



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 207 540**

51 Int. Cl.:
C08G 63/183 (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

- 96 Número de solicitud europea: **00953908 .1**
96 Fecha de presentación : **10.08.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1261658**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.12.2002**

54 Título: **Proceso continuo para producir poli(tereftalato de trimetileno).**

30 Prioridad: **11.02.2000 US 501700**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.06.2004**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **17.06.2010**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **17.06.2010**

73 Titular/es:
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US

72 Inventor/es: **Giardino, Carl, J.;**
Griffith, David, B.;
Ho, Chungfah, Howard;
Howell, James, M.;
Watkins, Michelle, Hoyt y
Duffy, Joseph, James

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 207 540 T5

DESCRIPCIÓN

Proceso continuo para producir poli(tereftalato de trimetileno).

5 Ámbito de la invención

La presente invención se refiere a un proceso continuo para la producción de poli(tereftalato de trimetileno), al que se denomina también comúnmente poli(tereftalato de 1,3-propileno). El proceso de la invención puede ser usado como parte de un proceso que se desarrolla en tres recipientes, siendo el primer recipiente un intercambiador de ésteres para producir una mezcla de tereftalato de bis-3-hidroxipropilo y polímeros de bajo peso molecular de 1,3-propanodiol y ácido tereftálico que tienen un grado de polimerización de promedio de 15 o menos a partir de tereftalato de dimetilo y 1,3-propanodiol o un reactor para producir el material de partida a partir de ácido tereftálico y 1,3-propanodiol. El segundo recipiente es un prepolimerizador, y el tercer recipiente es un polimerizador final o acabador.

15 Antecedentes de la invención

Son conocidos procesos continuos que se desarrollan en tres recipientes para la producción de poli(tereftalato de etileno). Por ejemplo, Vodonik describe en la Patente U.S. N° 2.727.882 un proceso para la polimerización continua de tereftalato de bis-2-hidroxietilo usando un prepolimerizador.

Son también conocidos procesos discontinuos para la producción de poli(tereftalato de trimetileno). Por ejemplo, Doerr *et al.* describen en la Patente U.S. N° 5.340.909 la producción de poli(tereftalato de trimetileno) usando ya sea una reacción de intercambio de ésteres comenzando con éster de tereftalato de dialquilo inferior o bien la esterificación directa de ácido tereftálico seguida por una reacción de policondensación, siendo ambas modalidades llevadas a cabo de manera discontinua usando una autoclave.

Está además descrito en la Patente U.S. N° 5.599.900 un proceso que es ejecutado a presión atmosférica para la producción de poliésteres tales como poli(tereftalato de 1,3-propileno).

Sería muy deseable aportar un proceso continuo en tres recipientes para la producción de poli(tereftalato de trimetileno). Sería también deseable aportar un proceso continuo para la producción de poli(tereftalato de trimetileno) en el cual fuese minimizada la producción de subproductos tales como acroleína y alcohol alílico y en el cual fuese maximizado el peso molecular del polímero final de poli(tereftalato de trimetileno). La presente invención aporta un proceso de este tipo.

35 Breve exposición de la invención

La invención consiste en un proceso continuo que es para la producción de poli(tereftalato de trimetileno) y comprende los pasos de:

(a) aportar continuamente una mezcla líquida de alimentación a un prepolimerizador, comprendiendo la mezcla líquida de alimentación al menos uno de los miembros del grupo que consta de tereftalato de bis-3-hidroxipropilo y de los miembros del grupo que consta de poliésteres de bajo peso molecular de 1,3-propanodiol y ácido tereftálico, y teniendo la mezcla líquida de alimentación una relación molar de grupos propileno a grupos tereftalato de 1,1 a 2,2;

(b) polimerizar continuamente tereftalato de bis-3-hidroxipropilo y dichos poliésteres de bajo peso molecular para formar un prepolímero de poli(tereftalato de trimetileno) y una primera corriente de subproductos gaseosos;

(c) retirar continuamente del prepolimerizador el prepolímero de poli(tereftalato de trimetileno), teniendo el prepolímero una viscosidad relativa de al menos aproximadamente 5;

(d) aportar continuamente el prepolímero de poli(tereftalato de trimetileno) a un polimerizador final y polimerizar continuamente el prepolímero de poli(tereftalato de trimetileno) para formar un poli(tereftalato de trimetileno) de peso molecular más alto y una segunda corriente de subproductos gaseosos; y

(e) retirar continuamente del polimerizador final el poli(tereftalato de trimetileno) de peso molecular más alto, teniendo el poli(tereftalato de trimetileno) de peso molecular más alto una viscosidad relativa de al menos aproximadamente 17.

60 Descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación esquemática de un equipo que es útil para ejecutar el proceso de la invención.

La Figura 2 es una representación esquemática de un prepolimerizador que es útil para ejecutar el paso de prepolimerización del proceso de la invención.

Descripción detallada de la invención

El proceso de la invención es parte de un proceso continuo realizado en tres recipientes y en tres etapas para la producción de poli(tereftalato de trimetileno). La primera etapa del proceso es una reacción de intercambio de ésteres o una reacción de esterificación directa, en dependencia de si el material de partida para el proceso es tereftalato de dimetilo o ácido tereftálico. La segunda etapa es una prepolimerización, y la tercera etapa es una polimerización final. La presente invención es útil para aportar un proceso continuo para la producción de poli(tereftalato de trimetileno) en el cual es minimizada la producción de subproductos y es maximizado el peso molecular del polímero producido.

La abreviatura “ppm” es utilizada en la presente para hacer referencia a partes por millón, lo que es igual a microgramos por gramo.

1. Producción de los Materiales de Alimentación para el Prepolimerizador

El material de alimentación para el prepolimerizador puede ser producido ya sea mediante intercambio de ésteres a partir de tereftalato de dimetilo y 1,3-propanodiol o bien mediante esterificación directa a partir de ácido tereftálico y 1,3-propanodiol. Ambos procesos producen tereftalato de bis-3-hidroxipropilo (al que se llama “monómero”) y poliésteres de bajo peso molecular de 1,3-propanodiol y ácido tereftálico que tienen un grado de polimerización de promedio de 15 o menos (a los que se llama “oligómeros”).

Como se muestra en la Figura 1, el recipiente de reacción 10 es una fuente de monómero y/u oligómeros que son aportados al prepolimerizador 12. El recipiente de reacción 10 puede ser un reactor de intercambio de ésteres o un reactor de esterificación directa.

Tanto si la mezcla de alimentación de monómeros/oligómeros es producida mediante esterificación directa a partir de ácido tereftálico como si dicha mezcla de alimentación de monómeros/oligómeros es producida mediante intercambio de ésteres a partir de tereftalato de dimetilo, antes de la reacción de esterificación o de transesterificación es añadido un catalizador. Los catalizadores que son útiles en el proceso de intercambio de ésteres incluyen compuestos orgánicos e inorgánicos de titanio, lantano y zinc. Son preferidos los catalizadores de titanio tales como los de titanato de tetraisopropilo y de titanato de tetraisobutilo, y dichos catalizadores son añadidos al 1,3-propanodiol en una cantidad suficiente para producir de 20 a 90 ppm de titanio en peso sobre la base del polímero acabado. Estos niveles producen un nivel relativamente bajo de tereftalato de dimetilo que no ha reaccionado en la reacción de intercambio de ésteres (menos de un 5% en peso sobre la base del peso total de la corriente de salida que sale del intercambiador de ésteres), proporcionan razonables velocidades de reacción en los pasos de prepolimerización y de polimerización final, y producen polímero con un color CIELAB b^* de menos de 8 medido mediante la escala de color CIELAB de 1976 de la CIE según la normalización de la CIE, que es la Comisión Internacional de la Iluminación (Commission Internationale de L'Éclairage). El valor b indica el grado de amarillez, indicando un valor numérico más alto un grado de amarillez más alto (que es contrario a lo deseado). Otro útil catalizador de intercambio de ésteres es el acetato de lantano, que puede ser añadido en una cantidad suficiente para producir de 125 a 250 ppm de lantano en peso sobre la base del polímero acabado. A continuación de la reacción de intercambio de ésteres, el lantano es desactivado mediante la adición de ácido fosfórico en una cantidad suficiente para producir de 10 a 50 ppm de fósforo en peso sobre la base del polímero acabado. Titanato de tetraisopropilo o titanato de tetraisobutilo es entonces añadido como catalizador de policondensación en una cantidad suficiente para producir de 10 a 50 ppm de titanio en peso sobre la base del polímero acabado. Las cantidades de otros catalizadores de intercambio de ésteres son ajustadas para obtener el mismo efecto como las 20 a 90 ppm de titanio.

Los catalizadores que son útiles en el proceso de esterificación directa incluyen compuestos de organotitanio y compuestos organoestánnicos que son añadidos al 1,3-propanodiol en una cantidad suficiente para producir al menos 20 ppm de titanio o al menos 50 ppm de estaño, respectivamente, en peso sobre la base del polímero acabado.

Puede ser añadido catalizador adicional a la mezcla de monómeros/oligómeros después de la reacción de intercambio de ésteres o de esterificación directa y antes de la prepolimerización.

Tanto si la mezcla de alimentación de monómeros/oligómeros es producida mediante esterificación directa a partir de ácido tereftálico como si dicha mezcla de alimentación de monómeros/oligómeros es producida mediante intercambio de ésteres a partir de tereftalato de dimetilo, a la entrada del prepolimerizador se mantiene una relación molar de grupos propileno a grupos tereftalato de aproximadamente 1,1 a 2, con preferencia de aproximadamente 1,4 a 1,8, y con la máxima preferencia de aproximadamente 1,5.

2. Prepolimerización

Como se muestra en la Figura 1, la mezcla de monómeros/oligómeros es bombeada del intercambiador de ésteres o del reactor de esterificación directa al prepolimerizador 12 por medio de una tubería de alimentación 16 con temperatura regulada que está equipada con bombas y opcionalmente con filtros. En las tuberías de alimentación, la mezcla de monómeros/oligómeros es mantenida a una temperatura de aproximadamente 215° a 250°C.

El prepolimerizador 12 efectúa el paso de polimerización inicial, que supone retirar el 1,3-propanodiol sobrante e incrementar la viscosidad del producto formando moléculas de polímero de cadena más larga. Como se muestra en la

ES 2 207 540 T5

Figura 2, el prepolimerizador 12 consta de tres secciones que son el precalentador 20, la sección de bandejas 22 y la sección de cabeza 24.

5 La función del precalentador 20 es la de aportar el calor que es necesario para llevar a cabo la reacción de prepolimerización y para evaporar el 1,3-propanodiol sobrante de la mezcla de reacción en el prepolimerizador. El precalentador 20 es un intercambiador de calor que tiene una pluralidad de tubos y una envoltura que contiene un medio de calentamiento tal como vapor Dowtherm. La mezcla de monómeros/oligómeros es calentada al pasar a través del precalentador 20 y entra a continuación en el fondo de la sección de bandejas 22.

10 La sección de bandejas 22 está rodeada por una camisa exterior que contiene un medio de calentamiento tal como vapor Dowtherm, y dicha sección de bandejas contiene una pluralidad de bandejas 26 que dividen la columna en una serie de zonas de reacción que están fluidicamente conectadas entre sí por los de una pluralidad de tubos ascendentes 28. Los espacios intermedios entre las bandejas 26 y los tubos ascendentes 28 producen turbulencia y generan finas películas que permiten que el 1,3-propanodiol se desprenda más fácilmente del prepolímero. Los
15 espacios intermedios y los tubos ascendentes proporcionan también una reserva en el reactor (tiempo de permanencia) para activar la reacción de polimerización hasta ser alcanzado un peso molecular más alto.

20 La sección de cabeza 24 incluye el casquete de burbujeo 30 con tubo ascendente 32, la bandeja más superior 34, la tubería 36 de salida de vapor y la tubería 38 de salida de polímero. La cabeza está rodeada por una camisa exterior que contiene un medio de calentamiento tal como vapor Dowtherm. Es aplicado un vacío en la parte superior de la columna a través de la tubería 36 de salida de vapor, por ejemplo por medio de toberas de vacío.

25 La mezcla líquida de reacción es calentada hasta aproximadamente 255°C en el precalentador 20. La temperatura de la mezcla líquida de reacción en la sección de bandejas 22 es mantenida a un nivel de aproximadamente 245° a 265°C, con preferencia de aproximadamente 250° a 260°C, y con la máxima preferencia de aproximadamente 255°C. La estructura de la sección de bandejas 22 redonda en una disminución escalonada de la presión de bandeja a bandeja desde el fondo hasta la parte superior del prepolimerizador. La presión absoluta encima de la bandeja más superior 34 en el prepolimerizador es mantenida a un nivel de aproximadamente 4 a 18 mm Hg (de 553 a 2399 Pa), con preferencia de aproximadamente 6 a 12 mm Hg (de 800 a 1600 Pa), y con la máxima preferencia de aproximadamente 6 mm Hg
30 (800 Pa).

35 El vapor de 1,3-propanodiol es un subproducto de la reacción de polimerización y constituye la fuerza motriz para el funcionamiento del prepolimerizador. La combinación de calor en el fondo del prepolimerizador y vacío en la parte superior vaporiza el 1,3-propanodiol y da lugar a la aspiración del mismo a través de la sección de bandejas 22, ocasionando una regeneración continua de las interfases de líquido/vapor. El vapor de 1,3-propanodiol arrastra la mezcla líquida de reacción y la lleva del fondo a la parte superior de la sección de bandejas 22.

40 El arrastre de la mezcla líquida de reacción requiere tanto un adecuado volumen como una adecuada velocidad del vapor, los cuales son dependientes de la cantidad de la caída de presión del fondo a la parte superior de la sección de bandejas 32, la cual es a su vez dependiente de la relación molar de grupos propileno a grupos tereftalato. Para un rendimiento total constante y una relación molar constante, la caída de presión en el prepolimerizador es constante.

45 La sección de cabeza 24 separa el vapor de 1,3-propanodiol del prepolímero arrastrado que es trasladado hacia arriba en la columna. El vapor y el prepolímero arrastrado que pasan a través de la bandeja más superior 34 entran en el gran casquete de burbujeo 30 a través del tubo ascendente 32 en la sección de cabeza 24. El vapor de 1,3-propanodiol entra en el tubo ascendente desde la zona situada debajo de la bandeja más superior 34, sale del tubo ascendente debajo del casquete de burbujeo 30 e invierte su dirección pasando de la dirección de subida a la dirección de bajada, permitiendo que el líquido de prepolímero arrastrado choque con la parte inferior del casquete de burbujeo 30, forme gúticulas y caiga sobre la bandeja más superior 34. Al salir el vapor de 1,3-propanodiol a través de los cortes
50 practicados en el casquete de burbujeo 30, dicho vapor invierte de nuevo su dirección. Una vez que el vapor de 1,3-propanodiol ha entrado en la sección de cabeza 24, son drásticamente reducidas la velocidad del vapor y su capacidad de arrastre, lo cual permite que el líquido se separe. Los vapores de 1,3-propanodiol son retirados de la sección de cabeza 24 a través de la tubería 36 de salida de vapor, que está conectada a un sistema de vacío. Los vapores de 1,3-propanodiol son entonces condensados y recogidos.

55 Un método para condensar los vapores de 1,3-propanodiol procedentes del prepolimerizador es el de utilizar un condensador de pulverización. Los vapores de la tubería de vapor pasan al interior de un condensador vertical donde son pulverizados con 1,3-propanodiol condensado que ha sido enfriado hasta una temperatura de menos de 60°C, y preferiblemente de menos de 50°C. Los vapores de 1,3-propanodiol del prepolimerizador condensados, junto con la pulverización de 1,3-propanodiol, pasan al interior de una cámara caliente situada debajo del condensador. Una parte de la mezcla líquida que está en la cámara caliente es bombeada a través de un refrigerador a la parte superior del condensador para ser usada en calidad de la pulverización de condensación.

60 Los vapores de 1,3-propanodiol que salen del prepolimerizador contienen típicamente otros subproductos de reacción tales como acroleína y alcohol alílico. Es deseable que sea minimizada la producción de subproductos tales como acroleína y alcohol alílico porque estos dos compuestos son muy tóxicos y ocasionan irritación de los ojos y las membranas mucosas. Según el proceso de la invención, la cantidad de acroleína que está contenida en la corriente de 1,3-propanodiol condensado que sale del prepolimerizador es de no más de 20 ppm en peso de condensado, preferi-

ES 2 207 540 T5

blemente de no más de 10 ppm, y más preferiblemente de no más de 0 ppm. La cantidad de alcohol alílico que está contenida en la corriente de 1,3-propanodiol condensado que sale del prepolimerizador es de no más de 170 ppm en peso de condensado, preferiblemente de no más de 130 ppm, y más preferiblemente de no más de 40 ppm.

5 El producto de reacción de poli(tereftalato de trimetileno) líquido sale del prepolimerizador por medio de la gravedad o de una bomba a través de la tubería 38 de salida de polímero que está conectada a la bandeja más superior 34.

10 La viscosidad relativa es un indicador del peso molecular. La viscosidad relativa, llamada a menudo "LRV", es la relación de la viscosidad de una solución de 4,75 gramos de poli(tereftalato de trimetileno) en 100 gramos de solución a la viscosidad del propio disolvente. El disolvente aquí utilizado para medir la viscosidad relativa es hexafluoroisopropanol que contiene 100 ppm de ácido sulfúrico, y las mediciones son efectuadas a 25°C. La viscosidad relativa del poli(tereftalato de trimetileno) que sale del prepolimerizador es de al menos aproximadamente 5, y preferiblemente de poco más o menos 9 a 10.

15 El tiempo de permanencia o de espera en el prepolimerizador es típicamente de poco más o menos 20 a 45 minutos.

3. Polimerización Final

20 Como se muestra en la Figura 1, el producto de reacción líquido del prepolimerizador 12 es aportado al polimerizador final o acabador 14 por medio de una tubería 18 de alimentación con temperatura regulada. La finalidad principal del acabador 14 es la de incrementar la longitud de la cadena molecular o viscosidad del polímero. Esto se logra usando calor, agitación, vacío y catalizador. Es deseable que sea maximizado el peso molecular del polímero acabado, para que antes de la hilatura de fibras o de otras operaciones de conformación puedan evitarse adicionales operaciones de elaboración tales como, por ejemplo, la polimerización en estado sólido.

30 El acabador es normalmente un recipiente cilíndrico horizontal que está rodeado por una camisa exterior que contiene un medio de calentamiento tal como vapor Dowtherm. El prepolímero procedente del prepolimerizador 12 fluye a través de una entrada al interior del acabador. Un agitador genera grandes áreas superficiales de películas delgadas de polímero para incrementar la transferencia de masa de 1,3-propanodiol desde el polímero.

35 La temperatura de los reactivos líquidos en el acabador es mantenida a un nivel de aproximadamente 245° a 265°C, con preferencia de aproximadamente 250° a 260°C, y con la máxima preferencia de aproximadamente 255°C. La presión en el acabador es mantenida a un nivel de aproximadamente 0,5 a 3,0 mm Hg (66 a 400 Pa).

40 El polímero acabado es retirado del acabador a través de una salida por medio de una bomba. La viscosidad relativa del poli(tereftalato de trimetileno) que sale del acabador es de al menos aproximadamente 17, con preferencia de aproximadamente 35 o más, más preferiblemente de poco más o menos 40 o más, más preferiblemente de poco más o menos 45 o más, y con la máxima preferencia de aproximadamente 50 o más. Cuando se las correlaciona con mediciones de la viscosidad intrínseca en fenol/1,1,2,2-tetracloroetano al 60/40 por ciento en peso según ASTM D 4603-96, estas viscosidades relativas corresponden a viscosidades intrínsecas de aproximadamente 0,55 dl/g, 0,85 dl/g, 0,91 dl/g, 0,96 dl/g y 1,0 dl/g, respectivamente. La viscosidad del polímero acabado puede ser regulada a base de ajustar la presión u otras variables del acabador. El tiempo de permanencia o de espera en el acabador es típicamente de poco más o menos 1 a 2 horas.

45 El 1,3-propanodiol y otros subproductos gaseosos son retirados del acabador mediante vacío seguido por condensación. Un método para condensar los vapores de 1,3-propanodiol procedentes del acabador es el de utilizar un condensador de pulverización similar al descrito anteriormente para la condensación de los vapores de 1,3-propanodiol procedentes del prepolimerizador.

50 Según la presente invención, la cantidad de acroleína contenida en la corriente de 1,3-propanodiol condensado que sale del acabador es de no más de 80 ppm en peso de condensado, preferiblemente de no más de 45 ppm, y más preferiblemente de no más de 25 ppm. La cantidad de alcohol alílico contenida en la corriente de 1,3-propanodiol condensado que sale del acabador es de no más de 1000 ppm, preferiblemente de no más de 650 ppm, y más preferiblemente de no más de 500 ppm.

60 El polímero acabado puede ser pelletizado o aportado directamente a una operación de conformación tal como una operación de hilatura de fibras, de formación de película o de moldeo. Las fibras hechas a base del poli(tereftalato de trimetileno) producido mediante el proceso de la invención tienen propiedades que hacen que las mismas sean útiles en varias aplicaciones textiles, incluyendo la fabricación de alfombras o ropas.

4. Aditivos

65 Pueden usarse varios aditivos en el proceso de la invención. Estos aditivos incluyen inhibidores del color tales como ácido fosfórico, deslustrantes tales como dióxido de titanio, modificadores de la teñibilidad, pigmentos y blanqueadores. Si se usan catalizadores de intercambio de ésteres y de polimerización independientes, pueden ser añadidos ácido fosfórico (H₃PO₄) u otros inhibidores del color para minimizar o anular la propiedad de formación de color del catalizador de intercambio de ésteres.

ES 2 207 540 T5

Ejemplos 1-27

Usando un equipo del tipo indicado en los dibujos, junto con un intercambiador de ésteres, una corriente de 76,4 libras/h (34,7 kg/h) de tereftalato de dimetilo fue precalentada hasta una temperatura de 185°C y fue mezclada continuamente con una corriente de 44,9 libras/h (20,4 kg/h) de 1,3-propanodiol catalizado que era también precalentado hasta una temperatura de 185°C, para formar una mezcla que tenía una relación molar de 1,5 moles de 1,3-propanodiol por mol de tereftalato de dimetilo. El catalizador era titanato de tetraisopropilo (Tyzor® TPT, suministrado por la E. I. du Pont de Nemours and Company, de Wilmington, DE, DuPont Performance Chemicals), que fue añadido al 1,3-propanodiol en una cantidad suficiente para producir 50 ppm en peso de titanio sobre la base del peso total de poli(tereftalato de trimetileno) formado en el proceso. La mezcla de tereftalato de dimetilo y 1,3-propanodiol catalizado fue aportada al interior de la base de un intercambiador de ésteres, donde la temperatura de los reactivos líquidos fue mantenida al nivel de 237°C, y la presión en la base del intercambiador de ésteres fue mantenida al nivel de 900 a 950 mm Hg (119.970 a 126.635 Pa). La presión en la parte superior de la columna de intercambio de ésteres era la presión atmosférica. En el intercambiador de ésteres, el 1,3-propanodiol reaccionaba con el tereftalato de dimetilo para formar monómero de tereftalato de bis-3-hidroxipropilo y oligómeros de bajo peso molecular de 1,3-propanodiol y ácido tereftálico, liberando vapor de metanol que era retirado continuamente de la parte superior del intercambiador de ésteres. La mezcla de monómeros/oligómeros era retirada continuamente de la base del intercambiador de ésteres y aportada a la base de un prepolimerizador. En el prepolimerizador, los monómeros y los oligómeros reaccionaban para formar un prepolímero de poli(tereftalato de trimetileno), liberando vapor de 1,3-propanodiol. El vapor de 1,3-propanodiol y los otros subproductos gaseosos eran retirados de la parte superior del prepolimerizador y condensados. El prepolímero de poli(tereftalato de trimetileno) era retirado continuamente del plato más superior del prepolimerizador y era aportado al extremo de entrada de un recipiente acabador. En el acabador se mantuvo una temperatura de los reactivos líquidos de 255°C. En el acabador, el prepolímero de poli(tereftalato de trimetileno) reaccionaba para formar un polímero de peso molecular más alto, liberando adicional vapor de 1,3-propanodiol. El vapor de 1,3-propanodiol y los otros subproductos gaseosos eran retirados continuamente del acabador. El poli(tereftalato de trimetileno) era retirado continuamente del acabador y pelletizado. Las condiciones y los resultados para la polimerización continua están indicados en la Tabla I para el prepolimerizador y en la Tabla II para el acabador.

En las Tablas I y II, la temperatura en el prepolimerizador está indicada como la temperatura del plato más inferior. Los niveles de acroleína y de alcohol alílico están indicados en partes por millón (ppm) en peso sobre la base del condensado total que es retirado del prepolimerizador y del acabador, respectivamente. Los niveles de dipropilenglicol (DPG) están indicados en porcentaje en peso sobre la base del prepolímero o polímero acabado total que es retirado del prepolimerizador y del acabador, respectivamente. La velocidad del agitador en el acabador está indicada en revoluciones por minuto (rpm). La cantidad de grupos terminales carboxilo (COOH) en el polímero acabado está indicada en microequivalentes por gramo sobre la base del peso total del polímero acabado. El nivel de catalizador está indicado como partes por millón (ppm) en peso de titanio en el polímero acabado.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 207 540 T5

TABLA I

Ejemplo	Prepolimerizador					
	Temp. (plato N ^o 1) (°C)	Presión mm Hg (Pa)	LRV	Acroleína (ppm)	Alcohol alílico (ppm)	DPG (.% en peso)
1	246	6,5 (866)	8.3	0	31	0,13
2	246	9.0 (1280)	7.7	0	40	0,12
3	246	11,9 (1586)		0	40	0,13
4	256	12,9 (1720)	6.9	0	40	0,13
5	256	8,7 (1160)	8,4	0	51	0,14
6	256	9,0 (1200)	8,8	8	36	0,15
7	266	6,9 (920)	9,6	0	36	0,14
8	266	11,1 (1480)	8,9	0	53	0,15
9	266	11,4 (1520)	8,8	0	84	0,18
10	266	19,2 (2559)	7,2	8	171	0,22
11	266	18,2 (2426)	7,1	8	132	0,23
12	266	11,8 (1573)	7,6	8	125	0,15
13	256	30 (3999)	6,8	0	93	0,17
14	256	12,2 (1626)	7,5	0	58	0,15
15	256	6,1 (813)	9,0	0	27	0,14
16	256	6,9 (920)	9,0	8	28	0,14
17	256	6,9 (920)	8,6	5	45	0,11
18	256	12,1 (1613)	8,7	6	43	0,10
19	256	11,4 (1520)	7,3	5	63	0,15

ES 2 207 540 T5

20	256	11,7 (1560)	7,7	0	39	0,16
21	256	17,3 (2306)	7,0	6	46	-
22	256	6,1 (813)	9,0	21	30	0,13
23	256	6,3 (840)	8,9	0	22	0,12
24	256	6,6 (880)	8,7	16	23	0,12
25	256	6,1 (813)	8,8	0	36	0,12
26	256	5,5 (733)	8,9	0	23	0,13
27	256	7,7 (1026)	8,9	0	32	0,12

TABLA II

Ejempl o	Acabador						
	Presión mm Hg (Pa)	Agitador (rpm)	LRV	Acroleína (ppm)	Alcohol alílico (ppm)	DPG (.% en peso)	COOH (microeq. por g)
1	<1,5 (<200)	3	32	26	486	0,17	27
2	<1,5 (<200)	3	32	26	537	0,21	23
3	<1,5 (<200)	3	32	26	555	0,16	24
4	<1,5 (<200)	3	31	0	578	0,17	24
5	<1,5 (<200)	3	32	30	639	0,17	31
6	<1,5 (<200)	3	33	35	777	0,17	23
7	<1,5 (<200)	3	33	31	700	0,16	23
8	<1,5 (<200)	3	32	15	678	0,16	18
9	<1,5 (<200)	3	31	31	670	0,16	28
10	<1,5 (<200)	3	33	33	760	0,19	14

ES 2 207 540 T5

5	11	<1,5 (<200)	3	36	42	873	0,18	12
	12	<1,5 (<200)	3	38	41	911	0,18	13
10	13	<1,5 (<200)	3	37	46	996	0,18	16
	14	<1,5 (<200)	3	40	36	1015	0,18	13
15	15	<1,5 (<200)	3	41	44	1013	0,17	28
20	16	1,7-1,9 (227-253)	3	39	35	982	0,19	19
	17	1,7-1,9 (227-253)	3	37	38	836	0,18	14
25	18	1,7-1,9 (227-253)	3	38	25	524	0,18	15
	19	1,7-1,9 (227-253)	3	36	23	521	0,16	14
30	20	1,7-1,9 (227-253)	3	41	20	441	0,20	27
35	21	1,7-1,9 (227-253)	3	40	22	472	0,19	16
40	22	1,7-1,9 (227-253)	3	37	11	453	0,17	18
45	23	1,7-1,9 (227-253)	5	40	19	412	0,16	17
50	24	1,7 (227)	2	33	22	431	0,15	20
	25	1,5 (200)	2	37	22	551	0,14	14
55	26	1,3-1,4 (173-187)	2	42	21	608	0,14	14
60	27	<1,5 (<200)	1.75	52	21	464	0,15	13

65

REIVINDICACIONES

1. Un proceso continuo para la producción de poli(tereftalato de trimetileno) que comprende los pasos de:

(a) aportar continuamente una mezcla líquida de alimentación a un prepolimerizador, comprendiendo la mezcla líquida de alimentación al menos uno de tereftalato de bis-3-hidroxiopropilo y poliésteres de bajo peso molecular de grupos tereftalato y 1,3-propanodiol, y teniendo la mezcla líquida de alimentación una relación molar de grupos propileno a grupos tereftalato de 1,1 a 2,2;

(b) polimerizar continuamente en el prepolimerizador, con aplicación de un vacío, el al menos uno del tereftalato de bis-3-hidroxiopropilo y los poliésteres de bajo peso molecular para formar un prepolímero de poli(tereftalato de trimetileno) y una primera corriente de subproductos gaseosos;

(c) retirar continuamente del prepolimerizador el prepolímero de poli(tereftalato de trimetileno), teniendo el prepolímero una viscosidad relativa de al menos aproximadamente 5;

(d) aportar continuamente el prepolímero de poli(tereftalato de trimetileno) a un polimerizador final y polimerizar continuamente en el polimerizador final usando vacío el prepolímero de poli(tereftalato de trimetileno) para formar un poli(tereftalato de trimetileno) de peso molecular más alto y una segunda corriente de subproductos gaseosos; y

(e) retirar continuamente del polimerizador final el poli(tereftalato de trimetileno) de peso molecular más alto, teniendo el poli(tereftalato de trimetileno) de peso molecular más alto una viscosidad intrínseca de al menos aproximadamente 0,55 dl/g.

2. Proceso según la reivindicación 1, en el que la temperatura de los reactivos líquidos que comprenden el que es al menos uno de los miembros del grupo que consta de tereftalato de bis-3-hidroxiopropilo y de los miembros del grupo que consta de poliésteres de bajo peso molecular en el prepolimerizador es mantenida a un nivel de aproximadamente 245° a aproximadamente 265°C, y la presión en una parte superior del prepolimerizador es mantenida a un nivel de aproximadamente 4 a aproximadamente 18 mm Hg (553 a 2399 Pa).

3. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura de los reactivos líquidos que comprenden el prepolímero de poli(tereftalato de trimetileno) en el polimerizador final es mantenida a un nivel de aproximadamente 245° a aproximadamente 265°C, y la presión en prepolimerizador final es mantenida a un nivel de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,0 mm Hg (66 a 400 Pa).

4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el poli(tereftalato de trimetileno) que es retirado del polimerizador final tiene una viscosidad relativa de al menos aproximadamente 35.

5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el poli(tereftalato de trimetileno) que es retirado del polimerizador final tiene una viscosidad relativa de al menos aproximadamente 40.

6. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el poli(tereftalato de trimetileno) que es retirado del polimerizador final tiene una viscosidad relativa de al menos aproximadamente 50.

7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la primera corriente de subproductos gaseosos es retirada continuamente del prepolimerizador y condensada, y la primera corriente de subproductos condensados contiene no más de 20 ppm en peso de acroleína y no más de 170 de alcohol alílico.

8. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la segunda corriente de subproductos gaseosos es retirada continuamente del prepolimerizador y condensada, y la segunda corriente de subproductos condensados contiene no más de 80 ppm de acroleína y no más de 1000 de alcohol alílico.

9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla líquida de alimentación es aportada a una parte del fondo del prepolimerizador y el poli(tereftalato de trimetileno) es retirado de una parte superior del prepolimerizador, y en el que el prepolimerizador comprende una serie de zonas de reacción superpuestas verticalmente y es aplicado calor a una parte del fondo del prepolimerizador y es aplicado un vacío a una parte superior del prepolimerizador, lo cual redundará en una disminución escalonada de la presión de cada zona de reacción a la zona de reacción siguiente y en una disminución continua de la presión desde la parte del fondo del prepolimerizador hacia la parte superior del prepolimerizador.

10. Proceso según la reivindicación 9, en el que los reactivos líquidos desprenden vapor de 1,3-propanodiol en el prepolimerizador, y el vapor de 1,3-propanodiol arrastra los reactivos líquidos y los transporta de la parte del fondo del prepolimerizador y a través de cada zona de reacción a la parte superior del prepolimerizador, y en el que el desprendimiento de 1,3-propanodiol por parte de los reactivos líquidos ocasiona la agitación de los reactivos líquidos en cada zona de reacción y una regeneración continua de las interfases de líquido/gas.

ES 2 207 540 T5

11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además el paso de preparar la mezcla líquida de alimentación mediante intercambio de ésteres de tereftalato de dimetilo y 1,3-propanodiol o bien mediante esterificación directa a partir de ácido tereftálico y 1,3-propanodiol.

5 12. Proceso según las reivindicaciones precedentes:

(a) en el que el prepolimerizador comprende una columna que comprende una serie de zonas de reacción que están superpuestas verticalmente y están fluídicamente conectadas entre sí por los de una pluralidad de tubos ascendentes, y la mezcla líquida de alimentación es aportada a una parte del fondo del prepolimerizador, y el poli(tereftalato de trimetileno) es retirado de una parte superior del prepolimerizador, y en el que las zonas de reacción contienen reactivos líquidos que comprenden la mezcla líquida de alimentación y moléculas de cadena más larga del poliéster formado a partir de la mezcla líquida de alimentación, y es aplicado calor a una parte inferior del prepolimerizador de forma tal que los reactivos líquidos en el prepolimerizador son mantenidos a una temperatura de aproximadamente 245° a aproximadamente 265°C; y es aplicado un vacío a una parte superior del prepolimerizador de forma tal que la presión en una parte superior del prepolimerizador es mantenida a un nivel de aproximadamente 4 a aproximadamente 18 mm Hg (553 a 2399 Pa) y de forma tal que hay una disminución escalonada de la presión de cada zona de reacción a la siguiente zona de reacción y una disminución continua de la presión de la parte del fondo del prepolimerizador a la parte superior del prepolimerizador;

20 (b) en el que los reactivos líquidos desprenden vapor de 1,3-propanodiol en el prepolimerizador, y el vapor de 1,3-propanodiol arrastra los reactivos líquidos y los transporta de la parte inferior del prepolimerizador y a través de cada zona de reacción a la parte superior del prepolimerizador, y en el que el desprendimiento de 1,3-propanodiol por parte de los reactivos líquidos ocasiona la agitación de los reactivos líquidos en cada zona de reacción y una regeneración continua de las interfases de líquido/gas;

25 (c) en el que el polimerizador final contiene el prepolímero de poli(tereftalato de trimetileno) en forma de un líquido que es mantenido a una temperatura de aproximadamente 245° a aproximadamente 265°C; y la presión en el polimerizador final es mantenida a un nivel de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,0 mm Hg (66 a 400 Pa);

30 (d) en el que el proceso comprende además el paso de preparar la mezcla líquida de alimentación usando un catalizador mediante intercambio de ésteres de tereftalato de dimetilo y 1,3-propanodiol o mediante esterificación directa a partir de ácido tereftálico y 1,3-propanodiol; y

35 (e) en el que la primera corriente de subproductos gaseosos es retirada continuamente del prepolimerizador y condensada, y la primera corriente de subproductos condensados contiene no más de 10 ppm en peso de acroleína y no más de 40 ppm de alcohol alílico y la segunda corriente de subproductos condensados contiene no más de 25 ppm de acroleína y no más de 500 ppm de alcohol alílico.

40 13. Proceso según la reivindicación 12, en el que el paso de preparar la mezcla líquida de alimentación es llevado a cabo mediante el intercambio de ésteres de tereftalato de dimetilo y 1,3-propanodiol y el catalizador para el intercambio de ésteres es titanato de tetraisopropilo y es añadido al 1,3-propanodiol en una cantidad suficiente para producir de 20 a 90 ppm de titanio en peso sobre la base del poli(tereftalato de trimetileno) de peso molecular más alto del polimerizador final.

45 14. Proceso según la reivindicación 12, en el que el paso de preparar la mezcla líquida de alimentación es llevado a cabo mediante la esterificación directa a partir de ácido tereftálico y 1,3-propanodiol y el catalizador es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de compuestos de organotitanio y compuestos organoestánnicos que son añadidos al 1,3-propanodiol en una cantidad suficiente para producir al menos 20 ppm de titanio, o al menos 50 ppm de estaño, respectivamente, en peso sobre la base del peso del poli(tereftalato de trimetileno) de peso molecular más alto del polimerizador final.

55 15. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además los pasos de (a) pelletizar opcionalmente el poli(tereftalato de trimetileno) de peso molecular más alto, y (b) formar con el poli(tereftalato de trimetileno) de peso molecular más alto fibras, película o producto moldeado, no siendo llevada a cabo polimerización en estado sólido antes de la conformación.

60

65

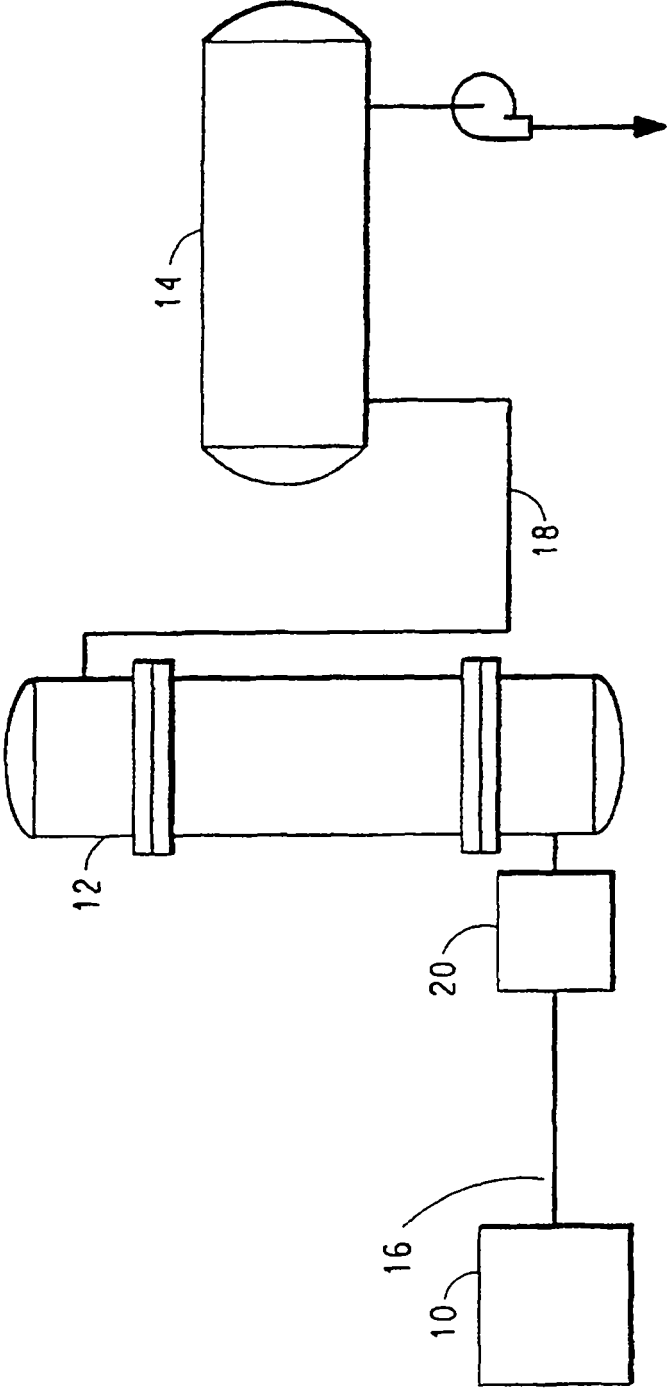


FIG. 1

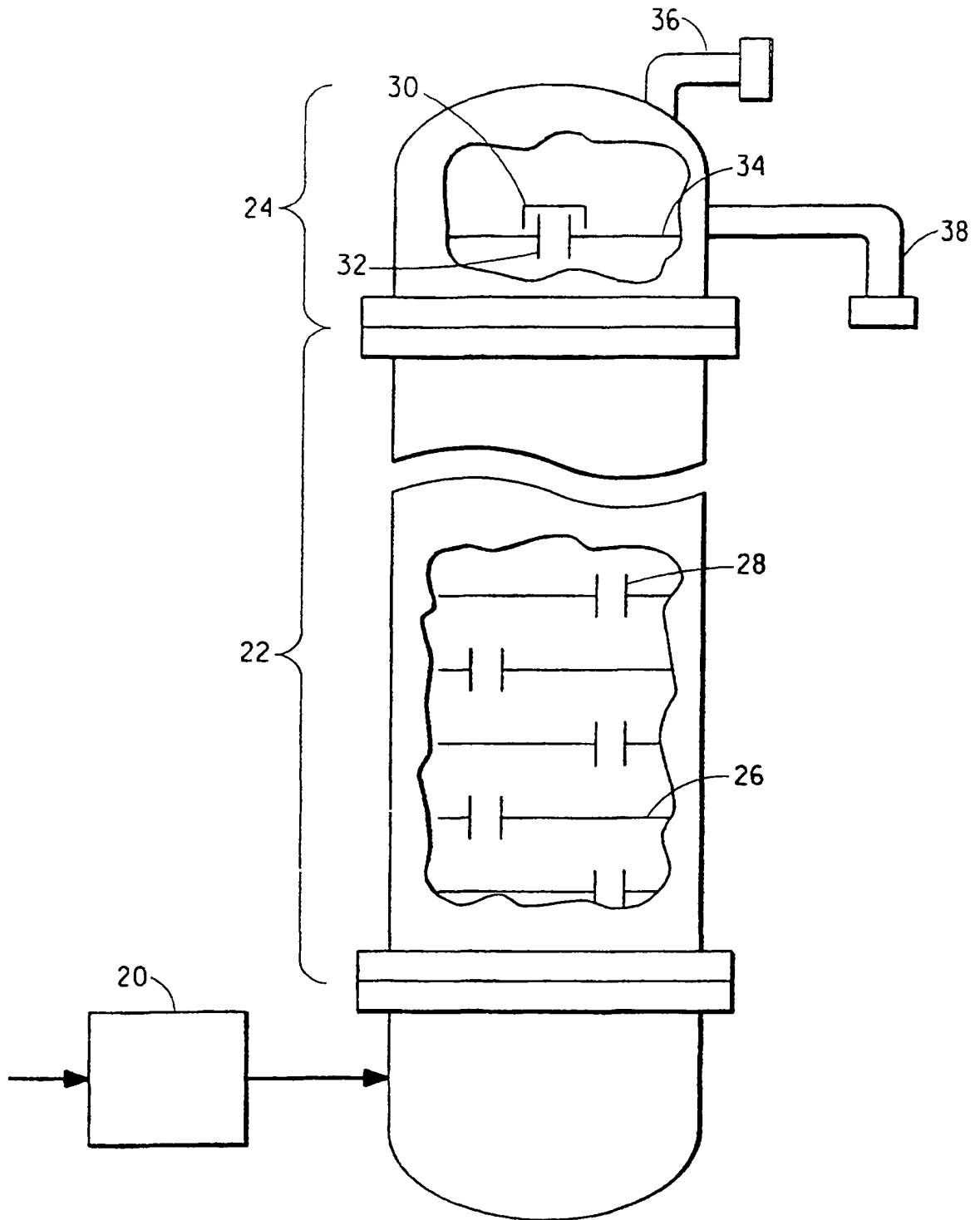


FIG. 2