

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 327**

51 Int. Cl.:

C12Q 1/22 (2006.01)

G01N 33/569 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2006 E 06848971 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.10.2015 EP 1976999**

54 Título: **Proceso continuo para producir poli(trimetilen tereftalato)**

30 Prioridad:

21.12.2005 US 752479 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.01.2016

73 Titular/es:

**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 MARKET STREET
WILMINGTON, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

**ENG, JOHN HARVEY;
BLUM, EMILY A.;
GREEN, DANIEL ALBERT;
GIARDINO, CARL J.;
PARRISH, GENE;
TROTTER, ROBERT E. y
WILSON, GARY J.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 557 327 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso continuo para producir poli(trimetilen tereftalato)

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a un proceso continuo para la producción de poli(trimetilen tereftalato), en el que el subproducto 1,3-propanodiol gaseoso resultante del proceso se condensa en un condensador, y una parte del subproducto condensado se recicla de vuelta al proceso.

Antecedentes de la invención

10 El poli(trimetilen tereftalato) se produce por reacción de ácido tereftálico (TPA) o dimetil tereftalato (DMT) y un 1,3-propanodiol en exceso a temperaturas elevadas para obtener un producto de esterificación. Este producto de esterificación se somete a precondensación, y después el producto de precondensación se somete a policondensación para obtener poli(trimetilen tereftalato).

15 En el proceso del poli(trimetilen tereftalato), se retira el 1,3-propanodiol en exceso por volatilización desde las etapas de precondensación y policondensación. Se sabe que este subproducto volatilizado de 1,3-propanodiol contiene varios subproductos adicionales, por ejemplo, dímero cíclico de trimetilen tereftalato y oligómeros de poli(trimetilen tereftalato) así como algunos compuestos que contienen carbonilo. Además, si el material de partida para el proceso incluye dimetil tereftalato, pueden encontrarse pequeñas cantidades de este incluso en el subproducto 1,3-propanodiol. Es deseable reciclar el subproducto 1,3-propanodiol para mejorar la eficiencia y reducir los costes del proceso.

20 Sin embargo, la reciente experiencia en operación de procesos continuos para producir poli(trimetilen tereftalato), ha demostrado que los subproductos sólido en el subproducto líquido 1,3-propanodiol precipitan gradualmente en las tuberías, en las paredes de los intercambiadores de calor y en las boquillas de pulverización, etc. Los precipitados pueden producir incrustaciones, que a su vez dan como resultado menores caudales de recirculación de 1,3-propanodiol y una operación final pobre del condensador de pulverización. Esta acumulación de sólidos en el sistema de recirculación conduce a una vida operativa reducida, a un aumento de la frecuencia de mantenimiento y, en consecuencia, a mayores costes debido a un mayor tiempo muerto, costes de mantenimiento y menores rendimientos globales de producto.

25 Los documentos US6353062, US6538076, US2003-0220465A1 y US2005-0165178 A1 describen procesos continuos para preparar poli(trimetilen tereftalato) por polimerización de bis-3-hidroxipropil tereftalato. Los vapores de 1,3-propanodiol en exceso se retiran de la corriente de proceso y se condensan mediante un condensador de pulverización donde se enfrían pulverizándolos con 1,3-propanodiol condensado que se ha enfriado a menos de 60°C, y preferiblemente menos de 50°C. El 1,3-propanodiol condensado fluye a un depósito de condensados donde se combina con 1,3-propanodiol adicional. Una parte del líquido en el depósito de condensados se bombea a través de un enfriador (es decir, un intercambiador de calor) a la parte superior del condensador para su uso como el pulverizador de condensación. Ninguno de estos documentos describe el reciclado del 1,3-propanodiol en exceso.

35 Los documentos US6277947 y US6326456 describen procesos para producir poli(trimetilen tereftalato) por esterificación de ácido tereftálico con trimetilenglicol en presencia de un compuesto catalítico de titanio, seguido de precondensación y policondensación. La esterificación se efectúa en al menos dos etapas, donde en la primera etapa se usa una razón molar total de trimetilenglicol a ácido tereftálico de 1,15 a 2,5, un contenido de titanio de 0 a 40 ppm, una temperatura de 240 a 275°C, y una presión de 1 a 3,5 bar. En la al menos una etapa posterior, el contenido de titanio se ajusta para que sea mayor que en la etapa inicial en 35 a 110 ppm. Estas dos publicaciones describen el reciclado del 1,3-propanodiol en exceso en una mezcladora de pasta de ácido tereftálico/1,3-propanodiol que típicamente está no calentado. Sin embargo, la estequiometría expuesta en los ejemplos 6, 7 y 8 de ambos indica claramente que el 1,3-propanodiol reciclado no fue el resultado de un proceso continuo en estado estacionario. Además, el proceso produjo poli(trimetilen tereftalato) con color significativo, como se sugiere por el uso de compuestos de cobalto como agentes colorantes en los ejemplos 6 y 7.

40 Estos problemas en el reciclado de 1,3-propanodiol han dado como resultado informes (véase, por ejemplo, el documento US6657044) de que es necesario retirar los subproductos sólidos del subproducto 1,3-propanodiol recuperado para reciclarlo satisfactoriamente. El documento US6657044 muestra un proceso para la preparación de poli(trimetilen tereftalato) por esterificación de ácido tereftálico o dimetil tereftalato con 1,3-propanodiol, donde el 1,3-propanodiol en exceso se purifica antes de reciclarlo en el proceso. La corriente de 1,3-propanodiol se lleva a ebullición y el 1,3-propanodiol se separa de la fracción de subproducto de alto punto de ebullición que consiste en sólidos y semi-sólidos. Los sólidos y semi-sólidos se calientan en presencia de un catalizador metálico que digiere y convierte el subproducto sólido en ésteres de ácido tereftálico.

55 El documento US6245879 describe procedimientos para la purificación de una corriente de 1,3-propanodiol que contiene carbonilo para reutilizarlo en un proceso de poli(trimetilen tereftalato).

Los documentos US6703478 y EP-B1245606 describen un proceso para producir continuamente un poliéster

aromático que comprende un ácido dicarboxílico aromático como el componente de ácido dicarboxílico principal y al menos un glicol seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, 1,3-propanodiol y 1,4-butanodiol como el componente de glicol principal, mediante una reacción de esterificación o de intercambio de éster y una reacción de policondensación, en la que el destilado que contiene el glicol anterior de la reacción de policondensación se somete a al menos destilación instantánea para retirar las sustancias de bajo punto de ebullición antes de reciclarlas a la reacción de esterificación o intercambio de éster.

Sería muy ventajoso para el proceso de polimerización de poli(trimetilen tereftalato) continuo poder reducir sustancialmente la cantidad de incrustaciones debido a una precipitación de sólidos a partir del subproducto líquido 1,3-propanodiol, particularmente en la etapa de precondensación. Además, sería ventajoso poder reciclar el subproducto líquido 1,3-propanodiol en el proceso con un procesamiento mínimo, mientras que al mismo tiempo se obtiene un producto de poli(trimetilen tereftalato) de excelente calidad.

Sumario de la invención

Esta invención se refiere a un proceso continuo para la producción de poli(trimetilen tereftalato) que comprende las etapas de:

(a) producir continuamente oligómeros de poli(trimetilen tereftalato) que comprenden unidades de repetición 1,3-trimetileno y tereftalato y que tienen un grado de polimerización de aproximadamente 1,9 a aproximadamente 3,5 por (i) reacción de intercambio de éster de dimetil tereftalato con 1,3-propanodiol en exceso a una temperatura elevada o (ii) reacción de esterificación directa de ácido tereftálico con 1,3-propanodiol en exceso a una temperatura elevada;

(b) precondensar continuamente los oligómeros de poli(trimetilen tereftalato) para formar un prepolímero de poli(trimetilen tereftalato) que tiene una viscosidad intrínseca de al menos aproximadamente 0,23 dl/g y subproductos gaseosos que comprenden el subproducto 1,3-propanodiol volatilizado; y

(c) polimerizar continuamente el prepolímero de poli(trimetilen tereftalato) para formar un poli(trimetilen tereftalato) de mayor peso molecular que tiene una viscosidad intrínseca de al menos aproximadamente 0,55 dl/g y subproductos gaseosos adicionales que comprenden el subproducto 1,3-propanodiol volatilizado,

en donde:

(i) los subproductos gaseosos y los subproductos gaseosos adicionales se condensan en al menos dos condensadores de pulverización para formar al menos dos corrientes de subproducto 1,3-propanodiol condensado que después se recogen en al menos un depósito de condensados, y

(ii) dicho subproducto 1,3-propanodiol condensado entra en el al menos un depósito de condensados a una temperatura no mayor que aproximadamente 50°C; y

(iii) al menos una parte del subproducto 1,3-propanodiol condensado sin purificación se alimenta de vuelta a las reacciones de intercambio de éster o de esterificación directa en una o más localizaciones donde la temperatura es de aproximadamente 150°C o mayor.

En una realización preferida, la invención se refiere al uso de la reacción de intercambio de éster de dimetil tereftalato con 1,3-propanodiol. En otra, se refiere a la reacción de esterificación directa de ácido tereftálico con 1,3-propanodiol.

En una realización preferida, los subproductos gaseosos se condensan en al menos un condensador de pulverización para formar al menos una corriente de subproducto 1,3-propanodiol condensado que después se recoge en al menos un depósito de condensados, y además en el que el subproducto 1,3-propanodiol condensado sin purificación se alimenta de vuelta a la reacción de intercambio de éster o de esterificación directa en una o más localizaciones donde la temperatura es de aproximadamente 150°C o mayor.

En otra realización preferida, los subproductos gaseosos adicionales se condensan en al menos un condensador de pulverización para formar al menos una corriente de subproducto 1,3-propanodiol condensado que después se recoge en al menos un depósito de condensados, y además en el que el subproducto 1,3-propanodiol condensado sin purificación se alimenta de vuelta a la reacción de intercambio de éster o de esterificación directa en una o más localizaciones donde la temperatura es de aproximadamente 150°C o mayor.

Preferiblemente, los subproductos gaseosos se condensan en un condensador de pulverización para formar al menos una corriente de subproducto 1,3-propanodiol condensado, los subproductos gaseosos adicionales se condensan en un condensador de pulverización para formar al menos una corriente de subproducto 1,3-propanodiol condensado, y después el subproducto 1,3-propanodiol condensado se recoge en uno o más depósitos de condensados, y en el que el subproducto 1,3-propanodiol condensado se alimenta después sin purificación de vuelta a la reacción de intercambio de éster o de esterificación directa en una o más localizaciones donde la temperatura es de aproximadamente 150°C o mayor.

Preferiblemente, el subproducto 1,3-propanodiol condensado comprende 1,3-propanodiol y subproducto sólido que comprende una mezcla de dímero cíclico de trimetilen tereftalato y oligómeros de poli(trimetilen tereftalato).

Preferiblemente, el color Hunter b del poli(trimetilen tereftalato) de mayor peso molecular está por debajo de aproximadamente 11,5.

- 5 Preferiblemente, el poli(trimetilen tereftalato) de mayor peso molecular tiene una viscosidad intrínseca de al menos aproximadamente 0,91 dl/g, más preferiblemente al menos aproximadamente 0,96 dl/g.

Preferiblemente, una parte del subproducto 1,3-propanodiol condensado se enfría en al menos un intercambiador de calor y después se pulveriza en al menos uno de los condensadores de pulverización. Preferiblemente, (i) una parte del subproducto 1,3-propanodiol condensado se transfiere (por ejemplo, se bombea) del depósito de condensados a al menos un intercambiador de calor en el que se enfría, y después se pulveriza en al menos uno de los condensadores de pulverización para condensar el subproducto 1,3-propanodiol, y (ii) al menos 75% en peso del subproducto 1,3-propanodiol condensado sin purificación se alimenta de vuelta a la reacción de intercambio de éster o de esterificación directa en una o más localizaciones donde la temperatura es de aproximadamente 150°C o mayor. Preferiblemente, el subproducto condensado 1,3-propanodiol que entra en el al menos un depósito de condensados está a aproximadamente 45°C o menos. Preferiblemente, el subproducto 1,3-propanodiol condensado que entra en el al menos un depósito de condensados está a al menos aproximadamente 30°C, más preferiblemente a al menos aproximadamente 35°C. La extensión de las incrustaciones debido a la precipitación de subproducto sólido en las tuberías, las paredes del intercambiador de calor y las boquillas de pulverización en contacto con el subproducto 1,3-propanodiol condensado es menor que la que ocurre con el mismo proceso excepto en el que la temperatura del subproducto 1,3-propanodiol condensado que entra en el depósito de condensados es de 55°C.

En una realización preferida, la reacción de intercambio de éster o de esterificación directa se realiza en una o más vasijas de reacción y la al menos una parte del subproducto 1,3-propanodiol condensado sin purificación se alimenta directamente de vuelta a al menos una de la una o más vasijas de reacción.

En otra realización preferida, (i) la reacción de intercambio de éster o de esterificación directa se realiza en una o más vasijas de reacción, (ii) el metanol producto o agua y el 1,3-propanodiol restante se retiran de la una o más vasijas de reacción en fase vapor, (iii) la fase vapor se separa usando una columna en (A) agua o fase metanol y (B) una fase de 1,3-propanodiol recuperado que se condensa en la base de la columna o una vasija de recepción separada y después se devuelve a la una o más vasijas de reacción, (iv) y el subproducto 1,3-propanodiol condensado sin purificación se alimenta a la columna, una vasija de recepción en la base de la columna, o la(s) tubería(s) que alimentan el subproducto 1,3-propanodiol condensado recuperado de la columna en el recipiente de reacción en un punto donde la temperatura es de aproximadamente 150°C o mayor, preferiblemente en (I) la fase vapor o (II) la fase de 1,3-propanodiol recuperado.

Preferiblemente, los subproductos gaseosos se condensan en al menos un condensador de pulverización para formar el subproducto 1,3-propanodiol condensado que comprende 1,3-propanodiol y subproductos sólidos que comprenden dímero cíclico de trimetilen tereftalato y, opcionalmente, poli(trimetilen tereftalato), que después se recoge en al menos un depósito de condensados y en el que una parte del subproducto 1,3-propanodiol condensado se enfría en al menos un intercambiador de calor y después se pulveriza en el al menos un condensador de pulverización, y además en el que la cantidad total de dímero cíclico de trimetilen tereftalato y poli(trimetilen tereftalato) en el subproducto 1,3-propanodiol condensado se eleva en al menos aproximadamente un 0,2% en peso basado en el peso de subproducto 1,3-propanodiol condensado.

Por lo tanto, la invención proporciona un proceso continuo de polimerización de poli(trimetilen tereftalato) en el que es posible reciclar el subproducto líquido 1,3-propanodiol en el proceso sin purificación de la corriente de reciclado, mientras que al mismo tiempo se obtiene poli(trimetilen tereftalato) de excelente calidad. De acuerdo con las realizaciones preferidas, esto puede hacerse mientras se reduce sustancialmente la cantidad de incrustaciones debidas a precipitación de sólidos del subproducto líquido 1,3-propanodiol.

Breve descripción del dibujo

La Figura 1 es una representación esquemática de un aparato usado para evaluar la extensión de la precipitación de subproductos sólidos durante el proceso de la invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

50 Todas las publicaciones, solicitudes de patente, patentes, y otras referencias mencionadas en la presente memoria se incorporan por referencia en su totalidad. A menos que se defina de otra manera, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que el entendido habitualmente por un experto en la materia a la que pertenece esta invención. En caso de conflicto, prevalecerá la presente memoria descriptiva, incluyendo las definiciones.

55 Excepto donde se indique expresamente, las marcas comerciales se muestran en letras mayúsculas.

Aunque en la práctica o ensayo de la presente invención pueden usarse métodos y materiales similares o equivalentes a aquellos descritos en la presente memoria, en la presente memoria se describen métodos y materiales adecuados.

A menos que se indique de otra manera, todos los porcentajes, partes, razones, etc., son en peso.

5 Cuando se da una cantidad, concentración, u otro valor o parámetro como un intervalo, intervalo preferido o una lista de valores preferibles superiores y valores preferibles inferiores, debiendo entenderse que esto describe específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite superior del intervalo o valor preferido y cualquier límite inferior del intervalo o valor preferido, independientemente de si los intervalos se describen por separado. Cuando se cita un intervalo de valores numéricos en la presente memoria, a menos que se
10 indique otra cosa, el intervalo pretende incluir los puntos finales del mismo, y todos los números enteros y fracciones dentro del intervalo. No se pretende que el alcance de la invención esté limitado a los valores específicos citados cuando se define un intervalo.

15 Como se usa en la presente memoria, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene" o cualquier otra variación de los mismos, pretenden cubrir una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un proceso, método, artículo, o aparato que comprende una lista de elementos no está limitado necesariamente solo a aquellos elementos si no que puede incluir otros elementos no enumerados expresamente o de forma inherente a tal proceso, método, artículo, o aparato. Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a una o inclusiva y no una o exclusiva. Por ejemplo, una condición A o B se satisface por uno cualquiera de los
20 siguientes: A es cierto (o está presente) y B es falso (o no está presente), A es falso (o no está presente) y B es cierto (o está presente), y ambos A y B son ciertos (o están presentes).

El uso de "un" o "una" se emplea para describir elementos y componentes de la invención. Esto se hace simplemente por conveniencia y para dar un sentido general a la invención. Esta descripción debería leerse como que incluye uno o al menos uno y el singular también incluye el plural a menos que sea obvio que significa otra cosa.

25 Los materiales, métodos, y ejemplos en la presente memoria son solo ilustrativos y, excepto donde se indica específicamente, no se pretende que sean limitativos.

El proceso de la presente invención es un proceso continuo mejorado para la producción de poli(trimetilen tereftalato). El proceso comprende las etapas: (a) producir continuamente oligómeros de poli(trimetilen tereftalato) que comprenden unidades de repetición 1,3-trimetileno y tereftalato y que tienen un grado de polimerización de aproximadamente 1,9 a aproximadamente 3,5; (b) precondensar continuamente los oligómeros para formar un prepolímero de poli(trimetilen tereftalato); (c) policondensar continuamente el prepolímero de poli(trimetilen tereftalato) para formar un poli(trimetilen tereftalato) de mayor peso molecular que tiene una viscosidad intrínseca de al menos aproximadamente 0,55 dl/g.
30

El material de alimentación para la precondensación puede producirse ya sea por intercambio de éster del dimetil tereftalato y 1,3-propanodiol o por esterificación directa a partir de ácido tereftálico y 1,3-propanodiol. Ambos procesos producen bis-3-hidroxipropil tereftalato (denominado "monómero") y poliésteres de bajo peso molecular de 1,3-propanodiol y ácido tereftálico que tienen un grado medio de polimerización de 1,9 a aproximadamente 3,5 (denominados "oligómeros de poli(trimetilen tereftalato)").
35

Se describe un proceso preferido para la esterificación directa de ácido tereftálico y 1,3-propanodiol en el documento US6887953. En general, la esterificación directa o el intercambio de éster se realiza a temperaturas de aproximadamente 235°C a aproximadamente 255°C.
40

Se conocen otros procesos para esterificación directa e intercambio de éster, por ejemplo como se describe en los documentos US6277947, US6326456 y US6353062. La esterificación directa o el intercambio de éster pueden realizarse en una o más etapas (o vasijas), tal como usando una vasija o múltiples vasijas (por ejemplo, dos o tres) en serie. En un proceso de esterificación de dos etapas, puede añadirse el subproducto 1,3-propanodiol en una o ambas etapas, aunque preferiblemente se añade en la primera etapa.
45

El material de alimentación para la esterificación o intercambio de éster puede contener de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,2% en moles, basado en el número total de moles de 1,3-propanodiol y diácido o diéster (por ejemplo, ácido tereftálico o dimetil tereftalato), del reactivo polifuncional que contiene tres o más grupos de tipo ácido carboxílico o grupos hidroxilo, tal como se describe en el documento US2006-013573A1. Las unidades de repetición polifuncionales pueden estar presentes en las mismas o diferentes cantidades, y pueden ser iguales o diferentes, en cada componente.
50

Si está presente, el reactivo polifuncional se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en ácido policarboxílico que tiene al menos tres grupos carboxilo y polioles que tiene al menos tres grupos hidroxilo, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el reactivo polifuncional es ácido policarboxílico que tiene de 3 a 4 grupos carboxilo, más preferiblemente que tiene 3 grupos carboxilo. Preferiblemente, el reactivo polifuncional es un poliol que tiene 3-4 grupos hidroxilo, más preferiblemente que tiene 3 grupos hidroxilo. En una realización, el reactivo polifuncional comprende ácido policarboxílico seleccionado del grupo que consiste en ácido trimésico, ácido
55

piromelítico, dianhídrido piromelítico, anhídrido del ácido benzofenona tetracarboxílico, anhídrido del ácido trimelítico, anhídrido del ácido bencenotetracarboxílico, ácido hemimelítico, ácido trimelítico, ácido 1,1,2,2-etanotetracarboxílico, ácido 1,2,2-etanotricarboxílico, ácido 1,3,5-pentanotricarboxílico, ácido 1,2,3,4-ciclopentanocarboxílico, y mezclas de los mismos. En otra realización, el reactivo polifuncional comprende un poliol seleccionado del grupo que consiste en glicerina, pentaeritritol, 2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, trimetilolpropano, y mezclas de los mismos. Más preferiblemente el reactivo polifuncional comprende ácido trimésico.

Pueden incorporarse también comonomeros trifuncionales, por ejemplo ácido trimelítico, para control de viscosidad.

Aunque la mezcla monómero/oligómero descrita anteriormente se produzca por esterificación directa a partir de ácido tereftálico o por intercambio de éster a partir de dimetil tereftalato, se añade un catalizador antes de la reacción de esterificación o transesterificación. Los catalizadores útiles en el proceso de intercambio de éster incluyen compuestos orgánicos e inorgánicos de titanio, lantano y cinc. Se prefieren los catalizadores de titanio, tales como titanato de tetraisopropilo y titanato de tetra n-butilo y se añaden al propanodiol preferiblemente en una cantidad suficiente para producir de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 ppm, más preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 ppm de titanio en peso basado en el peso del polímero acabado. Estos niveles producen niveles relativamente bajos de dimetil tereftalato no reaccionado en la reacción de intercambio de éster (menor del 5% en peso basado en el peso total de la corriente de salida del intercambio de éster) y dan velocidades de reacción razonables en las etapas de precondensación y policondensación.

Los catalizadores útiles en el proceso de esterificación directa incluyen compuestos de organo-titanio y organo-estaño, que se añaden al 1,3-propanodiol en una cantidad suficiente para producir al menos aproximadamente 20 ppm de titanio o al menos aproximadamente 50 ppm de estaño, respectivamente, en peso basado en el polímero acabado.

Puede añadirse catalizador adicional a la mezcla monómero/oligómero después de la reacción de intercambio de éster o de esterificación directa y antes de la precondensación.

Aunque la mezcla monómero/oligómero se produzca por esterificación directa a partir de ácido tereftálico o intercambio de éster a partir de dimetil tereftalato, el grado de polimerización es preferiblemente de aproximadamente 1,9 a aproximadamente 3,5.

En una realización preferida de la invención, la mezcla monómero/oligómero se bombea desde la etapa de reacción de intercambio de éster o de esterificación directa a una etapa de precondensación por medio de una línea de alimentación de temperatura controlada equipada con bombas. En las líneas de alimentación, la mezcla monómero/oligómero se mantiene a una temperatura de aproximadamente 215°C a aproximadamente 250°C.

La precondensación puede realizarse usando una o más etapas (o vasijas), tal como usando una vasija o múltiples vasijas (por ejemplo, dos o tres) en serie. Los ejemplos de procesos adecuados que pueden modificarse para llevar a cabo esta invención se describen en los documentos US6277947, US6326456, US6353062, US6538076, US2003-0220465A1 y US2005-0165178A1.

El subproducto 1,3-propanodiol volatilizado y cualquier otro subproducto volátil a partir de la precondensación se retiran a través de una línea de vapor conectada a una fuente de vacío como una corriente de subproductos gaseosos, y después se condensan.

Los vapores del subproducto 1,3-propanodiol de la precondensación típicamente contienen otros subproductos de reacción tales como acroleína y alcohol alílico. Es deseable que se minimice la producción de subproductos tales como acroleína y alcohol alílico porque ambos de estos compuestos son muy tóxicos y provocan irritación de los ojos y las membranas mucosas.

La viscosidad intrínseca es un indicador del peso molecular. La viscosidad intrínseca, a menudo denominada "VI", como se analiza en la presente memoria, se determina en un disolvente que consiste en 50% en peso de ácido trifluoroacético, 50% en peso de diclorometano ("TFA/CH₂Cl₂") empleando un viscosímetro VISCOTEK de flujo forzado modelo Y-900 para medir la VI del polímero disuelto a una concentración del 0,4% (peso/vol) en 50/50% en peso TFA/CH₂Cl₂ a 19°C. El prepolímero de poli(trimetileno tereftalato) a partir de la prepolimerización preferiblemente tiene una viscosidad intrínseca de al menos aproximadamente 0,23 dl/g y preferiblemente hasta aproximadamente 0,35 dl/g, más preferiblemente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,30 dl/g.

El producto de prepolímero se alimenta a una etapa final de polimerización o policondensación. El fin principal de la policondensación es aumentar la longitud de la cadena molecular o la viscosidad del polímero. Esto se consigue usando calor, agitación, vacío y catalizador. Es deseable maximizar el peso molecular del polímero acabado, de manera que puede evitarse el procesamiento adicional, por ejemplo, la polimerización en estado sólido, antes de la hilatura de la fibra u otra operación de formación.

La policondensación puede realizarse usando una o más etapas (o vasijas), tal como usando una vasija o múltiples vasijas (por ejemplo, dos o tres) en serie. Los ejemplos de procesos adecuados que pueden modificarse para llevar a cabo esta invención se describen en los documentos US6277947, US6326456, US6353062, US6538076, US2003-

0220465A1 y US2005-0165178A1. La temperatura de los reactivos líquidos en la etapa de policondensación se mantiene preferiblemente de aproximadamente 245°C a aproximadamente 265°C, más preferiblemente de aproximadamente 255°C a aproximadamente 265°C. La presión se mantiene de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,0 mm de Hg (de 66 a 399 Pa). La viscosidad del polímero acabado puede controlarse ajustando la presión de la policondensación u otras variables. El tiempo de residencia o tiempo muerto en la etapa de policondensación típicamente es de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 horas. La viscosidad intrínseca del poli(trimetileno tereftalato) de mayor peso molecular después de la policondensación es al menos aproximadamente 0,55, preferiblemente al menos aproximadamente 0,85, más preferiblemente al menos aproximadamente 0,91, más preferiblemente al menos aproximadamente 0,96, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 1,0 dl/g. La viscosidad intrínseca puede ser tan alta como aproximadamente 1,2 o más dl/g, y típicamente es hasta aproximadamente 1,15 o aproximadamente 1,05 dl/g, dependiendo del uso final deseado.

El 1,3-propanodiol y otros subproductos gaseosos se producen durante la policondensación como una corriente de subproductos gaseosos y después se condensan. Un método para condensar los vapores de 1,3-propanodiol es por medio de un condensador de pulverización similar al descrito anteriormente para condensar los vapores de 1,3-propanodiol a partir de la precondensación. La corriente de subproducto 1,3-propanodiol condensado producido durante la policondensación se recoge en un depósito de condensados.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, al menos una parte de las corrientes de subproducto condensado propanodiol en los depósitos de condensados, preferiblemente al menos aproximadamente 75% en peso del subproducto 1,3-propanodiol (y hasta 100% en peso), puede alimentarse de vuelta a las reacciones de intercambio de éster o de esterificación directa sin purificación en una locación donde la temperatura es mayor que aproximadamente 150°C. Mediante la frase "sin purificación" quiere decirse que no hay tratamiento químico o separación física, por ejemplo, destilación o retirada de sólidos o volátiles, llevados a cabo en el subproducto condensado propanodiol.

Mediante la frase "alimentar de vuelta a las reacciones de intercambio de éster o de esterificación directa" quiere decirse que el subproducto 1,3-propanodiol condensado (a) se alimenta directamente a la vasija de reacción, (b) se alimenta a la fase vapor que viene del esterificador (es decir, a la columna usada para separar el agua o el metanol del 1,3-propanodiol o la base de la columna), o (c) se alimenta a cualquier línea o pequeña vasija receptora que conecta la columna y una vasija de reacción usada para la esterificación o intercambio de éster, tal como una línea que alimenta el material que sale de la columna a una vasija de reacción. Se excluye específicamente la alimentación del subproducto 1,3-propanodiol condensado a los materiales de partida (por ejemplo, 1,3-propanodiol reciente) o la pasta de materiales de partida que entra en el primer reactor.

Por lo tanto, de acuerdo con esta realización de la invención los subproductos gaseosos y los subproductos gaseosos adicionales se condensan en al menos dos condensadores de pulverización, al menos uno para la etapa de precondensación y al menos uno para la etapa de policondensación, para formar al menos dos corrientes de subproducto 1,3-propanodiol condensado que después se recogen en al menos un depósito de condensados. Preferiblemente, se usa al menos un depósito de condensados para la etapa de precondensación y se usa al menos un depósito de condensados para la etapa de policondensación. Sin embargo, las corrientes de subproducto 1,3-propanodiol condensado de la etapa de precondensación y subproducto 1,3-propanodiol condensado de la etapa de policondensación pueden combinarse después de la condensación y se recogen en un único depósito de condensados. Al menos una parte del subproducto 1,3-propanodiol condensado de la etapa de precondensación se alimenta de vuelta a las reacciones de intercambio de éster o de esterificación directa. Al menos una parte del subproducto 1,3-propanodiol condensado de la etapa de policondensación puede alimentarse también de vuelta a las reacciones de intercambio de éster o de esterificación directa, directamente o después de la combinación con el subproducto 1,3-propanodiol condensado de la etapa de precondensación.

El polímero acabado puede granularse o alimentarse directamente a una operación de formación, tal como hilado de fibra, formación de película o una operación de moldeo. Las fibras preparadas a partir del poli(trimetileno tereftalato) producido por el proceso de la invención tienen propiedades que les hacen útiles en diversas aplicaciones textiles, incluyendo la fabricación de alfombras o prendas de vestir.

Pueden usarse también diversos aditivos en el proceso de la invención. Estos pueden incluir inhibidores del color, tales como ácido fosfórico, deslustrantes, tales como dióxido de titanio, modificadores de la capacidad de tinción, pigmentos y blanqueantes. Si se usan catalizadores de intercambio de éster y de polimerización diferentes, puede añadirse ácido fosfórico u otros inhibidores del color para minimizar o prevenir la propiedad de formación del color del catalizador de intercambio de éster. Una ventaja del proceso de esta invención es que generalmente no es necesario usar inhibidores del color o estabilizadores, tales como ácido fosfórico, organofosfitos, fenoles, aminas, y blanqueantes, tales como aquellos usados para reducir acroleína y alcohol alílico o para mejorar el color del polímero.

Como se señala en los documentos US6657044 y US6245879, las corrientes de subproducto 1,3-propanodiol condensado generalmente contienen pequeñas cantidades de compuestos de carbonilo tales como acroleína así como pequeñas cantidades de subproductos sólidos y semisólidos, descritos colectivamente en lo sucesivo en la presente memoria como "subproductos sólidos". Los subproductos sólidos se han caracterizado por que

comprenden un dímero cíclico de trimetilen tereftalato y oligómeros de poli(trimetilen tereftalato). Además, si el material de partida para el proceso incluye dimetil tereftalato, pueden encontrarse incluso pequeñas cantidades de dimetil tereftalato en el 1,3-propanodiol recuperado.

5 Los documentos US6657044 y US6245879 indican además que para obtener poli(trimetilen tereftalato) de alta calidad cuando se recicla el subproducto 1,3-propanodiol condensado, es necesario purificar el subproducto 1,3-propanodiol condensado para retirar los compuestos de carbonilo y subproductos sólidos. Sin embargo, se ha encontrado ahora que la realización preferida del proceso de la invención permite que el subproducto 1,3-propanodiol condensado se recicle en las reacciones de esterificación o intercambio de éster sin purificación y aún producir poli(trimetilen tereftalato) con calidad adecuada para su uso en las aplicaciones de uso final convencionales
10 tales como aplicaciones de fibras, películas y moldeo. De hecho, se ha encontrado que tanto la viscosidad como las características de color del producto poli(trimetilen tereftalato) preparado usando 1,3-propanodiol reciclado a partir del proceso de la invención sin purificación, son esencialmente iguales que las del preparado de la misma manera pero sin reciclar el 1,3-propanodiol.

15 Se ha encontrado que durante la operación a largo plazo de un proceso continuo para la preparación de poli(trimetilen tereftalato) mediante los procesos descritos en los documentos US6538076 y US6353062, puede ocurrir algo de precipitación de los subproductos sólidos. A medida que estos precipitados se acumulan con el tiempo sobre las tuberías, las paredes del intercambiador de calor y las boquillas de pulverización, etc. en contacto con el subproducto 1,3-propanodiol condensado, pueden provocar incrustaciones, que dan como resultado menores caudales y una operación final errónea del condensador de pulverización con una pérdida de vacío posterior. Este
20 problema es más notable en la etapa de precondensación del proceso. El resultado aumenta el tiempo muerto debido a la necesidad parar para retirar los sólidos precipitados.

El proceso de la invención proporciona un método para minimizar o eliminar la precipitación prejudicial de subproductos sólidos (que pueden usarse individual o conjuntamente). Se ha encontrado que, a pesar de la mayor solubilidad general de los sólidos a mayores temperaturas, la precipitación y las incrustaciones en este proceso se
25 minimizan si el subproducto 1,3-propanodiol condensado se recoge en un depósito de condensados y se enfría en un intercambiador de calor en condiciones tales que la temperatura del subproducto condensado 1,3-propanodiol que entra en el depósito de condensados no es mayor que aproximadamente 50°C, preferiblemente 35-45°C. Esto se ha confirmado en las operaciones donde se ha mostrado que puede prolongarse la vida útil durante varios meses debido a las menores tasas de incrustaciones cuando se utiliza esta mejora del proceso.

30 Se ha encontrado también que las incrustaciones aguas abajo del intercambiador de calor se minimizan si se eleva el nivel de subproductos sólidos, específicamente la cantidad de dímero cíclico de trimetilen tereftalato y poli(trimetilen tereftalato), en el subproducto 1,3-propanodiol condensado, y se mantiene a un nivel preferiblemente de 1 a aproximadamente 10% en peso, basado en el peso de subproducto 1,3-propanodiol condensado. La cantidad específica de dímero cíclico de trimetilen tereftalato y poli(trimetilen tereftalato) que debería usarse variará
35 dependiendo de los materiales de partida y las condiciones del proceso. Por ejemplo, la presencia de dimetil tereftalato ("DMT") aumenta las incrustaciones y parecen ser necesarios mayores niveles de dímero cíclico de trimetilen tereftalato y poli(trimetilen tereftalato) cuando se usa DMT. El DMT preferiblemente está presente en el subproducto 1,3-propanodiol condensado de la etapa de precondensación (y también preferiblemente en la etapa de policondensación) a niveles de aproximadamente 0,3% en peso o menos, más preferiblemente de aproximadamente
40 0,2% en peso o menos, y más preferiblemente de aproximadamente 0,1% en peso o menos, siendo 0% lo más preferido (por ejemplo, cuando se usa ácido tereftálico). Típicamente, la cantidad total preferida de dímero cíclico de trimetilen tereftalato y poli(trimetilen tereftalato) en el subproducto 1,3-propanodiol condensado se eleva al menos aproximadamente de 0,2 a aproximadamente 7% en peso, basado en el peso de subproducto condensado 1,3-propanodiol. En algunas circunstancias, pueden preferirse al menos aproximadamente 0,3, al menos
45 aproximadamente 0,5, y cantidades incluso mayores tales como al menos aproximadamente 0,7, o al menos aproximadamente 1% en peso. Además, puede preferirse elevarlas menos, tal como aproximadamente 6% en peso o menos, aproximadamente 5% en peso o menos, aproximadamente 3% en peso o menos, aproximadamente 2% en peso o menos, y 1,5% en peso o menos.

50 En una manera de realización práctica de este método, preferiblemente el subproducto 1,3-propanodiol condensado que contiene alto contenido de sólidos del depósito de condensados de la policondensación (que generalmente contiene el mayor nivel de sólidos) puede transferirse de vuelta al depósito(s) de condensados(s) de precondensación (consecutivamente desde el último depósito de condensados de la precondensación al primer depósito de condensados de la precondensación) para elevar los niveles de sólidos en los depósitos de condensados de la precondensación. En este sentido, debe observarse que se produce de aproximadamente 10 a
55 aproximadamente 30 veces tanto subproducto 1,3-propanodiol gaseoso durante la precondensación como durante la policondensación, de manera que pueden añadirse cantidades proporcionalmente pequeñas de subproducto 1,3-propanodiol condensado de la etapa de policondensación al subproducto 1,3-propanodiol condensado de la etapa de precondensación. Esto puede hacerse por adición directa durante el proceso o almacenando parte o todo el subproducto 1,3-propanodiol condensado de la policondensación y, opcionalmente, tratándolo antes de su uso. Un segundo enfoque, preferiblemente implica filtrar y extraer una parte del 1,3-propanodiol fuera de la mezcla de recirculación de subproducto 1,3-propanodiol condensado y dímero cíclico de trimetilen tereftalato para elevar el contenido de sólidos del 1,3-propanodiol de recirculación resultante. En una tercera manera, se añaden
60

poli(trimetilen tereftalato) y/o dímero cíclico de trimetilen tereftalato finamente molido al subproducto 1,3-propanodiol condensado de recirculación.

Ejemplos

5 Los siguientes ejemplos se presentan con el fin de ilustrar la invención y no pretenden ser limitativos. Todas las partes, porcentajes, etc., son en peso a menos que se indique otra cosa.

La medición de los colores L, a, y b del polímero se realizó usando un HUNTER-LAB LABSCAN XE con un sistema DP-9000. El DP-9000 realiza la integración de los valores de reflectancia sobre el espectro visible para llevar a los valores X, Y y Z del triestímulo CIE como se esboza en la publicación CIE 15,2 y el método ASTM E308. Los valores X, Y y Z del triestímulo se usan para calcular los valores L, a, y b de Hunter.

10 Ejemplo 1

Este ejemplo demuestra la preparación de poli(trimetilen tereftalato) de alta calidad en un proceso continuo donde el subproducto 1,3-propanodiol condensado y otros subproductos se reciclan de vuelta a la reacción de esterificación sin purificación.

15 Un esterificador de auto-circulación, diseñado como se describe en el documento US3927982, se hizo funcionar a aproximadamente 245°C y una presión de proceso de entre 4 y 5 psig (129 a 136 kPa). Se cargó continuamente 1,3-propanodiol nuevo en un tanque de alimentación con una capacidad de 500 lb (227 kg) desde el que se alimentó para preparar una pasta. Se inyectó continuamente una pasta que contiene 1,3-propanodiol fresco y ácido tereftálico a una razón molar de aproximadamente 1,5 (35,5 kg/h de ácido tereftálico y 24,4 kg/h de 1,3-propanodiol), y catalizador TYZOR® TPT a un nivel de 33 ppm de Ti (respecto al polímero final) en el esterificador a una velocidad de producción de polímero de 44,1 kg/h (97 lb/h). Se extrajeron continuamente agua y vapores de 1,3-propanodiol en una columna de destilación donde el agua y otros subproductos se separaron del 1,3-propanodiol. El 1,3-propanodiol que se condensa a partir de la columna de destilación se recogió en un receptor del condensado del esterificador calentado que se mantuvo a una temperatura de 165°C o mayor. El 1,3-propanodiol en el receptor se devolvió de vuelta al esterificador para mantener un grado de polimerización de oligómero de aproximadamente 3,0 como se describe en el documento US6887953. Cualquier 1,3-propanodiol en exceso en el receptor, por encima del necesario para mantener un grado de aproximadamente 3,0, se recicló de vuelta al tanque de alimentación de 1,3-propanodiol donde se mezcló con 1,3-propanodiol nuevo y después se alimentó para preparar una pasta. El oligómero del esterificador se extrajo continuamente y se inyectaron 33 ppm de Ti adicionales (respecto al polímero final y en forma de catalizador TYZOR® TPT) y 34,5 ml/min de TiO₂ al 20% en peso en 1,3-propanodiol en el oligómero antes de que este se hiciera pasar a través de dos vasijas de precondensación (en serie) y una vasija de policondensación. El procesamiento del oligómero se consiguió por el método descrito en el documento US6538076 para producir poli(trimetilen tereftalato) con viscosidades intrínsecas (IV) entre 0,90 y 0,94 dl/g.

35 El 1,3-propanodiol (aproximadamente 8,1 kg/h) y otros subproductos se vaporizaron continuamente y se retiraron de las vasijas de precondensación y policondensación. Los vapores de las dos vasijas de precondensación se condensaron en condensadores de pulverización y se recogieron en un depósito de condensados de precondensación. El vapor de la vasija de policondensación se condensó y se recogió en un depósito de condensados de policondensación adyacente. El líquido, comprendido principalmente por 1,3-propanodiol, rebosó del depósito de condensados de precondensación al depósito de condensados de policondensación. Los sólidos (dímero cíclico y poli(trimetilen tereftalato)) en el depósito de condensados de policondensación se midieron a niveles entre 0,80 y 2,0% en peso.

40 Después de establecer una producción estable de polímero, el 1,3-propanodiol del depósito de condensados de policondensación se recicló a una velocidad de 100 ml/min (aproximadamente 6,3 kg/h) en el receptor del condensado del esterificador calentado, que correspondía a una velocidad de reciclado de aproximadamente 77,5%. Este modo de reciclado se mantuvo durante más de 6 días. El líquido en el receptor del condensado del esterificador calentado permaneció transparente durante la demostración, indicando que podía disolverse cualquier sólido en el subproducto condensado 1,3-propanodiol.

50 Usando solo 1,3-propanodiol fresco para preparar la pasta, se midió que los colores L y b del polímero eran aproximadamente 83,2 y 6,5, respectivamente. Después de comenzar el reciclado, los colores L y b del polímero cambiaron solo ligeramente a 82,1 y 7,1, respectivamente. El reciclado directo del 1,3-propanodiol de los depósitos de condensados de precondensación y cebador, de esta manera, proporcionó un método eficaz para reciclar 1,3-propanodiol para preparar polímero de alta calidad sin purificación del 1,3-propanodiol reciclado ni manipulación y aditivos adicionales, como se recomienda en la bibliografía.

Procedimientos para los Ejemplos 2-9 y Ejemplos 1 y 2 Comparativos

55 Los Ejemplos 2-9 y Ejemplos 1 y 2 Comparativos están relacionados con la determinación de la cantidad de precipitación de subproductos de polimerización, principalmente dímero cíclico de trimetilen tereftalato en 1,3-propanodiol en recirculación. Se describe a continuación el aparato usado para estos ejemplos.

El aparato era un baño de circulación de temperatura controlada como se ilustra en la Figura 1. Para los Ejemplos 2 y 3 y el Ejemplo 1 Comparativo, el baño 1 contenía aproximadamente 3,5 litros de 1,3-propanodiol mezclado con 1% en peso de dímero cíclico de trimetilen tereftalato. La salida del baño de circulación se fijó a un tubo 2 de vidrio recto de 6,35 mm (0,25 pulgadas) de diámetro interno de un intercambiador de calor enfriado con agua. El agua fría de un segundo baño 6 de circulación se hizo pasar a través de la camisa 3 a lo largo del exterior del tubo de vidrio. La mezcla calentada de 1,3-propanodiol y dímero cíclico de trimetilen tereftalato se hizo circular a través del tubo 2 de vidrio interno a un caudal inicial de aproximadamente 550 cc/min. Se montaron los termopares 4 y 5 en la entrada y salida respectivamente del tubo de vidrio. Después de 24 horas de operación continua, se retiró el tubo de vidrio interno y se enjuagó con agua. Después del enjuagado, una capa de precipitado blanco quedó adherida al interior del tubo de vidrio interno.

Durante la operación, se supervisaron las temperaturas de entrada y salida de la mezcla 1,3-propanodiol/dímero cíclico de trimetilen tereftalato. A medida que ocurrían precipitación e incrustaciones en el punto de restricción de flujo, una disminución gradual en el flujo dio como resultado un mayor enfriamiento o una menor temperatura de salida. En consecuencia, la diferencia en la temperatura de salida entre el comienzo y el final del ensayo se tomó como una medida de la cantidad de precipitación.

Para los Ejemplos 4-9 y el Ejemplo 2 Comparativo, la salida del baño de circulación se fijó a un tubo 2 de vidrio de 31,75 cm (12,5 pulgadas) de longitud por 3,97 mm (5/32 pulgadas) de diámetro interno que se insertó dentro de un tubo 3 de vidrio de 23,83 cm (9,38 pulgadas) de longitud por 2,54 cm (1 pulgada) de diámetro interno. La mezcla calentada de 1,3-propanodiol y dímero cíclico de trimetilen tereftalato se hizo circular a través del tubo 2 de vidrio interno a aproximadamente 340 cc/min, y se hizo pasar agua de enfriamiento a partir de un segundo baño 6 de circulación a través del tubo 3 de vidrio externo.

Ejemplos 2 y 3 y Ejemplo 1 Comparativo

En el Ejemplo 1 Comparativo, la mezcla de 1,3-propanodiol y dímero cíclico de trimetilen tereftalato se hizo circular a través de un tubo 2 de vidrio de 6,35 mm (0,25 pulgadas) de diámetro interno a una temperatura de la entrada de 55,2°C, y en los Ejemplos 2 y 3 a 45,3°C y 39,7°C respectivamente. Los resultados se dan en la Tabla 1.

Tabla 1

	Exp. 1 Comp.	Exp. 2	Exp. 3
% en peso de dímero cíclico	1,0	1,0	1,0
Temp. Entrada (°C)	55,2	45,3	39,7
Temp. Salida Inicial (°C)	53,3	43,7	38,2
Duración del Ensayo (h)	24	24	24
Temp. Salida Final (°C)	52,3	43,7	38,2
Caída Temp. Salida(°C)	1	0	0

En el ejemplo comparativo, donde la temperatura de circulación estaba por encima de 50°C al entrar en el intercambiador de calor, ocurrió precipitación e incrustaciones en el punto de restricción de flujo, como es evidente a partir del mayor enfriamiento después de 24 horas, es decir, una menor temperatura de salida. A diferencia de esto, en los ejemplos 2 y 3, donde la temperatura de circulación estaba por debajo de aproximadamente 50°C, esencialmente no hubo disminución en la temperatura de salida, lo que es indicativo de que no había incrustaciones o que estas eran mínimas. Esto indicaba que el mantenimiento del subproducto de circulación 1,3-propanodiol condensado a temperaturas no mayores de aproximadamente 50°C minimiza la cantidad de incrustaciones provocadas por la precipitación de dímero cíclico.

Ejemplos 4-7

Estos ejemplos se realizaron con un aparato utilizando un tubo 2 con una salida de 3,97 mm (5/32 pulgadas) de diámetro interno en lugar del tubo con una salida de 6,35 mm (0,25 pulgadas) usado en los Ejemplos 2 y 3. Por lo tanto, era de esperar que el efecto de las incrustaciones sobre la restricción del flujo debería ser mayor en estos ejemplos que en los previos. Los resultados se dan en la Tabla 2.

Tabla 2

	Exp.4	Exp. 5	Exp. 6	Exp. 7
% en peso de dímero cíclico	1,0	1,0	1,5	5,0
Temp. Entrada (°C)	49,9	45,0	50,0	45,5
Temp. Salida Inicial (°C)	47,0	42,0	46,0	41,5

	Exp.4	Exp. 5	Exp. 6	Exp. 7
Duración del Ensayo (h)	24	24	24	24
Temp. Salida Final (°C)	45,5	41,1	45,4	40,7
Caída Temp. Externa (°C)	1,5	0,9	0,6	0,8

Como era de esperar, el efecto del tubo de menor diámetro en estos ejemplos consistía en aumentar un poco la caída observada en la temperatura de salida. Sin embargo, la comparación de los resultados de los Ejemplos 5, 6 y 7 respecto a aquellos del Ejemplo 4 indican que cuando la temperatura de circulación era menor de aproximadamente 50°C, la cantidad de precipitación/incrustaciones era menor que lo que era a aproximadamente 50°C, como es evidente a partir de las caídas de temperatura. Por lo tanto, además de demostrar las ventajas de usar una temperatura menor, se descubrió inesperadamente que aumentando el contenido de dímero cíclico disminuían las incrustaciones.

Ejemplos 8 y 9 y Ejemplo 2 Comparativo

Estos ejemplos ilustran el efecto sobre la precipitación y las incrustaciones de aumentar el nivel de sólidos de dímero cíclico de trimetilen tereftalato y poli(trimetilen tereftalato). Los ejemplos se realizaron usando el mismo aparato descrito anteriormente para los Ejemplos 4, 5, 6, y 7.

En todos estos ejemplos se incluyó un bajo nivel de dimetil tereftalato (DMT) en la mezcla de 1,3-propanodiol para simular la situación donde el dimetil tereftalato se usa como el material de partida para la preparación de poli(trimetilen tereftalato). El poli(trimetilen tereftalato) usado en estos ejemplos tenía una viscosidad intrínseca de 1,02 dl/g y se criomolió y se filtró a través de un tamiz mayor que malla 80 en el Ejemplo 9 y entre malla 60 y 80 en el Ejemplo 8.

Los resultados se dan en la Tabla 3.

Tabla 3

	Exp. 2 Comp.	Exp. 8	Exp.9
% en peso de dímero cíclico	1,0	1,0	1,0
% en peso de DMT	0,2	0,2	0,2
% en peso de PTT	0	1,0	1,0
Tamaño de malla PTT	-	60-80	>80
Temp. Entrada (°C)	50,0	50,4	50,5
Temp. Salida Inicial (°C)	47,0	47,7	47,0
Duración del Ensayo (h)	24	90	65
Temp. Salida Final (°C)	43,5	43,5	43,7
Caída Temp. Salida (°C)	3,5	4,0	2,3

La comparación del Ejemplo 4 con el Ejemplo 2 Comparativo muestra que la adición de pequeñas cantidades de dimetil tereftalato aceleran las incrustaciones. Por lo tanto, la temperatura de la entrada de 50°C, que era aceptable sin la presencia de dimetil tereftalato (ejemplo 4) es menos aceptable en presencia de dimetil tereftalato (Ejemplo 2 Comparativo) y debería mantenerse una menor temperatura de la entrada cuando está presente el dimetil tereftalato. Sin embargo, los resultados de los Ejemplos 8 y 9 demuestran que aumentando el nivel de sólidos, particularmente los niveles de dímero cíclico de trimetilen tereftalato y poli(trimetilen tereftalato), en el 1,3-propanodiol en circulación mediante la adición de 1% en peso de poli(trimetilen tereftalato) era posible reducir el nivel de precipitación/incrustaciones según se mide por la caída en la temperatura de salida (es decir, cuando ocurren precipitación e incrustaciones, el flujo restringido provoca un mayor enfriamiento o una mayor caída de la temperatura de salida). Debe observarse que en el Ejemplo 9, se realizó la recirculación durante 65 horas en comparación con solo 24 horas para el Ejemplo 2 Comparativo pero, a pesar de esto, dio como resultado un menor nivel de incrustaciones. En el caso del Ejemplo 8, la recirculación se realizó durante 90 horas y dio como resultado aproximadamente el mismo nivel de precipitación que el observado en el Ejemplo 2 Comparativo después de 24 horas.

La anterior descripción de las realizaciones de la presente invención se ha presentado para fines de ilustración y descripción. No se pretende que sea exhaustiva o que limite la invención a las formas precisas descritas. Muchas variaciones y modificaciones de las realizaciones descritas en la presente memoria serán obvias para un experto en la material a la luz de la descripción.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso continuo para la producción de poli(trimetilen tereftalato) que comprende las etapas de:

5 (a) producir continuamente oligómeros de poli(trimetilen tereftalato) que comprenden unidades de repetición 1,3-trimetileno y tereftalato y que tienen un grado de polimerización de aproximadamente 1,9 a aproximadamente 3,5 por (i) reacción de intercambio de éster de dimetil tereftalato con 1,3-propanodiol en exceso a una temperatura elevada o (ii) reacción de esterificación directa de ácido tereftálico con 1,3-propanodiol en exceso a una temperatura elevada;

10 (b) precondensar continuamente los oligómeros de poli(trimetilen tereftalato) para formar un prepolímero de poli(trimetilen tereftalato) que tiene una viscosidad intrínseca de al menos aproximadamente 0,23 dl/g y subproductos gaseosos que comprenden el subproducto 1,3-propanodiol volatilizado; y

(c) polimerizar continuamente el prepolímero de poli(trimetilen tereftalato) para formar un poli(trimetilen tereftalato) de mayor peso molecular que tiene una viscosidad intrínseca de al menos aproximadamente 0,55 dl/g y subproductos gaseosos adicionales que comprenden el subproducto 1,3-propanodiol volatilizado,

en el que:

15 (i) los subproductos gaseosos y los subproductos gaseosos adicionales se condensan en al menos dos condensadores de pulverización para formar al menos dos corrientes de subproducto 1,3-propanodiol condensado que después se recogen en al menos un depósito de condensados,

(ii) dicho subproducto 1,3-propanodiol condensado entra en el al menos un depósito de condensados a una temperatura no mayor que aproximadamente 50°C; y,

20 (iii) al menos una parte del subproducto 1,3-propanodiol condensado sin purificación se alimenta de vuelta a las reacciones de intercambio de éster o de esterificación directa en una o más localizaciones donde la temperatura es de aproximadamente 150°C o mayor.

25 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que los subproductos gaseosos se condensan en un condensador de pulverización para formar al menos una corriente de subproducto 1,3-propanodiol condensado, los subproductos gaseosos adicionales se condensan en un condensador de pulverización para formar al menos una corriente de subproducto 1,3-propanodiol condensado y, después, el subproducto condensado 1,3-propanodiol se recoge en uno o más depósitos de condensados, y en el que el subproducto 1,3-propanodiol condensado se alimenta después sin purificación de vuelta a la reacción de intercambio de éster o de esterificación directa en una o más localizaciones donde la temperatura es de aproximadamente 150°C o mayor.

30 3. El proceso de la reivindicación 1, en el que el subproducto 1,3-propanodiol condensado comprende 1,3-propanodiol y subproducto sólido que comprende una mezcla de dímero cíclico de trimetilen tereftalato y oligómeros de poli(trimetilen tereftalato).

4. El proceso de la reivindicación 1, en el que el color Hunter b del poli(trimetilen tereftalato) de mayor peso molecular está por debajo de aproximadamente 11,5.

35 5. El proceso de la reivindicación 1, en el que el poli(trimetilen tereftalato) de mayor peso molecular tiene una viscosidad intrínseca de al menos aproximadamente 0,91 dl/g.

40 6. El proceso de la reivindicación 1, en el que (i) una parte del subproducto 1,3-propanodiol condensado se transfiere del depósito de condensados a al menos un intercambiador de calor en el que se enfría, y después se pulveriza en al menos uno de los condensadores de pulverización para condensar los subproductos gaseosos, y (ii) al menos un 75% en peso del subproducto 1,3-propanodiol condensado sin purificación se alimenta de vuelta a la reacción de intercambio de éster o de esterificación directa en una o más localizaciones donde la temperatura es de aproximadamente 150°C o mayor.

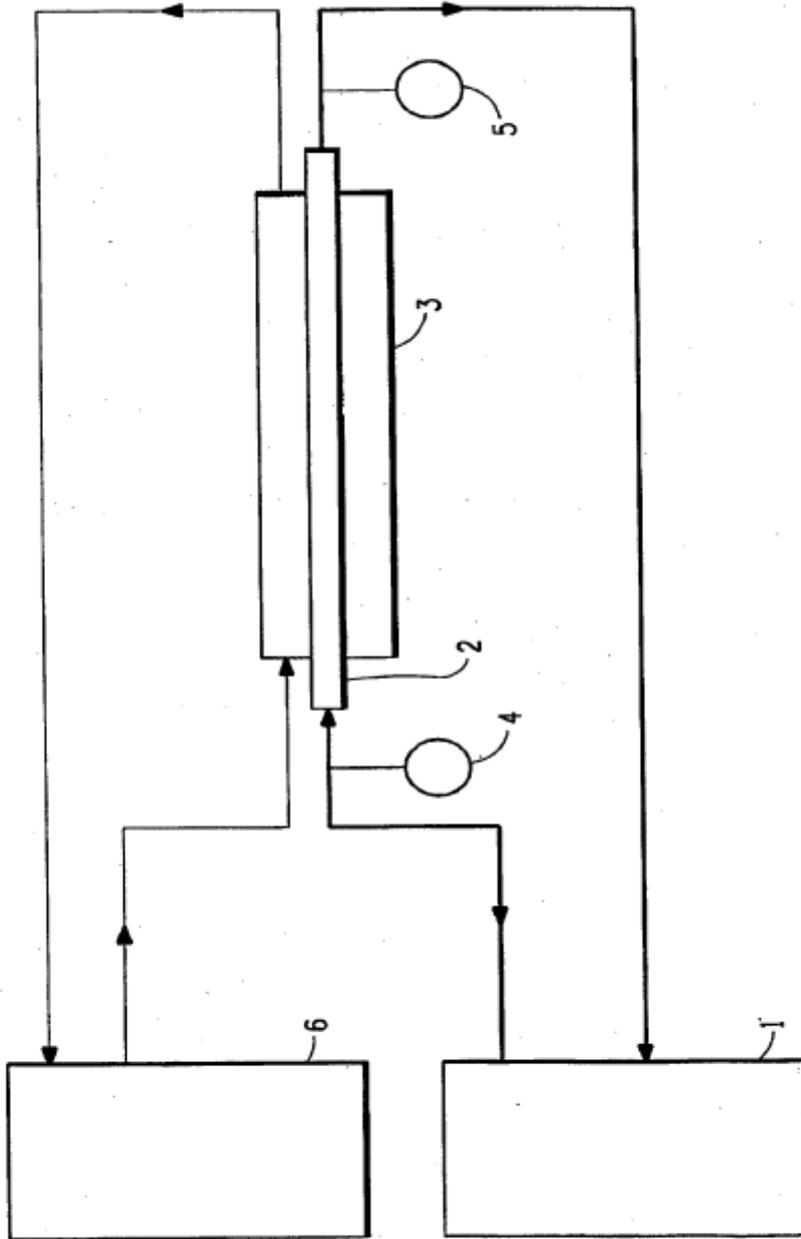


FIG. 1