlämmung, die CHDM und eine Dicarbonsäure umfasst, wobei die Aufschlämmung frei von Ethylenglycol ist und bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes von CHDM gehalten wird;
 - b) Einspeisen der Aufschlämmung in einen Reaktor;
 - c) Verestern der Aufschlämmung bei ausreichenden Temperaturen und Drücken und gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, um eine Veresterung zu bewirken;
 - d) Bilden eines Vorpolymers und
 - e) Polykondensieren des Vorpolymers bei ausreichenden Temperaturen und Drücken in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, um eine Polykondensation zur Bildung eines Polyesters zu bewirken.
2. Verfahren nach Anspruch 1, in dem im Schritt a) die Aufschlämmung mit etwa 2 bis etwa 15 Gewichtsprozent Wasser hergestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, in dem im Schritt a) die Aufschlämmung mit etwa 2 bis etwa 6 Gewichtsprozent Wasser hergestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, in dem im Schritt a) die Aufschlämmung von unter 55°C bis Umgebungsbedingungen gehalten wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, in dem im Schritt a) die Aufschlämmung bei Umgebungsbedingungen gehalten wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, in dem im Schritt a) die Aufschlämmung mit der Dicarbonsäure mit einem Schmelzpunkt von mehr als 300°C hergestellt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, in dem die Dicarbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und 5-Sodioisophthalsäure.
8. Verfahren nach Anspruch 1, in dem im Schritt a) die Aufschlämmung mit Isophthalsäure als Dicarbonsäure hergestellt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, in dem im Schritt a) die Aufschlämmung mit Terephthalsäure als Dicarbonsäure hergestellt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, in dem im Schritt a) die Aufschlämmung mit der Dicarbonsäure mit einem Schmelzpunkt von mehr als 90°C und bis zu 300°C hergestellt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, in dem die Dicarbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Adipinsäure, Azelainsäure, Glutarsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Oxalsäure, Sebacinsäure, Bernsteinsäure und Sulfoisophthalsäure.
12. Verfahren nach Anspruch 1, in dem im Schritt a) die Aufschlämmung mit mindestens einer zusätzlichen Dicarbonsäure hergestellt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, in dem im Schritt a) die Dicarbonsäure und die mindestens eine zusätzliche Dicarbonsäure ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 5-Sodiosulfoisophthalsäure, Adipinsäure und deren Mischungen.
14. Verfahren nach Anspruch 12, in dem im Schritt a) die Dicarbonsäuren Isophthalsäure und Terephthalsäure sind.
15. Verfahren nach Anspruch 1, in dem im Schritt a) die Aufschlämmung mit einem Molverhältnis von CHDM zu der Dicarbonsäure von etwa 0,5:1 bis etwa 3:1 hergestellt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, in dem im Schritt a) die Aufschlammung mit einem Molverhältnis von CHDM zu der Dicarbonsäure von etwa 1:1 bis etwa 2:1 hergestellt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 1, in dem im Schritt c) die Aufschlammung mit mindestens einer zusätzlichen Dicarbonsäure verestert wird.
18. Verfahren nach Anspruch 1, in dem im Schritt c) die Aufschlammung mit einer Mischung von mindestens einer zusätzlichen Dicarbonsäure und Ethylenglycol verestert wird.
19. Verfahren nach Anspruch 1, in dem im Schritt c) die Aufschlammung bei einer Temperatur von etwa 165 bis etwa 300°C verestert wird.
20. Verfahren nach Anspruch 1, in dem im Schritt c) die Aufschlammung bei einem Druck von etwa atmosphärisch bis etwa 60 psig (5,25 kg/cm²) verestert wird.
21. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das Verfahren kontinuierlich ist.
22. Verfahren nach Anspruch 1, weiter umfassend den Schritt: f) vor Schritt e) die Umesterung mit einem Ester-Derivat einer zweiten Disäure bei ausreichenden Temperaturen und Drücken in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, um eine Umesterung zu bewirken.
23. Verfahren nach Anspruch 22, in dem im Schritt f) der Umesterungs-Katalysator Titan ist, das zu etwa 5 bis etwa 150 ppm vorliegt.
24. Verfahren nach Anspruch 22, in dem im Schritt f) die Umesterung vor dem Schritt c) stattfindet.
25. Verfahren nach Anspruch 22, in dem im Schritt f) die Umesterung während des Schritts c) stattfindet.
26. Verfahren nach Anspruch 22, in dem im Schritt f) die Umesterung nach dem Schritt c) stattfindet.
27. Verfahren nach Anspruch 22, in dem das Verfahren kontinuierlich ist.
28. In einem Verfahren zur Erzeugung eines Polyesters, der Struktureinheiten aus Resten von CHDM und einer Dicarbonsäure umfasst, durch Veresterung und/oder Umesterung, gefolgt von einer Polykondensation, die Verbesserung, welche die Schritt umfasst:
 - a) Herstellen einer wässrigen oder methanolischen Aufschlammung, die CHDM und eine Dicarbonsäure umfasst, wobei die Aufschlammung frei von Ethylenglycol ist und bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes von CHDM gehalten wird und
 - b) Einspeisen der Aufschlammung in einen Reaktor bei ausreichenden Temperaturen und Drücken und gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, um einen Polyester zu erzeugen.
29. Verfahren nach Anspruch 28, in dem im Schritt a) die Aufschlammung mit etwa 2 bis etwa 15 Gewichtsprozent Wasser hergestellt wird.
30. Verfahren nach Anspruch 29, in dem im Schritt a) die Aufschlammung mit etwa 2 bis etwa 6 Gewichtsprozent Wasser hergestellt wird.
31. Verfahren nach Anspruch 28, in dem die Aufschlammung bei einer Temperatur von unter 55°C bis Umgebungsbedingungen gehalten wird.
32. Verfahren nach Anspruch 28, in dem die Aufschlammung bei Umgebungsbedingungen gehalten wird.
33. Verfahren nach Anspruch 28, in dem im Schritt a) die Dicarbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 5-Sodiosulfoisophthalsäure, Adipinsäure und deren Mischungen.
34. Verfahren nach Anspruch 28, in dem im Schritt a) die Aufschlammung mit Isophthalsäure als Dicarbonsäure hergestellt wird.
35. Verfahren nach Anspruch 28, in dem im Schritt a) die Aufschlammung mit Terephthalsäure als Dicar-

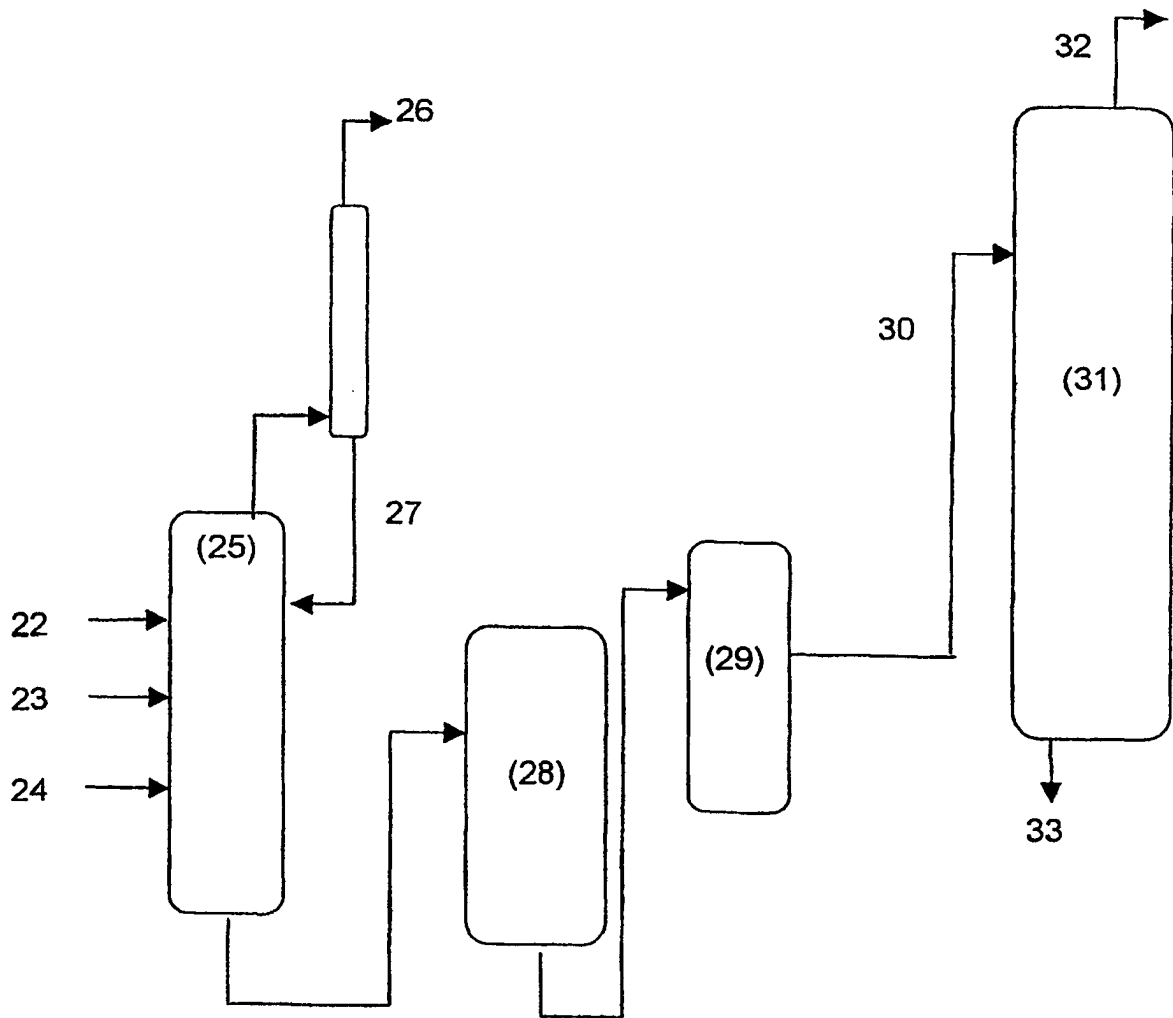
bonsäure hergestellt wird.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

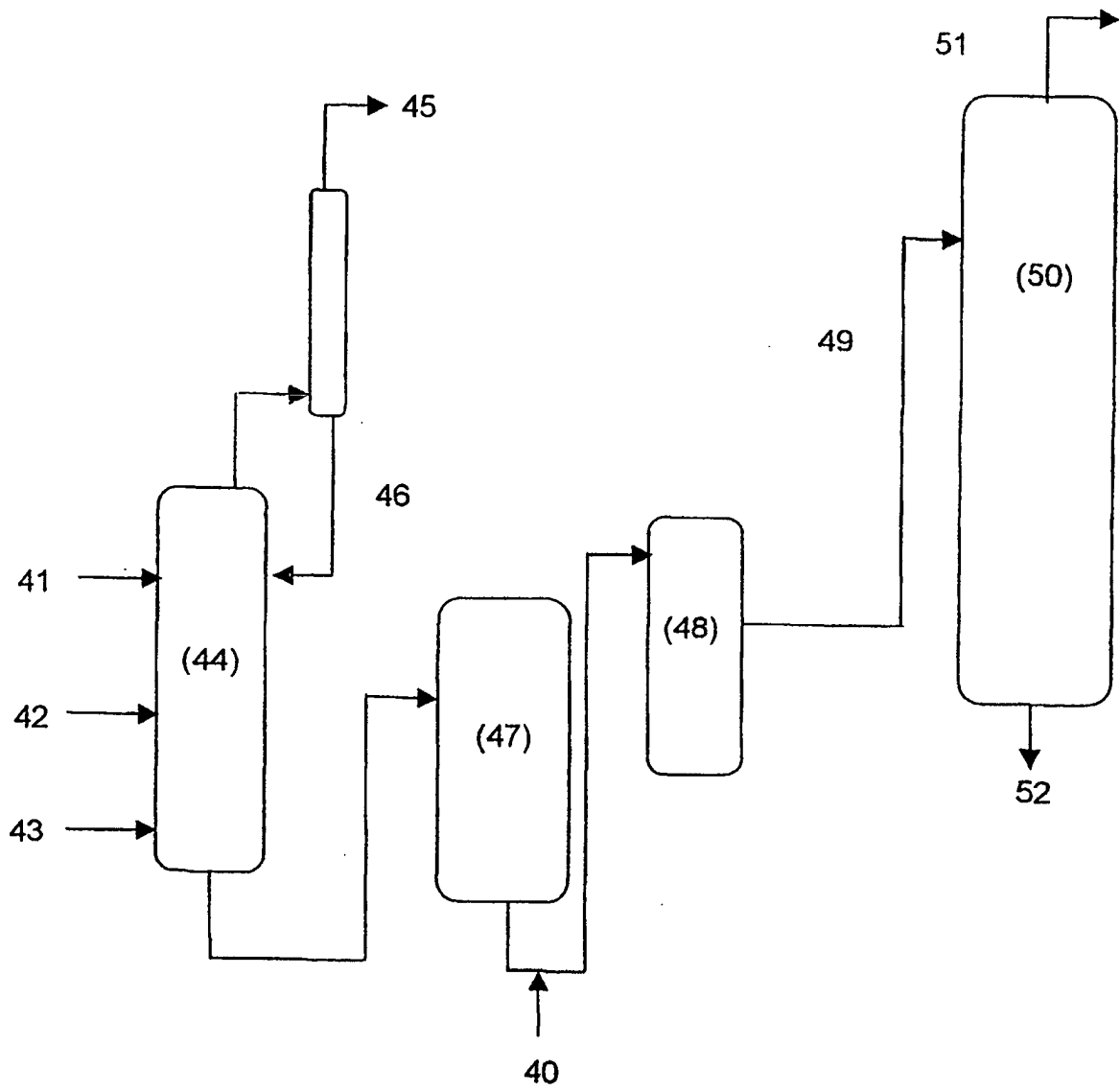
Figur 1



Figur 2



Figur 3



Figur 4

