

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 101877

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

Zgłoszono: 31.01.76 (P. 186952)

Pierwszeństwo: 01.02.75 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.76

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1979

Int. Cl.² C07C 69/82
#C08G 63/02



Twórcy wynalazku: Rudolf Burkhardt, Günther Meyer, Klaus Thewalt,
Reinhard Schmidt

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

Sposób wytwarzania oligomerycznych tereftalanów alkilenowych oraz urządzenie do wytwarzania oligomerycznych tereftalanów alkilenowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania oligomerycznych tereftalanów alkilenowych z końcowymi grupami hydroksyalkilenowymi i o stopniach kondensacji od 2 do 20, jak również urządzenie do wykonywania tego sposobu.

Przeestryfikowanie estrów kwasów benzenodwukarboksylowych alkoholami dwuwodorotlenowymi jest reakcją równowagową, której równowagę można przesunąć, przez usuwanie metanolu, do monomerycznego estru kwasu dwukarboksylowego z dwiema grupami hydroksyalkilenowymi, a przez usunięcie nadmiaru alkoholu dwuwodorotlenowego, dalej do poliestru.

W znanych sposobach pracuje się np. metodą periodyczną, między innymi w reaktorach z mieszadłem. Uwolniony metanol oddziela się przy użyciu nasadzonej lub zainstalowanej obok kolumny rektyfikacyjnej, a następnie w taki sam sposób usuwa się nadmiar alkoholu dwuwodorotlenowego. Takie produkty przeestryfikowania wytworzone sposobem periodycznym nie spełniają wszystkich wymagań podczas następnej polikondensacji.

Szereg urządzeń pracujących w sposób ciągły przesuną równowagę reakcji przeestryfikowania w kierunku pożądanego estru np. przy użyciu kaskad reaktorów z mieszadłem, przy czym każda kaskada może mieć własną kolumnę rektyfikacyjną, lecz także wszystkie reaktory kaskady mogą być połączone z jedną wspólną kolumną rektyfikacyjną. Takie kaskady reaktorów z mieszadłem są kosztowne, wymagają własnego napędu dla każdego reaktora, mają dużą powierzchnię wypromieniowania ciepła i potrzebują dużo miejsca. W celu uniknięcia tych wad stosuje się także kolumny stojące z różnymi elementami dodatkowymi, na które nasadza się lub do których przyłącza się dalszą kolumnę w celu oddzielenia metanolu i alkoholu dwuwodorotlenowego.

Proponowano przeestryfikowanie tereftalanu metylu przy użyciu glikolu etylenowego w kolumnach z półkami dzwonowymi lub w kolumnach z półkami sitowymi jak również w kolumnach z wypełnieniem. Wadą jest przy tym, że tworzące się wysokowiskozne produkty uboczne pozostają w produkcie wyczerpanym, a metanol

jak również niskowrzące produkty uboczne mają okazję do reakcji odwrotnych i ubocznych. W patencie niemieckim nr 1593309 mieszanina reakcyjna przepływa od dołu do góry w „przepływowym” urządzeniu z kolumną. Utworzone pary powodują w wyniku długiego kontaktu niecałkowite przeestryfikowanie przez reakcję odwrotną z parą metanolu.

W patencie niemieckim nr 1920954 opisano kolumnę podzieloną za pomocą półek pośrednich na 20 komór, w której mieszanina reakcyjna poprzez ustawione stycznie rury przelewowe nadaje ruch obrotowy materiałowi kondensacyjnemu na półce znajdującej się poniżej. Komory reakcyjne w miarę wzrostu stopnia przereagowania wystawione są na działanie stopniowo zmniejszającego się ciśnienia. W miarę wzrostu lepkości produktu brak jest koniecznego mieszania. Według wszystkich wymienionych sposobów wytwarza się poliestry o wyższym stopniu kondensacji, ale nie oligomery.

Obecnie stwierdzono, że można uniknąć wymienionych wad podczas ciągłego przeestryfikowania estrów kwasów benzenodwukarboksylowych przy użyciu alkoholi dwuwodorotlenowych o trzech i więcej atomach węgla w obecności znanych katalizatorów przeestryfikowania, jeśli najpierw wytworzy się oddzielnie oligomery i pracuje się w urządzeniu z kolumną z półkami pod ciśnieniem atomosferycznym lub przy lekkim nadciśnieniu, w której substancje biorące udział w reakcji przepływają od góry do dołu i w kierunku reakcji poddane są działaniu temperatur wzrastających w sposób ciągły lub stopniowy. Wysokość cieczy na poszczególnych półkach jest nieznaczna powstające w jednym etapie reakcji lekkowrzące alkanole usuwa się bezpośrednio z urządzenia z kolumną bez przepływania ich przez znajdującą się powyżej mieszaninę reakcyjną, a w celu ciągłego mieszania substancji biorących udział w reakcji w każdej lub w większości komór stosuje się mieszanie, po czym nadmiar alkoholu dwuwodorotlenowego usuwa się w dalszych komorach pod próżnią.

Według wynalazku sposób wytwarzania oligomerycznych tereftalanów alkilenowych z tereftalanu metylu i alkoholi dwuwodorotlenowych, polega na tym, że tereftalan metylu i alkohol dwuwodorotlenowy o 3 lub więcej atomach węgla w stosunku molowym 1:1,1 do 1:1:5 korzystnie 1:1,2 do 1:1,4 i katalizator wprowadza się w sposób ciągły do najwyższej komory ogrzewanego reaktora składającego się z kilku ustawionych pionowo jedna nad drugą i połączonych wzajemnie komór, reakcję przeestryfikowania prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturach wzrastających od półki do półki, a następnie w celu prekondensacji odpędza się nadmiar alkoholu dwuwodorotlenowego w dalszych, bezpośrednio połączonych lub oddzielnych komorach w jeszcze wyższej temperaturze i pod odpowiednią próżnią, aż do uzyskania pożądanego średniego stopnia kondensacji od 4 do 7, a wytworzony oligomer odbiera się porcjami lub korzystnie w sposób ciągły.

Zaleca się dodawanie katalizatora osobno od substancji wyjściowych na najwyższą półkę i ewentualnie dodatkowo na jedną lub kilka półek poniżej, lecz może on być także dodawany łącznie z substancjami wyjściowymi. Korzystne jest rozpuszczanie katalizatora w stosowanym alkoholu dwuwodorotlenowym. Odpowiednimi katalizatorami są np. tytaniany alkilowe, np. czterobutylotytanian, ewentualnie także sole cynku lub manganu, a zwłaszcza ich octany.

Spośród alkoholi dwuwodorotlenowych o trzech i więcej atomach węgla zaleca się butanodiol-1,4, lecz możliwe jest stosowanie także innych alkoholi dwuwodorotlenowych, jak na przykład propanodiolu-1,2, propanodiolu-1,3, heksanodiolu i glikolu oktylenowego. Zaleca się stosowanie alkoholi dwuwodorotlenowych bez rozpuszczalników.

W miarę wzrostu stopnia przeestryfikowania składniki poddaje się działaniu coraz wyższych temperatur, które zależnie od rodzaju związków biorących udział w reakcji i od układu katalizatora wynoszą między 130°C a 245°C, korzystnie między 150°C a 235°C. Na ogół temperatura na początku przeestryfikowania wynosi w najwyższej komorze 130 do 160°C i wzrasta od 180 do 210°C w najniższej komorze stopnia pod ciśnieniem atmosferycznym. Uwolniony podczas przeestryfikowania metanol – alkanol i lotne produkty uboczne, jak również część alkoholu dwuwodorotlenowego użytego do przeestryfikowania odpowiadająca warunkom temperatury i ciśnienia odprowadza się, unikając wymieszania ze spływającą w dół ze wszystkich komór pod ciśnieniem atmosferycznym mieszaniną reakcyjną poprzez wspólny, korzystnie centralny komin parowy w sposób ciągły i doprowadza do nasadzonej lub zainstalowanej obok jednostki rektyfikacyjnej w celu oddzielenia metanolu, odzyskania alkoholu dwuwodorotlenowego i jego oddzielenia od wody i produktów ubocznych, jak np. czterowodorofuranu. Część reakcyjna i rektyfikacyjna urządzenia mają to samo ciśnienie normalne, które maksymalnie wynosi 4 bary nadciśnienia, korzystnie jest równe ciśnieniu atmosferycznemu. Alkohol dwuwodorotlenowy pozostający w cieczy wyczerpanej z rektyfikacji podczas oddzielania można doprowadzać bezpośrednio do dolnej komory części reakcyjnej, ewentualnie także w ilościach częściowych do komór następnych.

W wypadku układów katalizatora, które sprzyjają tworzeniu produktów ubocznych lub nie wykluczają ich tworzenia przewiduje się, w celu zachowania stosunku molowego pożądanego lub korzystnego dla reakcji zastępowania alkoholu dwuwodorotlenowego usuniętego z metanolem przez odpowiednią ilość świeżego alkoholu dwuwodorotlenowego, który doprowadza się do komór.

Produkt przeestryfikowania, który opuszcza część reakcyjną pracującą pod ciśnieniem normalnym lub nadciśnieniem, doprowadza się, poprzez odpowiednie urządzenie regulujące, które zapewnia zachowanie pożądanego czasu przebywania, do dalszej części urządzenia według wynalazku, która pracuje zwykle w temperaturze 180–250°C, korzystnie 220–240°C i także może składać się z co najmniej jednej, a korzystnie z kilku komór. Podciśnienie maleje stopniowo od komory do komory. Ciśnienie, jakkolwiek nie ograniczone do określonych wartości i zależne od wielkości komory i liczby komór, wynosi zwykle 300 – 20 mm Hg, korzystnie 250 – 50 mm Hg. Także te komory mogą być wyposażone w urządzenia do mieszania, korzystnie na wspólnym wale mieszadła.

Specjalną postacią wykonania urządzenia według wynalazku jest także taka postać, w której komory próżniowe, które są połączone za częścią pracującą pod ciśnieniem atmosferycznym lub pod nadciśnieniem, nie mają urządzeń do mieszania. Jest to możliwe, ponieważ w tym wypadku lepkość prekondensatu jest jeszcze nieznaczna, a nadmiar alkoholu dwuwodorotlenowego pozostającego w mieszaninie przeestryfikowania jest jeszcze dostatecznie duży, a dodatkowo przez doprowadzenie obojętnego gazu zapewniona jest dostateczna turbulencja w celu szybkiego odgazowania alkoholu dwuwodorotlenowego.

O ile występuje więcej niż jedna lub dwie komory próżniowe, to począwszy od komory trzeciej celowe jest mieszanie. Oligomery wytworzone sposobem według wynalazku są produktami o wysokiej czystości i o zapewnionym wysokim stopniu przeestryfikowania o zawartości grup CH_3O poniżej 0,05% wagowych i o zawartości wolnych grup karboksylowych poniżej 30 milirównoważników/kg.

Osiągalna zredukowana lepkość jest powtarzalna i może być zmieniana w stosunkowo szerokich granicach, przy czym na ogół leży poniżej 0,3, korzystnie między 0,08 i 0,25. Zawartość monomerycznego estru kwasu tereftalowego z alkoholem dwuwodorotlenowym jest nieznaczna, na ogół w granicach od 0,5 do 20% wagowych, może jednak wynosić do około 30% wagowych.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że wytworzone oligomery charakteryzuje szczególnie wysoka reaktywność. Można je w ciągu zwykle stosowanego czasu w wyniku kondensacji w stopie doprowadzić do wartości $\eta_{\text{red}} 0,8\text{--}0,9$, a w ciągu połowy zwykle stosowanego czasu przez kondensację w fazie stałej zamienić w wielkocząsteczkowe politereftalany alkenowe. Reaktywność jest tak duża, że można szczególnie łatwo osiągnąć lepkości zredukowane – mierzone w roztworze 1 g/100 ml mieszaniny 40 : 60 czterochloroetan : fenol – powyżej 2,0 do około 2,5, których nie można uzyskać w sposobie periodycznym na skalę produkcyjną. Według stanu techniki do osiągnięcia tak wielkocząsteczkowych poliestrów według niemieckiego patentu nr 2359260 konieczny jest dodatek 0,5–3 mole węglanów arylowych na 100 moli wstępnie utworzonego politereftalanu butylenu.

Sposób według wynalazku daje ponadto bardzo dobrze powtarzalne wartości charakterystyczne i własności oligomerów i wytworzonych z nich przez dalszą kondensację polimerów, jak również poliestry o dużej czystości.

Dalszym przedmiotem wynalazku jest więc dalsza przeróbka oligomerów na produkt końcowy poliestru przez dalsze zwiększenie stopnia kondensacji za pomocą reakcji w fazie stopionej i kondensacji w fazie stałej. Taka dalsza kondensacja może być wykonywana znanymi sposobami przez kondensację w stopie w sposób ciągły lub periodyczny, zwykle w temperaturach powyżej 200°C w zakresie od 200 do 250°C pod próżnią poniżej 1 mm Hg, zwykle w zakresie od 0,1 do 0,25 mm Hg, a następnie w fazie stałej, zarówno w sposób ciągły jak i periodyczny, na ogół w temperaturach niższych od podanych powyżej dla kondensacji w stopie (195–215°C) i pod wymienioną próżnią lub pod gazem ochronnym.

Urządzenie według wynalazku składa się z ogrzewanego reaktora kolumnowego, stojącego pionowo, podzielonego poziomo na kilka komór wyposażonych w mieszadła, o kierunku przepływu od góry do dołu, znajdującego się pod ciśnieniem atmosferycznym i wyposażonego w komin na gazy wylotowe wspólny dla wszystkich komór oraz z jednej lub kilku ogrzewanych komór próżniowych połączonych z nim od dołu lub oddzielnych. Ogrzewanie może odbywać się za pomocą elementów grzejnych umieszczonych na zewnątrz i/lub wewnątrz.

Liczba komór w części pracującej pod ciśnieniem atmosferycznym zależy od produkowanej ilości i może wynosić 3–10, a przy większych kolumnach do około 30. Wspólny dla tych komór komin na gazy wylotowe znajduje się, korzystnie, centralnie w pionowej osi reaktora, gdzie również znajduje się oś mieszadła korzystnie wspólna dla komór z mieszadłami, korzystnie dla każdej komory.

Wysokość napełniania wynosi zwykle 15–60 cm, korzystnie 25–30 cm, przy czym rury przelewowe przechodzące przez półki komory zapewniają przenoszenie do każdej niższej komory.

Oddzielnie od części pracującej pod ciśnieniem atmosferycznym lub korzystnie poniżej umieszczone są dalsze ogrzewane komory części próżniowej, które także mogą być wyposażone w komin na gazy wylotowe wspólnie dla kilku komór i w mieszadła na wspólnym wale mieszadła, jak również w przelewy przechodzące przez półki kolumn lub wyprowadzone na zewnątrz.

Zalecane są jednak dwie komory próżniowe bez mieszadła ze wspólnym kominem na gazy wylotowe, za

którymi ewentualnie następują dwie lub więcej dalszych próżniowych kolumn z miesządem o tym samym wspólnym kominie na gazy wylotowe.

Szczególnie korzystne jest urządzenie do wykonania przeestryfikowania tereftalanu metylu przy użyciu alkoholi dwuwodorotlenowych, a zwłaszcza butanodiolu i jednoczesnej i/lub następnej prekondensacji mieszaniny po przeestryfikowaniu na oligomeryczne tereftalany, ponieważ czterowodorofuran utworzony przez rozszczepienie butanodiolu zostaje usunięty bez tworzenia niepożądanych produktów ubocznych bezpośrednio i bez dalszego stykania się z mieszaniną po przeestryfikowaniu.

Dalsze szczegóły urządzenia według wynalazku przedstawiono na rysunku i objaśniono przykładami wykonania. Przedstawiono: na rysunku 1 urządzenie do kondensacji poliestrów z jednym reaktorem złożonym z kilku półek, na rysunku 2 – przekrój podłużny reaktora składającego się z kilku półek, na rysunku 3 – półkę reaktora z miesządem, na rysunkach 4 i 5 przedstawiono krzywe dotyczące kondensacji w fazie stałej i podające temperaturę i lepkość zredukowaną produktów w zależności od czasu reakcji, co objaśniono bliżej w przykładzie 4.

Urządzenie przedstawione na rysunku 1 do wstępnej kondensacji i kondensacji poliestrów przedstawia reaktor 1–26. Tereftalan metylu i alkohol dwuwodorotlenowy lub ich mieszaninę stapia się lub podgrzewa w zbiornikach z miesządem 30 z miesządami 31 i przesyła przewodem ssącym 33 i przewodem tłoczącym 34 przy użyciu pomp dozujących 32 w założonym stosunku do stojącego pionowo i segmentowanego poziomo reaktora 1–26.

W celu lepszej przejrzystości nie podano ogrzewania reaktora. Przez odbieralnik 37 i nieokreślone bliżej urządzenie dozujące doprowadza się katalizator przewodem 38 na najwyższą półkę reaktora. Pod wpływem temperatury i elementów miesząda, które są zamocowane na wspólnym wale miesząda 65, uwalnia się metanol, który razem z alkoholem dwuwodorotlenowym i sublimatem tereftalanu metylu doprowadza się przewodem na opary 20 do kolumny 40 z deflegmatorem 41. Alkohol dwuwodorotlenowy i tereftalan metylu doprowadza się z powrotem przewodem 46 i poprzez doprowadzenie 47 można je doprowadzić z powrotem do procesu w różnych miejscach reaktora. Metanol w postaci pary doprowadza się przewodem 42 do wymiennika ciepła 43, w którym zostaje on całkowicie skroplony, a następnie poprzez miernik 44 doprowadzony do odbieralnika 45. Mieszanina reakcyjna przepływa przez łączące rury do znajdującej się poniżej następnej półki, gdzie prowadzi się reakcję dalej, na wyższym poziomie temperatury. O ile to jest pożądane, można doprowadzić stabilizator ze zbiornika 48 przewodem 49 poprzez nie narysowane urządzenie dozujące, np. do najwyższej półki reaktora znajdującej się pod próżnią.

Przez podłączenie próżni do przewodu próżniowego 54 doprowadza się alkohol dwuwodorotlenowy poprzez króciec na opary 16 i przewodem 50 do chłodnicy 51, tutaj skrapla, zbiera przewodem 52 w odbieralniku 53 i mierzy. W celu podwyższenia stopnia kondensacji można mieszaninę oligomerów doprowadzić poprzez regulator poziomu 19 i przewód 18 do dalszej części reaktora, w której poddaje się ją działaniu wyższej próżni i wyższych temperatur. Pary alkoholu dwuwodorotlenowego doprowadza się króćcem 26 i przewodem 27 do chłodnicy 28, tutaj skrapla i przewodem 29 zbiera w odbieralniku pomiarowym 35. Próżnię wytwarza się przewodem 36 przy użyciu nie pokazanej pompy. Z powodu wydzielania się coraz mniejszych ilości oparów alkoholu dwuwodorotlenowego w miarę zwiększania stopnia kondensacji i zwiększania lepkości prekondensatu w tej części reaktora ponownie występuje wał miesząda 21.

Reaktor 1–26 przedstawiony w przekroju na rysunku 2 składa się z kilku cylindrycznych komór 1 z miesządami 3 i ogrzewaniem zewnętrznym 2, jak również z ich króćcami wlotowymi 9 i króćcami wylotowymi 10. Cylindryczne dzwona są ograniczone od dołu przez półki 5, nad którymi może znajdować się węzownica wewnętrzna 4 w celu powiększenia powierzchni grzejnej z króćcem wlotowym 11 i wylotowym 12.

Uwolnione substancje w postaci pary doprowadza się poprzez kominy 6 bezpośrednio do rury na opary 20, dzięki czemu unika się wymiany substancji z mieszaniną reakcyjną. Przed każdą półką znajduje się króciec do pobierania próbek 8.

Ostatnia półka 13 części reaktora pracującej pod ciśnieniem atmosferycznym lub pod nadciśnieniem jest zamknięta, to znaczy bez-komina. Przewodem 14 i regulatorem poziomu 15 przeprowadza się mieszaninę złożoną z produktu przeestryfikowania i oligomerów do pierwszej komory próżniowej reaktora. Opary usuwa się króćcem 16 i skrapla osobno poza częścią pracującą pod ciśnieniem atmosferycznym. W tej części reaktora ze względu na małą lepkość i gwałtowne wydzielanie gazów nie konieczne jest stosowanie miesząda. Przewodem 17 można, o ile to jest konieczne, zwiększać turbulencję przez wprowadzanie gazu obojętnego.

W ewentualnie podłączonej części próżniowej z miesządem liczba półek z elementami mieszania 22 i wspólnym wałem miesząda 21 zależy od pożądanego stopnia kondensacji. Produkt reakcji odbiera się z reaktora rurą 23.

Liczby nieobjaśnione były już określone w odniesieniu do rysunku 1.

Na rysunku 3 podano w powiększeniu komorę części próżniowej z mieszadłem, przy czym zawory 24 służą do próbnego przebiegu reaktora. W każdej półce znajdują się króćce na termometry 25 w celu rejestrowania temperatury i/lub jako wielkość nastawcza dla obiegów grzejnych poszczególnych półek lub grup półek.

Przykład I. Na najwyższą półkę opisanej kolumny z mieszadłem z półkami wtłacza się w ciągu 1 godziny przy użyciu pompy dozującej 27,8 części mieszaniny tereftalanu metylu z butanodiolem-1,4 w stosunku molowym 1 : 1,4 o temperaturze 140°C. Jednocześnie dodaje się 0,2 części 9,8 – proc. roztworu czterobutylo-tytanianu w butanodiolu-1,4 na godzinę. Poszczególne półki reakcyjne podgrzewa się do temperatury 140 do 185°C na najniższej – odpowiednio do stopnia przeestryfikowania, a tym samym uwzględnia się wzrost temperatury topnienia mieszaniny reakcyjnej na poszczególnych półkach. Podczas reakcji odszczepia się 5,2 części/h metanolu z jednoczesnym mieszaniem. Produkt przeestryfikowany w znacznym stopniu, do 95% i powyżej, odbiera się w sposób ciągły z najniższej półki kolumny z mieszadłem w ogrzewanych przewodach i doprowadza za pomocą zaworów regulacyjnych do stopni próżniowych o temperaturze 200–230°C. Pod próżnią 240 mm Hg oddestylowuje się 1,4 części nadmiaru butanodiolu-1,4 na godzinę, częściowo zanieczyszczonego i czterowodorofuran, a następnie skrapla za pomocą podłączonej chłodnicy.

Oligomeryczny produkt odbiera się za pomocą podłączanych na zmianę odbieralników i przy użyciu chłodzonych walców. Otrzymana ilość produktu wynosi 21 części na godzinę. Podczas przebiegu procesu określa się w każdym stopniu stopnie przeestryfikowania. W ostatnim stopniu uzyskuje się stopień przereagowania powyżej 99,6%. Oligomer ma następujące własności:

liczba hydroksylowa	100 (masa cząsteczkowa 1180)
Lepkość zredukowana	0,14
Zawartość grup karboksylowych	25 milirównoważników/kg
Średni stopień kondensacji	5
Zawartość grup CH_3O	0,038% wagowych

W tej szarży uzyskano zawartość tytanu poniżej 120 ppm przy wysokiej reaktywności. Wytworzony z tego produktu poliestr nie budzi zastrzeżeń pod względem fizjologicznym.

Przykład II. Ilość katalizatora w porównaniu z przykładem I zwiększono do 0,4 części czterobutylo-tytanianu. Przy podobnym przerobie na godzinę uzyskano następujące własności:

Lepkość zredukowana	0,14
Średni stopień kondensacji	5
Zawartość grup CH_3O	0,030% wagowych

Przykład III. Powtórzono przykład I ze stosunkiem molowym tereftalan metylu : butanodiol = 1 : 1,4, przy czym jednak zastosowano odzyskany butanodiol, który pochodzi z destylacji stopnia próżniowego podczas przeestryfikowania. Uzyskane czasy reakcji i własności fizyczne odpowiadają

oligomerowi z przykładu I.	
Lepkość zredukowana	0,125
—	6
Zawartość grup CH_3O	0,030% wagowych

Przykład IV. (dalszy przerób na poliestr). Oligomer (OBT) wytworzony według przykładu I o $\eta = 5$ przeniesiono do pracującego w sposób ciągły reaktora kondensacji w stopie w temperaturze 245°C pod azotem. Podczas mieszania z szybkością 15 obrotów na minutę, przy czym można było natychmiast zastosować próżnię 0,2 mm Hg, oddestylowywano butanodiol uwalniany podczas kondensacji bez spieniania. Już po upływie 2,5 godziny uzyskano lepkość zredukowaną 0,85.

Poliestr wykazuje zawartość grup karboksylowych jedynie 29 milirównoważników/kg w porównaniu z 44 milirównoważników/kg w poliestrach z produktów przeestryfikowania wytworzonych w sposób periodyczny. Odbiera się go zwykłymi sposobami z reaktora i granuluje.

W stopniu kondensacji w fazie stałej otrzymany granulatu poliestru ogrzewa się do temperatury 200°C pod próżnią poniżej 1 mm Hg lub w atmosferze gazu obojętnego. Już po upływie 6 godzin uzyskuje się lepkość zredukowaną 1,6, a po 14 godzinach lepkość zredukowaną 2,1 przy zawartości grup karboksylowych 11 milirównoważników/kg. Na rysunku 4 przedstawiono typowy przebieg η_{red} dla takiego OBT wytworzonego sposobem ciągłym i skondensowanego do końca przez kondensację w stopie i w fazie stałej. Lepkość wzrasta ciągle i prawie liniowo w funkcji czasu do dużych wartości η_{red} przy jedynie nieznacznych wahaniach temperatury.

W porównaniu z tym w wypadku produktu wytworzonego sposobem periodycznym w konwencjonalnym

sposobie z PTMT w fazie stałej po upływie 6 godzin uzyskano η_{red} 1.15, a po upływie 14 godzin tylko maksymalną wartość 1,4 co pokazuje rysunek 5. Na podstawie poziomego przebiegu krzywej η_{red} widać, że z powodu występującego już rozkładu lepkość, a tym samym stopień kondensacji, nie może być dalej podwyższony.

Przykład V. (dalsza przeróbka na poliestr). Polimer otrzymany w przykładzie 2 przenosi się w sposób ciągły do jednego lub dwu połączonych szeregowo, taże pracujących w sposób ciągły reaktorów ślimakowych i pod próżnią przy średnim czasie przebywania 2 godziny – który jest dopasowany do widma czasu przebywania w reaktorze przeestryfikowania – doprowadza się do lepkości zredukowanej 0,8–0,9, odbiera przy użyciu pomp pracujących ze stopem i rozdrabnia w granulacjach. Poliestr można kondensować dalej w fazie stałej, jak w przykładzie 4.

Przykład VI. Odpowiednio do przykładu V, jednakże z czasem przebywania 2,5 godzin uzyskano $\eta_{red} = 1,15 - 1,2$, następnie produkt odebrano i granulowano i kondensowano dalej w odpowiedni sposób w fazie stałej. Przez dodanie 30% włókna szklanego otrzymano materiał o doskonałych własnościach mechanicznych.

Wytrzymałość na zginanie	189,0
Wytrzymałość na zerwanie	146,6
Wydłużenie przy zerwaniu	2
Moduł sprężystości	9500
Udarowość z karbem	
w temperaturze 23°C	10,7
w temperaturze -40°C	9,8
Liczba Martensa	149,5/160

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania oligomerycznych tereftalanów alkilenowych z tereftalanu dwumetylowego i alkoholi dwuwodorotlenowych, z n a m i e n n y t y m, że tereftalan dwumetylowy i alkohol dwuwodorowy o 3 lub więcej atomach węgla w stosunku molowym 1:1,1 do 1:1,5, korzystnie 1:1,2 do 1:1,4 i katalizator wprowadza się w sposób ciągły do najwyższej komory ogrzewanego reaktora składającego się z kilku ustawionych pionowo jedna nad drugą i połączonych wzajemnie komór, reakcję przeestryfikowania prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturach wzrastających od półki do półki, a następnie w celu prekondensacji odpędza się nadmiar alkoholu dwuwodorotlenowego w dalszych bezpośrednio połączonych lub oddzielnych komorach w jeszcze wyższej temperaturze i pod odpowiednią próżnią, aż do uzyskania pożądanego średniego stopnia kondensacji od 4 do 7, a wytworzony oligomer odbiera się porcjami lub korzystnie w sposób ciągły.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że katalizator dodaje się oddzielnie, a nie z substancjami wyjściowymi.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że dozuje się katalizator w roztworze stosowanego alkoholu dwuwodorotlenowego.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizator stosuje się czteroalkilotytanian.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do wytworzenia oligomeru stosuje się tereftalan dwumetylowy i butanodiol-1,4.

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że alkohol dwuwodorotlenowy użyty w nadmiarze i oddestylowany pod próżnią zawraca się ponownie do procesu.

7. Urządzenie do wytwarzania oligomerycznych tereftalanów alkilenowych z tereftalanu dwumetylowego i alkoholi dwuwodorotlenowych w postaci ogrzewanego pionowego reaktora kolumnowego, z n a m i e n n e t y m, że składa się z szeregu znajdujących się pod normalnym ciśnieniem i usytuowanych jedna nad drugą, wyposażonych w mieszadła (3) i zaopatrzonych we wspólny przewód odgazowujący (6) poziomych komór (1), o przepływie od góry do dołu, do których przyłączony jest od dołu szereg oddzielnych ogrzewanych komór próżniowych.

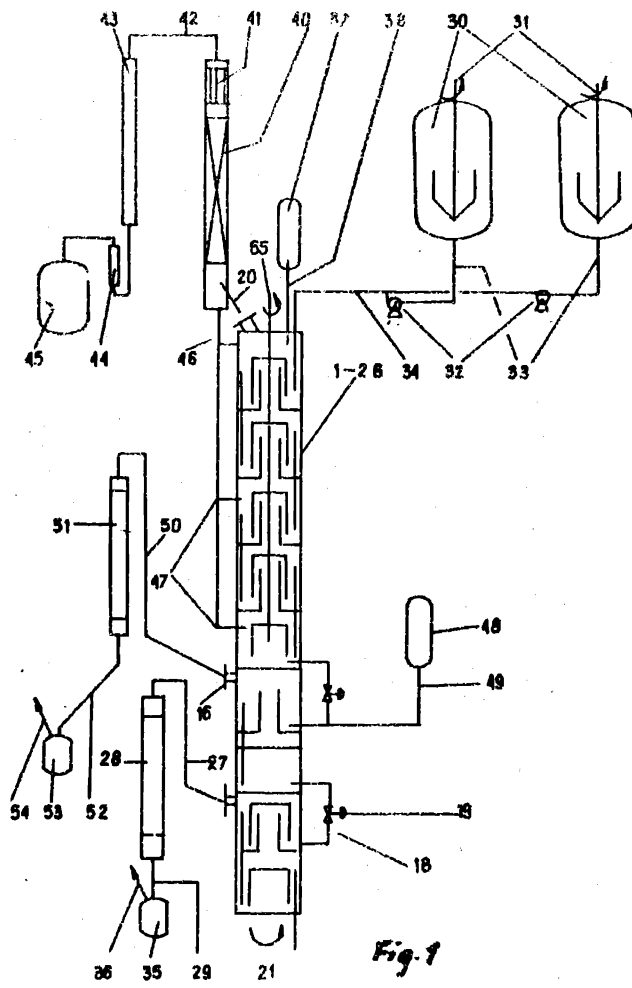


Fig. 1

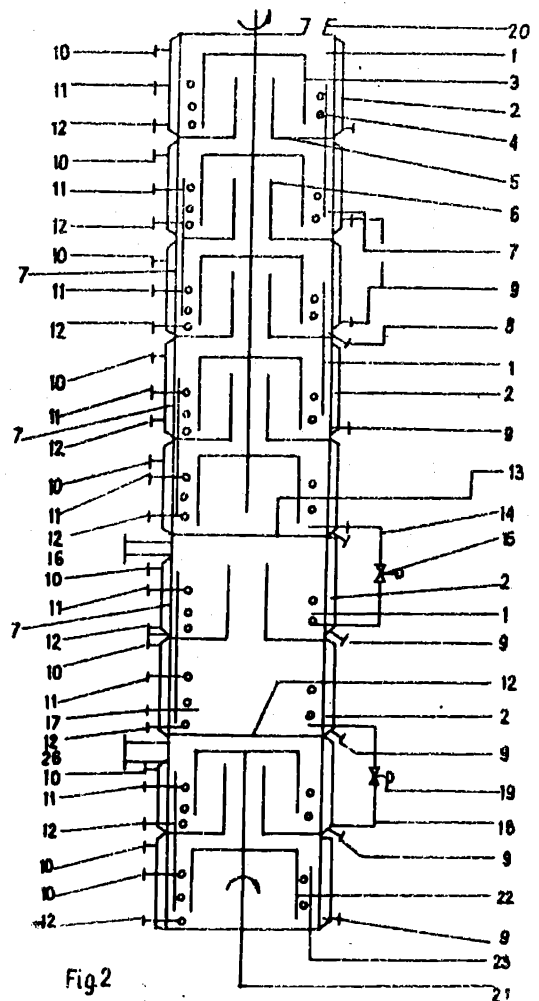


Fig. 2

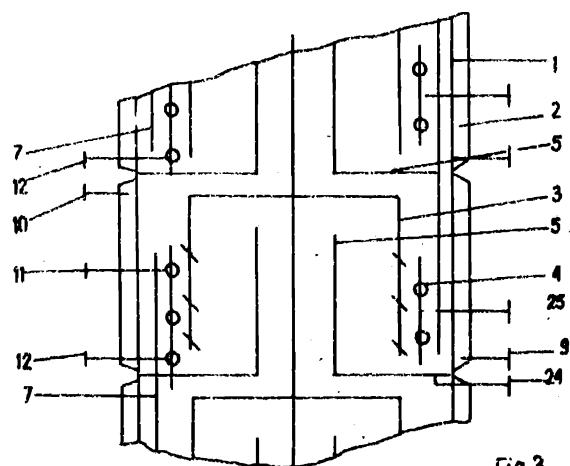


Fig. 3

