



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0621118-6 A2**

(22) Data de Depósito: 20/12/2006
(43) Data da Publicação: 29/11/2011
(RPI 2134)



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

(54) Título: PROCESSO CONTÍNUO PARA A PRODUÇÃO DE POLI (TEREFTALATO DE TRIMETILENO)

(30) Prioridade Unionista: 21/12/2005 US 60/752,479

(73) Titular(es): E.I. Du Pont de Nemours and Company

(72) Inventor(es): Carl J. Giardino, Daniel Albert Green , Emily A. Blum, Gary J. Wilson, Gene Parrish, John Harvey Eng, Robert E. Trotter

(74) Procurador(es): Cristiane Araújo Rodrigues

(86) Pedido Internacional: PCT US2006048585 de 20/12/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/075774de 05/07/2007

(57) Resumo: PROCESSO CONTÍNUO PARA A PRODUÇÃO DE POLI(TEREFTALATO DE TRIMETILENO). A presente invenção se refere a um processo contínuo para a produção de poli(tereftalato de trimetileno), em que o subproduto de 1,3-propanodiol gasoso resultante do processo sendo condensado em um condensador, e uma porção do subproduto condensado é reciclada de volta ao processo.

“PROCESSO CONTÍNUO PARA A PRODUÇÃO DE POLI(TEREFTALATO DE TRIMETILENO)”

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a um processo contínuo para a
5 produção do poli(tereftalato de trimetileno), em que o subproduto 1,3-
propanodiol gasoso resultante do processo é condensado em um condensador,
e uma porção do subproduto condensado é reciclada de volta ao processo.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

O poli(tereftalato de trimetileno) é produzido pela reação do ácido
10 tereftálico (TPA) ou o tereftalato de dimetila (DMT) e excesso de 1,3-
propanodiol em temperaturas elevadas para obter um produto de esterificação.
O produto de esterificação é submetido à pré-condensação e, então, o produto
da pré-condensação é submetido à policondensação para obter o
poli(tereftalato de trimetileno).

15 No processo do poli(tereftalato de trimetileno), o excesso de 1,3-
propanodiol é removido pela volatilização a partir dos estágios de pré-
condensação e policondensação. Este subproduto volatilizado 1,3-propanodiol
é conhecido por conter diversos subprodutos adicionais, por exemplo, dímero
cíclico de tereftalato de trimetileno e oligômeros de poli(tereftalato de
20 trimetileno), bem como alguns compostos contendo carbonila. Além disso, se o
material de partida para o processo incluir o tereftalato de dimetila, ainda pode
haver pequenas quantidades do mesmo, encontradas no subproduto 1,3-
propanodiol. A reciclagem do subproduto de 1,3-propanodiol é desejável de
modo a melhorar a eficiência e diminuir os custos do processo.

25 Experiências recentes na operação dos processos contínuos para
a produção do poli(tereftalato de trimetileno), entretanto, mostraram que os
subprodutos sólidos no subproduto de 1,3-propanodiol líquido precipitam
gradualmente nos encanamentos, nas paredes do trocador de calor e bocais

do spray, etc. A precipitação pode causar a obstrução, que por sua vez resulta na diminuição das velocidades de fluxo da recirculação do 1,3-propanodiol e na eventual baixa operação do condensador em spray. A construção dos sólidos no sistema de recirculação leva ao encurtamento da vida operacional, maior frequência de manutenção e, conseqüentemente, maiores custos devido ao maior tempo ocioso, custos de manutenção e menor rendimento total do produto.

Os documentos US 6.353.062, US 6.538.076, US 2003/0220465 A1 e US 2005/0165178 A1 descrevem os processos contínuos para a preparação do poli(tereftalato de trimetileno) pela polimerização do tereftalato de bis-3-hidroxipropila. O excesso de vapores de 1,3-propanodiol é removido da corrente do processo e condensado por meio de um condensador em spray onde eles são resfriados ao serem pulverizados com o 1,3-propanodiol condensado que foi resfriado a menos de 60°C e, de preferência, a menos de 50°C. O 1,3-propanodiol condensado flui em um coletor redondo (*hotwell*) onde ele é combinado com o 1,3-propanodiol adicional. Uma porção do líquido no coletor redondo é bombeada através de um resfriador (isto é, um trocador de calor) para cima do condensador para utilizar como o spray de condensação. Nenhum destes documentos descreve o reciclo do excesso de 1,3-propanodiol.

Os documentos US 6.277.947 e US 6.326.456 descrevem os processos para a produção do poli(tereftalato de trimetileno) pela esterificação do ácido tereftálico com trimetileno glicol na presença de um composto de titânio catalítico, seguido pela pré-condensação e a policondensação. A esterificação é realizada em pelo menos dois estágios, em que no primeiro estágio uma proporção molar total do trimetileno glicol para o ácido tereftálico de 1,15 a 2,5, um teor de titânio 0 a 40 ppm, uma temperatura de 240 a 275°C e uma pressão de 1 a 3,5 bar são utilizados. Em pelo menos um estágio subsequente, o teor de titânio é ajustado como sendo maior do que o estágio inicial por 35 a 110 ppm. Estas duas publicações descrevem o reciclo do

excesso de 1,3-propanodiol em um misturador de pasta de ácido tereftálico/
1,3-propanodiol que, tipicamente, não está aquecido. Entretanto, a
estequiometria apresentada nos Exemplos 6, 7 e 8 indica claramente que o
1,3-propanodiol do reciclo não resultou de um processo contínuo do estado
5 estacionário. Além disso, o processo produziu poli(tereftalato de trimetileno)
com coloração significativa, conforme sugerido pela utilização dos compostos
de cobalto como agentes de coloração nos Exemplos 6 e 7.

Estes problemas no reciclo do 1,3-propanodiol resultaram em
relatórios (vide, por exemplo, o documento US 6.657.044) que são necessários
10 para remover os subprodutos sólidos a partir do subproduto de 1,3-propanodiol
recuperado de modo a reciclar o mesmo de maneira bem sucedida. O
documento US 6.657.044 ensina um processo para a preparação do
poli(tereftalato de trimetileno) pela esterificação do ácido tereftálico ou
tereftalato de dimetila com 1,3-propanodiol, onde o excesso de 1,3-propanodiol
15 é purificado antes de ser reciclado no processo. O fluxo de 1,3-propanodiol é
fervido e o 1,3-propanodiol é separado da fração do subproduto de ebulição
elevada consistindo em sólidos e semi-sólidos. Os sólidos e os semi-sólidos
são aquecidos na presença de um catalisador metálico que digere e converte o
subproduto sólido em ésteres de ácido tereftálico.

20 O documento US 6.245.879 descreve os procedimentos para a
purificação de um 1,3-propanodiol contendo carbonila para reutilizar no
processo de poli(tereftalato de trimetileno).

Os documentos US 6.703.478 e EP-B 1.245.606, descrevem um
processo para a produção contínua de um poliéster aromático que compreende
25 um ácido dicarboxílico aromático como o componente ácido dicarboxílico
principal e pelo menos um glicol selecionado a partir do grupo que consiste em
etileno glicol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol como o componente de glicol
principal através de uma esterificação ou reação de troca de éster e uma

reação de policondensação, em que o destilado contendo o glicol acima a partir da reação de policondensação é submetido a pelo menos uma destilação *flash* para remover as substâncias de baixa ebulição antes de reciclar para a reação de troca de éster ou esterificação.

5 Seria altamente vantajoso para o processo contínuo de polimerização de poli(tereftalato de trimetileno) ser capaz de reduzir substancialmente a quantidade de depósito devido à precipitação dos sólidos a partir do subproduto líquido do 1,3-propanodiol, em particular, no estágio de pré-condensação. Em adição, seria vantajoso ser capaz de reciclar o
10 subproduto líquido do 1,3-propanodiol no processo com processamento mínimo, enquanto ao mesmo tempo obtêm excelente qualidade do produto de poli(tereftalato de trimetileno).

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção está direcionada a um processo contínuo para
15 a produção do poli(tereftalato de trimetileno) que compreende as etapas de:

(a) produção contínua de oligômeros de poli(tereftalato de trimetileno) que compreendem unidades de repetição de 1,3-trimetileno e do tereftalato e com um grau de polimerização de cerca de 1,9 a cerca de 3,5 por (i) reação de troca de éster do tereftalato de dimetila com excesso de 1,3-
20 propanodiol em uma temperatura elevada ou (ii) reação de esterificação direta do ácido tereftálico com excesso de 1,3-propanodiol em uma temperatura elevada;

(b) pré-condensação contínua dos oligômeros de poli(tereftalato de trimetileno) para formar um pré-polímero de poli(tereftalato de trimetileno) com uma viscosidade intrínseca de pelo menos cerca de 0,23 dl/g e
25 subprodutos gasosos que compreendem o subproduto volatilizado do 1,3-propanodiol; e

(c) polimerizar continuamente o pré-polímero de poli(tereftalato de trimetileno) para formar poli(tereftalato de trimetileno) de maior peso molecular

com uma viscosidade intrínseca de pelo menos cerca de 0,55 dl/g e os subprodutos gasosos adicionais que compreendem o subproduto volatilizado do 1,3-propanodiol,

em que:

5 (i) os subprodutos gasosos e os subprodutos gasosos adicionais são condensados em pelo menos dois condensadores em spray para formar pelo menos duas correntes de subproduto condensado do 1,3-propanodiol, que são então coletadas em pelo menos um coletor redondo;

10 (ii) pelo menos uma porção do subproduto condensado do 1,3-propanodiol, sem purificação, é alimentada de volta nas reações de esterificação direta ou trocadora de éster em um ou mais locais onde a temperatura é de cerca de 150°C ou maior.

15 Em uma realização preferida, a presente invenção está direcionada à utilização da reação de troca de éster do tereftalato de dimetila com o 1,3-propanodiol. Em outra realização, ela está direcionada à reação de esterificação direta do ácido tereftálico com o 1,3-propanodiol.

20 Em uma realização preferida, os subprodutos gasosos são condensados em pelo menos um condensador de spray para formar pelo menos uma corrente do subproduto condensado do 1,3-propanodiol que é, então, coletada em pelo menos um coletor redondo e adiante, em que o subproduto condensado do 1,3-propanodiol sem purificação é alimentado de volta na reação de troca de éster ou de esterificação direta em um ou mais locais onde a temperatura é de cerca de 150°C ou maior.

25 Em outra realização preferida, os subprodutos gasosos adicionais são condensados em pelo menos um condensador de spray para formar pelo menos uma corrente do subproduto condensado do 1,3-propanodiol que é, então, coletada em pelo menos um coletor redondo e adiante, em que o subproduto condensado do 1,3-propanodiol sem purificação é alimentado de

volta na reação de troca de éster ou de esterificação direta em um ou mais locais onde a temperatura é de cerca de 150°C ou maior.

De preferência, os subprodutos gasosos são condensados em um condensador de spray para formar pelo menos uma corrente do subproduto condensado do 1,3-propanodiol, e então o subproduto condensado do 1,3-propanodiol é coletado em um ou mais coletores redondos, em que o subproduto condensado do 1,3-propanodiol é então, sem purificação, alimentado de volta na reação de troca de éster ou de esterificação direta em um ou mais locais onde a temperatura é de cerca de 150°C ou maior.

De preferência, o subproduto condensado do 1,3-propanodiol compreende o 1,3-propanodiol e o subproduto sólido compreende uma mistura do dímero cíclico de tereftalato de trimetileno e dos oligômeros do poli(tereftalato de trimetileno).

De preferência, a cor Hunter b do poli(tereftalato de trimetileno) de maior peso molecular está abaixo de cerca de 11,5.

De preferência, o poli(tereftalato de trimetileno) de peso molecular elevado possui uma viscosidade intrínseca de pelo menos cerca de 0,91 dl/g, de maior preferência, pelo menos cerca de 0,96 dl/g.

Em uma realização preferida, o subproduto condensado do 1,3-propanodiol dos subprodutos gasosos é, então, coletado em pelo menos um coletor redondo e entra em pelo menos um coletor redondo em uma temperatura não superior a cerca de 50°C. De preferência, a temperatura do subproduto condensado do 1,3-propanodiol que entra em pelo menos um coletor redondo é de pelo menos 50°C ou menor em que a porção do subproduto condensado do 1,3-propanodiol é resfriada em pelo menos um trocador de calor e então pulverizada em pelo menos um dos condensadores de spray. De preferência, (i) os subprodutos gasosos são condensados em pelo menos um condensador de spray para formar pelo menos uma corrente

do subproduto condensado do 1,3-propanodiol que é então coletado em pelo menos um coletor redondo, (ii) a temperatura do subproduto condensado do 1,3-propanodiol que entra em pelo menos um coletor redondo é de cerca de 50°C ou menor, (iii) uma porção do subproduto condensado do 1,3-propanodiol é transferida (por exemplo, bombeada) a partir do coletor redondo em pelo menos um trocador de calor onde ela é resfriada e é, então, pulverizada em pelo menos um dos condensadores de spray para condensar o subproduto do 1,3-propanodiol, e (iv) pelo menos 75% em peso do subproduto condensado do 1,3-propanodiol sem purificação é alimentado de volta na reação de esterificação direta ou de trocador de éster, em um ou mais locais onde a temperatura é de cerca de 150°C ou maior. De preferência, o subproduto condensado 1,3-propanodiol que entra em pelo menos um coletor redondo é de cerca de 45°C ou menor. De preferência, o subproduto condensado do 1,3-propanodiol que entra em pelo menos um coletor redondo é de pelo menos 30°C, de maior preferência, pelo menos cerca de 35°C. O grau de obstrução devido à precipitação de subprodutos sólidos no encanamento, nas paredes do trocador de calor e nos bocais do spray em contato com o subproduto condensado 1,3-propanodiol é inferior àquela que ocorre com o mesmo processo, exceto em que a temperatura do subproduto condensado do 1,3-propanodiol que entra no coletor redondo é de 55°C.

Em uma realização preferida, a reação de esterificação direta ou de troca de éster é realizada em um ou mais recipientes de reação e pelo menos uma porção do subproduto condensado do 1,3-propanodiol sem purificação é alimentada diretamente de volta em pelo menos um ou mais recipientes de reação.

Em outra realização preferida, (i) a reação de esterificação direta ou de troca de éster é realizada em um ou mais recipientes de reação, (ii) o produto de metanol ou água e o excesso de 1,3-propanodiol são removidos a

partir de um ou mais recipientes de reação como uma fase vapor, (iii) a fase vapor é separada utilizando uma coluna em (A) uma fase de água ou metanol e (B) uma fase de 1,3-propanodiol recuperado que é condensado na base da coluna ou um recipiente de reação receptor separado e, então, retornado a um ou mais recipientes de reação, (iv) e o subproduto condensado do 1,3-propanodiol sem purificação é alimentado na coluna, um recipiente de recepção na base da coluna, ou o(s) cano(s) alimentando o subproduto condensado recuperado do 1,3-propanodiol, a partir da coluna em um recipiente de reação, em um ponto onde a temperatura é de cerca de 150°C ou maior, de preferência, na fase vapor (I) ou fase vapor (II) ou a fase do 1,3-propanodiol recuperada.

De preferência, os subprodutos gasosos são condensados em pelo menos um condensador spray para formar o subproduto condensado do 1,3-propanodiol que compreende o 1,3-propanodiol e os subprodutos sólidos que compreendem o dímero cíclico de tereftalato de trimetileno e, opcionalmente, o poli(tereftalato de trimetileno), que é então coletado em pelo menos um coletor redondo e em que uma porção do subproduto condensado do 1,3-propanodiol é resfriado em pelo menos um trocador de calor e então pulverizado em pelo menos um condensador de spray, e ainda em que a quantidade total do dímero cíclico de tereftalato de trimetileno e do poli(tereftalato de trimetileno) no subproduto condensado do 1,3-propanodiol é aumentado em pelo menos cerca de 0,2% em peso com base no peso do subproduto condensado do 1,3-propanodiol.

Portanto, a presente invenção apresenta um processo de polimerização do poli(tereftalato de trimetileno) contínuo em que é possível reciclar o subproduto líquido do 1,3-propanodiol no processo sem a purificação da corrente reciclada, enquanto ao mesmo tempo se obtém excelente qualidade do poli(tereftalato de trimetileno). De acordo com as realizações

preferidas, isto pode ser realizado enquanto se reduz substancialmente a quantidade de obstrução devido à precipitação dos sólidos a partir do subproduto líquido do 1,3-propanodiol.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

5 A Figura 1 é uma representação esquemática de um equipamento utilizado para avaliar o grau de precipitação dos subprodutos sólidos durante o processo da presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

10 Todas as publicações, pedidos de patente, patentes e outras referências mencionadas no presente são incorporadas como referência em sua totalidade. Salvo indicações em contrário, todos os termos técnicos e científicos utilizados no presente possuem o mesmo significado que comumente compreendido por um técnico no assunto regular, ao qual esta presente invenção pertence. No caso de conflito, o presente relatório descritivo,
15 incluindo as definições, irá controlar.

Exceto onde expressamente mencionado, as marcas comerciais são mostradas em letra maiúscula.

Embora os métodos e materiais similares ou equivalentes àqueles descritos no presente possam ser utilizados na prática ou no teste da presente
20 invenção, os métodos e materiais apropriados são descritos no presente.

Salvo indicações em contrário, todas as porcentagens, partes, razões, etc, estão em peso.

Quando uma quantidade, concentração ou outro valor ou parâmetro é dado como um intervalo, intervalo preferido ou uma lista de
25 valores preferíveis de limite superior e valores preferíveis de limite inferior deve ser entendido como descrevendo especificamente todos os intervalos formados a partir de qualquer par de qualquer intervalo do limite superior ou valor preferido e qualquer limite do intervalo inferior ou valor preferido,

independentemente se os valores são descritos separadamente. Onde um intervalo de valores numéricos é citado no presente, salvo indicações em contrário, o intervalo pretende incluir seus pontos finais, e todos os números inteiros e frações dentro do intervalo. Não é pretendido limitar o escopo da presente invenção aos valores específicos citados na definição de um intervalo.

Conforme utilizado no presente, os termos “compreende”, “compreendendo”, “inclui”, “incluindo”, “possui”, “possuindo” ou qualquer outra variação do mesmo, pretendem abranger uma inclusão não exclusiva. Por exemplo, um processo, método, artigo ou equipamento que compreende uma lista de elementos não é necessariamente limitado apenas àqueles elementos, mas pode incluir outros elementos não expressamente listados ou inerentes a tal processo, método, artigo ou equipamento. Ainda, salvo indicações em contrário, “ou” se refere a um ou inclusivo e não a um ou exclusivo. Por exemplo, uma condição A ou B é satisfeita por qualquer um dos seguintes: A é verdadeiro (ou está presente) e B é falso (ou não está presente), A é falso (ou não está presente) e B é verdadeiro (ou está presente), e ambos A e B são verdadeiros (ou estão presentes).

A utilização de “um” ou “uma” são empregados para descrever os elementos e componentes da presente invenção. Isto é realizado meramente por conveniência e para fornecer um sentido geral da presente invenção. Esta descrição deve ser interpretada como incluindo um ou pelo menos um e o singular também inclui o plural, a menos que seja óbvio o contrário.

Os materiais, métodos e exemplos no presente são ilustrativos apenas e, exceto conforme explicitamente afirmados, não pretendem ser limitantes.

O processo da presente invenção é um processo contínuo melhorado para a produção do poli(tereftalato de trimetileno). O processo compreende as etapas: (a) oligômeros de poli(tereftalato de trimetileno) de produção contínua que compreende o 1,3-trimetileno e as unidades de

repetição de tereftalato e com um grau de polimerização de cerca de 1,9 a cerca de 3,5; (b) pré-condensação contínua dos oligômeros para formar um pré-polímero de poli(tereftalato de trimetileno); (c) poli-condensação contínua do pré-polímero de poli(tereftalato de trimetileno) para formar poli(tereftalato de trimetileno) de maior peso molecular que possui uma viscosidade intrínseca de pelo menos cerca de 0,55 dl/g.

O material de alimentação para a pré-condensação pode ser produzido pela troca do éster a partir do tereftalato de dimetila e o 1,3-propanodiol ou pela esterificação direta a partir do ácido tereftálico e do 1,3-propanodiol. Ambos os processos gera o tereftalato de bis-3-hidroxi-propil (referido como "monômero") e poliésteres de baixo peso molecular do 1,3-propanodiol e do ácido tereftálico que possui um grau médio de polimerização de 1,9 a cerca de 3,5 (referido como "oligômeros de poli(tereftalato de trimetileno)").

Um processo preferido para a esterificação direta do ácido tereftálico e do 1,3-propanodiol está descrito no documento US 6.887.953. Em geral, a esterificação direta ou a troca do éster é realizada em temperaturas de cerca de 235°C a cerca de 255°C.

Outros processos para a esterificação direta e a troca de éster são conhecidos, por exemplo, conforme descrito nos documentos US 6.277.947, US 6.326.456 e US 6.353.062. A esterificação direta ou a troca de éter pode ser realizada em uma ou mais etapas (ou recipientes), tal como utilizando um recipiente ou múltiplos recipientes (por exemplo, dois ou três) em séries. Em um processo de esterificação de duas etapas, o subproduto 1,3-propanodiol pode ser adicionado a uma ou ambas as etapas, mas é, de preferência, adicionado na primeira etapa.

O material de alimentação para a esterificação ou a troca de éster pode conter de cerca de 0,01 a cerca de 0,2% em mol com base no número

total de mols do 1,3-propanodiol e do diácido ou diéster (por exemplo, o ácido tereftálico ou o tereftalato de dimetila), do reagente polifuncional contendo três ou mais grupos de tipo de ácido carboxílico ou grupos hidroxila, tal conforme descrito no documento US 2006-013573 A1. As unidades de repetição polifuncionais podem estar presentes nas mesmas quantidades ou diferentes, e podem ser a mesma ou diferente em cada componente.

Caso presente, o reagente polifuncional é, de preferência, selecionado a partir do grupo que consiste em ácido policarboxílico possuindo pelo menos três grupos carboxila e polióis possuindo pelo menos três grupos hidroxila, ou suas misturas. De preferência, o reagente polifuncional é o ácido carboxílico possuindo de 3 a 4 grupos carboxila, de maior preferência, possuindo 3 grupos carboxila. De preferência, o reagente polifuncional é o poliol possuindo de 3 a 4 grupos hidroxila, de maior preferência, possuindo 3 grupos hidroxila. Em uma realização, o reagente polifuncional compreende o ácido policarboxílico selecionado a partir do grupo que consiste em ácido trimésico, ácido piromelítico, dianidrido piromelítico, anidrido de ácido tetracarboxílico de benzofenona, anidrido de ácido trimelítico, anidrido de ácido benzenotetracarboxílico, 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 e suas misturas. Em outra realização o reagente polifuncional compreende o poliol selecionado a partir do grupo que consiste em glicerina, pentaeritritol, 2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, trimetilolpropano e suas misturas. De maior preferência, o reagente polifuncional compreende o ácido trimésico.

Os comonômeros trifuncionais, por exemplo, o ácido trimelítico, também podem ser incorporados para o controle da viscosidade.

Se a mistura de monômero/ oligômero descrita acima for produzida pela esterificação direta a partir do ácido tereftálico ou da troca de

éster a partir do tereftalato de dimetila, um catalisador é adicionado antes da reação de esterificação ou de transesterificação. Os catalisadores úteis no processo de troca de éster incluem os compostos orgânicos e inorgânicos de titânio, lantânio e zinco. Os catalisadores de titânio, tal como o titanato de tetraisopropila e o tetra n-butil titanato são preferidos e são adicionados ao 1,3-
5 propanodiol, de preferência, em uma quantidade suficiente para gerar de cerca de 20 a cerca de 200 ppm, de maior preferência, de cerca de 50 a cerca de 150 ppm de titânio em peso com base no peso do polímero acabado. Estes níveis produzem níveis relativamente baixos de tereftalato de dimetila não reagidos na reação de troca de éster (menos de 5% em peso com base no peso total da
10 saída da corrente da troca de éster) e fornecem velocidades de reação razoáveis nas etapas de pré-condensação e de policondensação.

Os catalisadores úteis no processo de esterificação direta incluem os compostos de organo-titânio e organo-estanho, que são adicionados ao 1,3-
15 propanodiol em uma quantidade suficiente para gerar pelo menos cerca de 20 ppm de titânio ou pelo menos cerca de 50 ppm de estanho, respectivamente, em peso com base no polímero acabado.

O catalisador adicional pode ser adicionado à mistura de monômero/ oligômero após a reação de esterificação direta ou de troca de
20 éster e antes da pré-condensação.

Se a mistura de monômero/ oligômero for produzida pela esterificação direta a partir do ácido tereftálico ou da troca de éster a partir do tereftalato de dimetila, o grau polimerização é, de preferência, de cerca de 1,9 a cerca de 3,5.

25 Em uma realização preferida da presente invenção, a mistura de monômero/ oligômero é bombeada a partir do estágio da reação de esterificação direta ou da troca de éster para um estágio de pré-condensação por meio de uma linha de alimentação controlada pela temperatura, equipada

com bombas. Nas linhas de alimentação, a mistura de monômero/ oligômero é mantida em uma temperatura de cerca de 215°C a cerca de 250°C.

A pré-condensação pode ser realizada utilizando uma ou mais etapas (ou recipientes), tal como utilizando um recipiente ou múltiplos recipientes (por exemplo, dois ou três) em séries. Os exemplos dos processos apropriados que podem ser modificados para realizar a presente invenção são descritos nos documentos US 6.277.947, US 6.326.456, US 6.353.062, US 6.538.076, US 2003-0220465 A1 e US 2005-0165178 A1.

O subproduto volatilizado do 1,3-propanodiol e quaisquer outros subprodutos voláteis a partir da pré-condensação são removidos através de uma linha de vapor conectada a uma fonte a vácuo como uma corrente de subprodutos gasosos, e então condensados.

O subproduto dos vapores de 1,3-propanodiol a partir da pré-condensação contém, tipicamente, outros subprodutos da reação, tal como a acroleína e o álcool alílico. É desejável que a produção de subprodutos, tais como a acroleína e o álcool alílico sejam minimizados porque ambos os compostos são altamente tóxicos e causam irritação nos olhos e membranas mucosas.

A viscosidade intrínseca é um indicador do peso molecular. A viscosidade intrínseca, freqüentemente referida como "IV", conforme discutida no presente é determinada em um solvente consistindo em 50% em peso de ácido trifluoroacético, 50% em peso de diclorometano ("TFA/ CH₂Cl₂") empregando um viscosímetro Viscotek Forced Flow modelo Y-900 para medir o IV do polímero dissolvido em uma concentração de 0,4% (em peso/ volume) em 50/ 50% em peso de TFA/ CH₂Cl₂ a 19°C. O pré-polímero de poli(tereftalato de trimetileno) a partir da pré-polimerização possui, de preferência, uma viscosidade intrínseca de pelo menos cerca de 0,23 dl/g e, de preferência, até cerca de 0,35 dl/g, de maior preferência, de cerca de 0,25 a cerca de 0,30 dl/g.

O produto do pré-polímero é alimentado em um estágio de

polimerização final ou de policondensação. O principal propósito da policondensação é aumentar o comprimento da cadeia molecular ou a viscosidade do polímero. Isto é obtido pela utilização de calor, agitação, vácuo e catalisador. É desejável que o peso molecular do polímero acabado seja maximizado, tal que o processamento adicional, por exemplo, a polimerização no estado sólido, possa ser evitada antes da fiação da fibra ou outra operação de formação.

A policondensação pode ser realizada utilizando uma ou mais etapas (ou recipientes), tal como utilizando um recipiente ou recipientes múltiplos (por exemplo, dois ou três) em séries. Os exemplos de processo apropriados que podem ser modificados para realizar esta presente invenção são descritos nos documentos US 6.277.947, US 6.326.456, US 6.353.062, US 6.538.076, US 2003-0220465 A1 e US 2005-0165178 A1. A temperatura dos reagentes líquidos no estágio de policondensação é, de preferência, mantida em cerca de 245°C a cerca de 265°C, de maior preferência, de cerca de 255°C a cerca de 265°C. A pressão é mantida em cerca de 0,5 a cerca de 3,0 mmHg (66 a 399 Pa). A viscosidade do polímero acabado pode ser controlada pelo ajuste da pressão de policondensação ou outras variáveis. O tempo de residência ou de atraso no estágio de policondensação é, tipicamente, de cerca de 1 a cerca de 3 horas. A viscosidade intrínseca do poli(tereftalato de trimetileno) de alto peso molecular após a policondensação é de pelo menos cerca de 0,55, de preferência, pelo menos cerca de 0,85, de maior preferência, pelo menos cerca de 0,91, de maior preferência, ainda, pelo menos cerca de 0,96 e, de maior preferência, ainda, pelo menos cerca de 1,0 dl/g. A viscosidade intrínseca pode ser tão elevada quanto 0,96 e, de maior preferência, pelo menos cerca de 1,0 dl/g. A viscosidade intrínseca pode ser tão elevada quanto cerca de 1,2 dl/g ou mais e é, tipicamente, até cerca de 1,15 ou cerca de 1,05 dl/g dependendo do uso final desejado.

O 1,3-propanodiol e outros subprodutos gasosos são produzidos

durante a policondensação como uma corrente de subprodutos gasosos e então condensados. Um método para a condensação dos vapores do 1,3-propanodiol é por meio de um condensador spray similar aquele descrito acima para a condensação dos vapores de 1,3-propanodiol a partir da pré-
5 condensação. A corrente do subproduto condensado do 1,3-propanodiol produzido durante a policondensação é coletada em um coletor redondo.

De acordo com uma realização preferida da presente invenção, pelo menos uma porção das correntes do subproduto condensado do 1,3-propanodiol nos coletores redondos, de preferência, pelo menos cerca de 75%
10 em peso do subproduto do 1,3-propanodiol (e até 100% em peso) pode ser alimentado de volta nas reações de esterificação direta ou de troca de éster sem purificação em um local onde a temperatura é maior do que cerca de 150°C. Pela frase “sem purificação”, entende-se que não há tratamento químico ou separação física, por exemplo, destilação ou remoção de sólidos ou
15 voláteis, realizada no subproduto condensado do 1,3-propanodiol.

Pela frase “alimentado de volta nas reações de esterificação direta ou de troca de éster” entende-se que o subproduto condensado do 1,3-propanodiol (a) é alimentado diretamente no recipiente de reação, (b) é alimentado na fase vapor que sai do esterificador (isto é, para a coluna utilizada
20 para separar a água ou o metanol do 1,3-propanodiol ou a base da coluna), ou (c) é alimentada em qualquer linha ou recipiente receptor pequeno ligado à coluna e um recipiente de reação utilizado para a esterificação ou a troca de éster, tal como uma linha alimentando o material que sai da coluna no recipiente de reação. Especificamente excluída está a alimentação do
25 subproduto condensado do 1,3-propanodiol para as matérias prima (por exemplo, o 1,3-propanodiol fresco) ou a pasta das matérias primas que entram no primeiro reator.

Portanto, de acordo com esta realização da presente invenção, os

subprodutos gasosos e os subprodutos gasosos adicionais são condensados em pelo menos dois condensadores de spray, pelo menos um estágio de pré-condensação e pelo menos um estágio de policondensação para formar pelo menos duas correntes do subproduto condensado do 1,3-propanodiol que são então coletados em pelo menos um coletor redondo. De preferência, pelo menos um coletor redondo é utilizado para o estágio de pré-condensação e pelo menos um coletor redondo é utilizado para o estágio de policondensação. Entretanto, as correntes do subproduto condensado do 1,3-propanodiol a partir do estágio de pré-condensação e o subproduto condensado do 1,3-propanodiol a partir do estágio de policondensação podem ser combinados após a condensação e coletados em um coletor redondo simples. Pelo menos uma porção do subproduto condensado do 1,3-propanodiol do estágio de pré-condensação é alimentado de volta nas reações de esterificação direta ou de troca de éster. Pelo menos uma porção do subproduto condensado do 1,3-propanodiol do estágio de policondensação também pode ser alimentado de volta nas reações de esterificação direta ou de troca de éster, diretamente ou após a combinação com o subproduto condensado do 1,3-propanodiol a partir do estágio de pré-condensação.

O polímero acabado pode ser peletizado ou alimentado diretamente para a operação de formação, tal como a fiação da fibra, formação do filme ou operação de moldagem. As fibras fabricadas a partir do poli(tereftalato de trimetileno) produzidas pelo processo da presente invenção possuem propriedades que as tornam úteis em diversas aplicações têxteis, incluindo a fabricação de tapetes ou vestuários.

Diversos aditivos também podem ser utilizados no processo da presente invenção. Estes podem incluir inibidores de coloração, tais como o ácido fosfórico, opacificantes, tais como o dióxido de titânio, modificadores da capacidade de tingimento, pigmentos e branqueadores. Se os catalisadores do

polímero e as trocas de ésteres separados forem utilizados, o ácido fosfórico ou outros inibidores da coloração podem ser adicionados para minimizar ou prevenir a propriedade de formação de cor do catalisador de troca de éster. Uma vantagem do processo da presente invenção é que geralmente não é necessário utilizar os inibidores da coloração ou estabilizantes, tal como o ácido fosfórico, organofosfitos, fenóis, aminas e branqueadores, tais como aqueles utilizados de modo a reduzir a acroleína e o álcool alílico ou melhorar a cor do polímero.

Conforme foi indicado nos documentos US 6.657.044 e US 6.245.879, as correntes do subproduto condensado do 1,3-propanodiol geralmente contém pequenas quantidades de compostos de carbonila, tal como a acroleína, bem como pequenas quantidades de produtos sólidos e semi-sólidos, descrito daqui por diante coletivamente como "subprodutos sólidos". Os subprodutos sólidos foram caracterizados como compreendendo o dímero cíclico de tereftalato de trimetileno e os oligômeros de poli(tereftalato de trimetileno). Além disso, se o material de partida para o processo incluir o tereftalato de dimetila, pode ainda haver pequenas quantidades de tereftalato de dimetila encontrado no 1,3-propanodiol recuperado.

Os documentos US 6.657.044 e US 6.245.879 ainda indicam que de modo a obter o poli(tereftalato de trimetileno) de alta qualidade, na reciclagem do subproduto condensado do 1,3-propanodiol, é necessário purificar o subproduto condensado do 1,3-propanodiol para remover os compostos de carbonila e os subprodutos sólidos. Entretanto, foi agora verificado que o processo da realização preferida da presente invenção permite que o subproduto condensado do 1,3-propanodiol seja reciclado para as reações de troca de éster ou de esterificação sem a purificação e ainda produzem o poli(tereftalato de trimetileno) com alta qualidade apropriada para a utilização nas aplicações de uso final convencionais, tais como as aplicações

de fibras, filmes e moldados. De fato, foi verificado que ambas as características de viscosidade e cor do produto do poli(tereftalato de trimetileno) preparado utilizando o 1,3-propanodiol reciclado a partir do processo da presente invenção sem purificação, são essencialmente as
5 mesmas que as preparadas do mesmo modo, mas sem a reciclagem do 1,3-propanodiol.

Foi verificado que durante a operação de longo prazo de um processo contínuo para a preparação do poli(tereftalato de trimetileno) pelos processos descritos nos documentos US 6.538.076 e US 6.353.062, pode
10 ocorrer alguma precipitação dos subprodutos sólidos. Uma vez que estes precipitados construídos ao longo do tempo sobre os canos, paredes do trocador de calor e bocais do spray, etc, em contato com o subproduto condensado do 1,3-propanodiol, eles podem causar a obstrução, que resulta nas menores taxas de fluxo e eventual operação prejudicada do condensador
15 de spray com subsequente perda do vácuo. Este problema é mais perceptível no estagio de pré-condensação do processo. O resultado é o maior tempo de parada devido à necessidade de desligar, de modo a remover os sólidos precipitados.

De acordo com uma realização preferida, o processo da presente
20 invenção apresenta dois métodos para minimizar ou eliminar a precipitação prejudicial dos subprodutos sólidos (que podem ser utilizados individualmente ou juntos). Em uma primeira realização preferida, foi verificado que apesar da maior solubilidade geral dos sólidos em maiores temperaturas, a precipitação e a obstrução neste processo é minimizada se o subproduto condensado do 1,3-
25 propanodiol for coletado em um coletor redondo e resfriado em um trocador de calor nas condições tais que a temperatura do subproduto condensado do 1,3-propanodiol que entra no coletor redondo não é maior do que cerca de 50°C, de preferência, de 35 a 45°C. Isto foi confirmado nas operações onde foi

mostrado que a vida de execução pode ser prolongada por diversos meses devido às menores taxas de obstrução quando este processo aprimorado é utilizado.

Em uma segunda realização preferida, que pode ser utilizada em combinação ou não com a primeira realização, foi verificado que a obstrução a jusante do trocador de calor é minimizada se o nível dos subprodutos sólidos, especificamente da quantidade de dímero cíclico de tereftalato de trimetileno e do poli(tereftalato de trimetileno), no subproduto condensado do 1,3-propanodiol for aumentada, e for mantida em um nível, de preferência, de 1 a cerca de 10% em peso, com base no peso do subproduto condensado do 1,3-propanodiol. A quantidade específica do dímero cíclico de tereftalato de trimetileno e de poli(tereftalato de trimetileno) que deve ser utilizada irá variar dependendo dos materiais de partida e das condições do processo. Por exemplo, a presença do tereftalato de dimetila ("DMT") aumenta a obstrução e, maiores níveis de dímero cíclico de tereftalato de trimetileno e de poli(tereftalato de trimetileno) parecem ser necessários quando o DMT é utilizado. O DMT está, de preferência, presente no subproduto condensado do 1,3-propanodiol a partir do estágio de pré-condensação (e também, de preferência, a partir do estágio de policondensação) em níveis de cerca de 0,3% em peso ou menos, de maior preferência, de cerca de 0,2% em peso ou menos e, de maior preferência, de cerca de 0,1% em peso ou menos, com 0% sendo o de maior preferência (por exemplo, quando o ácido tereftálico é utilizado). Tipicamente, a quantidade total preferida do dímero cíclico de tereftalato de trimetileno e de poli(tereftalato de trimetileno) no subproduto condensado do 1,3-propanodiol é aumentada em pelo menos cerca de 0,2 a cerca de 7% em peso, com base no peso do subproduto condensado do 1,3-propanodiol. Em algumas circunstâncias, pelo menos

cerca de 0,3, pelo menos cerca de 0,5 e quantidades ainda maiores, tal como pelo menos 0,7 ou pelo menos cerca de 1% em peso pode se preferido. Em adição, aumentando menos, tal como cerca de 6% em peso ou menos, cerca de 5% em peso ou menos, cerca de 3% em peso ou menos, cerca de 2% em peso ou menos e 1,5% em peso ou menos, pode ser preferido.

Em um modo de praticar este segundo método, de preferência, o subproduto condensado do 1,3-propanodiol contendo alto teor de sólidos do coletor redondo de policondensação (que geralmente contém o maior nível de sólidos) pode ser transferido de volta para o(s) coletor(es) redondo(s) de pré-condensação (consecutivamente do último coletor redondo do pré-condensador para o primeiro coletor redondo de pré-condensador) de modo a aumentar os níveis de sólidos nos coletores redondos de pré-condensação. Com relação a isto, deve ser mencionado que cerca de 10 a cerca de 30 vezes mais do subproduto gasoso é produzido durante a pré-condensação do que durante a policondensação, tal que proporcionalmente pequenas quantidades do subproduto condensado do 1,3-propanodiol do estágio de policondensação podem ser adicionadas ao subproduto condensado do 1,3-propanodiol a partir do estágio de pré-condensação. Isto pode ser por meio da adição direta durante o processo ou pelo armazenamento de algum ou todo o subproduto condensado do 1,3-propanodiol da policondensação e, opcionalmente, tratá-lo antes do uso. Uma segunda abordagem envolve, de preferência, a filtração e a retirada de uma porção do 1,3-propanodiol fora da mistura de recirculação do subproduto condensado do 1,3-propanodiol e do dímero cíclico de tereftalato de trimetileno para aumentar o teor de sólidos do 1,3-propanodiol resultante recirculante. Em um terceiro modo, o poli(tereftalato de trimetileno) e/ou o dímero cíclico

de tereftalato de trimetileno finamente moídos são adicionados ao subproduto condensado do 1,3-propanodiol recirculante.

EXEMPLOS

Os seguintes exemplos são apresentados para o propósito de ilustrar a presente invenção, e não pretendem ser limitantes. Todas as partes, porcentagens, etc, estão em peso, salvo indicações em contrário.

A medida das cores do polímero L, a e B foram realizadas utilizando um Hunter-Lab Labscan XE com o sistema DP-9000. O sistema DP-9000 realizar a integração dos valores de refletância no espectro do visível para chegar aos valores do tristímulo CIE X, Y e Z conforme esquematizado na publicação CIE 15,2 e o Método ASTM E308. Os valores do tristímulo X, Y e Z são utilizados para calcular os valores de Hunter L, a e b.

EXEMPLO 1

Este exemplo demonstra a preparação do poli(tereftalato de trimetileno) de alta qualidade no processo contínuo onde o subproduto condensado do 1,3-propanodiol e outros produtos são recirculados de volta para a reação de esterificação sem a purificação.

Um esterificador auto circulante projetado conforme descrito no documento US 3.927.982, foi operado em cerca de 245°C e uma pressão do processo entre 4 e 5 psig (129 a 136 kPa). O 1,3-propanodiol fresco foi carregado continuamente em um tanque de alimentação de capacidade de 500 lb (227 kg) do qual ele foi alimentado para fazer a calda. Uma calda contendo 1,3-propanodiol fresco e ácido tereftálico em uma proporção em mol de cerca de 1,5 (35,5 kg/h de ácido tereftálico e 24,4 kg/h de 1,3-propanodiol), e o catalisador Tyzor[®] TPT em um nível de 33 ppm de Ti (com relação ao polímero final) foi injetado continuamente no esterificador em uma velocidade de produção do polímero de 44,1 kg/h (97 lb/h). A água e os vapores de 1,3-propanodiol foram extraídos

continuamente em uma coluna de destilação onde a água e outros subprodutos foram separados do 1,3-propanodiol. O 1,3-propanodiol que condensou da coluna de destilação foi coletado em um receptor condensado do esterificador aquecido que foi mantido em uma temperatura de 165°C ou maior. O 1,3-propanodiol no receptor foi retornado de volta para o esterificador para manter um grau do oligômero de polimerização de cerca de 3,0 conforme descrito no documento US 6.887.953. Qualquer excesso de 1,3-propanodiol no receptor, acima do requerido para manter um grau de cerca de 3,0, foi reciclado de volta para o tanque de alimentação do 1,3-propanodiol onde ele foi misturado com 1,3-propanodiol fresco e então alimentado para a fabricação da calda. O oligômero do esterificador foi retirado continuamente e um Ti a 33 ppm adicional (com relação ao polímero final e na forma de um catalisador Tyzor[®] TPT) e 34,5 ml/ min de TiO₂ a 20% em peso no 1,3-propanodiol foi injetado no oligômero antes de ele passar através de dois recipientes de pré-condensação (em série) e um recipiente de policondensação. O processamento do oligômero foi realizado pelo método descrito no documento US 6.538.076, para produzir o poli(tereftalato de trimetileno) com viscosidades intrínsecas (IV) entre 0,90 e 0,94 dl/g.

O 1,3-propanodiol (cerca de 8,1 kg/h) e outros subprodutos foram vaporizados continuamente e removidos dos recipientes de pré-condensação e de policondensação. Os vapores dos recipientes de pré-condensação foram condensados em condensadores de spray e coletados em um coletor redondo de pré-condensação. O vapor do recipiente de policondensação foi condensado e coletado em um coletor redondo de policondensação adjacente. O líquido, compreendido principalmente de 1,3-propanodiol, extravasou do coletor redondo de pré-condensação dentro do coletor redondo de policondensação. Os sólidos

(dímero cíclico e poli(tereftalato de trimetileno)) no coletor de policondensação foram medidos em níveis entre 0,80 e 2,0% em peso.

Após a estabilização da produção do polímero estável, o 1,3-propanodiol do coletor redondo de policondensação foi reciclado em uma
5 velocidade de 100 mL/min (cerca de 6,3 kg/h) no receptor condensado do esterificador aquecido, que correspondeu a uma velocidade de reciclagem de cerca de 77,5%. Este modo de reciclagem foi mantido por 6 dias. O líquido no receptor condensado do esterificador aquecido permaneceu claro por toda a demonstração, indicando que quaisquer sólidos no subproduto condensado do
10 1,3-propanodiol era capaz de dissolver.

Utilizando apenas 1,3-propanodiol para a fabricação da calda, as cores dos polímeros L e b foram medidas como sendo de cerca de 83,2 e 6,5, respectivamente. Após começar o novo ciclo, as cores dos polímeros L e b mudaram apenas levemente para 82,1 e 7,1, respectivamente. A reciclagem
15 direta do 1,3-propanodiol da pré-condensação e os coletores redondos de acabamento forneceram, desta maneira, um método eficaz para a reciclagem do 1,3-propanodiol para fabricar polímero de alta qualidade sem a purificação do 1,3-propanodiol reciclado ou o manuseio e aditivos adicionais, conforme recomendado na literatura.

20 **PROCEDIMENTOS PARA OS EXEMPLOS 2 A 9 E EXEMPLOS COMPARATIVOS 1 E 2**

Os Exemplos 2 a 9 e Exemplos Comparativos 1 e 2 estão relacionados à determinação da quantidade de precipitação dos subprodutos da polimerização, principalmente do dímero cíclico de tereftalato de trimetileno no 1,3-propanodiol recirculante. O equipamento utilizado para estes exemplos
25 é descrito abaixo.

O equipamento era um banho circulante controlado por temperatura conforme ilustrado na Figura 1. Para os Exemplos 2 e 3, o banho 1 continha cerca de 3,5 L do 1,3-propanodiol misturado com 1% em peso do

dímero cíclico de tereftalato de trimetileno. A saída do banho circulante foi ligada a um tubo de vidro 2 de diâmetro interno de 0,25 polegada linear de um trocador de calor resfriado por água. A água fia de um segundo banho de circulação 6 foi passada através da camisa 3 ao longo do exterior do tubo de vidro. A mistura aquecida do 1,3-propanodiol e do dímero cíclico de tereftalato de trimetileno foi circulada através do tubo de vidro interno 2 em uma velocidade de fluxo inicial de cerca de 550 cc/min. Os pares termoeletricos 4 e 5 foram montados na entrada e na saída, respectivamente, do tubo de vidro. Após 24 horas de operação contínua, o tubo de vidro interno foi removido e enxaguado com água. Após o enxágüe, uma camada de precipitado branco aderiu ao interior do tubo de vidro interno.

Na operação, as temperaturas na entrada e na saída da mistura de 1,3-propanodiol/ dímero cíclico de tereftalato de trimetileno foram monitoradas. Uma vez que a precipitação e a obstrução ocorreram no ponto de fluxo restrito, uma diminuição gradual no fluxo resultou no maior resfriamento ou uma menor temperatura de saída. Conseqüentemente, a diferença na temperatura de saída entre o começo e o final do teste foi tomada como uma medida da quantidade de precipitação.

Para os Exemplos 4 a 9 e o Exemplo Comparativo 2, a saída do banho circulante foi ligada ao tubo de vidro 2 de diâmetro interno de 5/32 polegada e 12,5 polegada de comprimento, que foi inserido dentro de um tubo de vidro 3 de diâmetro interno de 1 polegada por 9,39 polegadas de comprimento. A mistura aquecida do 1,3-propanodiol e do dímero cíclico de tereftalato de trimetileno foi circulada através de um tubo de vidro interno 2 em cerca de 340 cc/min e a água de resfriamento de um segundo banho circulante 6 foi passada através do tubo de vidro externo 3.

EXEMPLOS 2 E 3 E EXEMPLO COMPARATIVO 1

No Exemplo Comparativo 1, a mistura do 1,3-propanodiol e do

dímero cíclico de tereftalato de trimetileno foi circulada através do tubo de vidro 2 de diâmetro interno de 0,25 polegada em uma temperatura de entrada de 55,2°C e nos Exemplos 2 e 3 a 45,3°C e 39,7°C, respectivamente. Os resultados estão na Tabela 1.

5

TABELA 1

	Exemplo Comparativo 1	Exemplo 2	Exemplo 3
% em peso dímero cíclico	1,0	1,0	1,0
Temperatura Interna (°C)	55,2	45,3	39,7
Temperatura Externa Inicial (°C)	55,3	43,7	38,2
Duração do Teste (horas)	24	24	24
Temperatura Externa Final (°C)	52,3	43,7	38,2
Queda da Temperatura Externa (°C)	1	0	0

No Exemplo Comparativo 1, onde a temperatura de circulação estava acima de 50°C entrando no trocador de calor, a precipitação e a obstrução ocorreram a ponto de restringir o fluxo como evidência do maior resfriamento após 24 horas, isto é, menor temperatura de saída. Em contraste, nos Exemplos 2 e 3, onde a temperatura de circulação estava abaixo de cerca de 50°C, não houve essencialmente diminuição na temperatura de saída, que era indicativa de nenhuma obstrução, ou mínima. Isto indicou que a manutenção do subproduto condensado circulante do 1,3-propanodiol em temperaturas não superiores a cerca de 50°C minimizou a quantidade de obstrução causada pela precipitação do dímero cíclico.

EXEMPLOS 4 A 7

Estes exemplos foram realizados com um equipamento utilizando um tubo de saída de 5/32 polegada ao invés do tubo de saída 2 de 0,25 polegada utilizado nos Exemplos 2 e 3. Portanto, espera-se que o efeito da obstrução na restrição do fluxo seja maior nestes exemplos do que nos

20

anteriores. Os resultados estão na Tabela 2.

TABELA 2

	Exemplo 4	Exemplo 5	Exemplo 6	Exemplo 7
% em peso dímero cíclico	1,0	1,0	1,5	5,0
Temperatura Interna (°C)	49,9	45,0	50,0	45,5
Temperatura Externa Inicial (°C)	47,0	42,0	46,0	41,5
Duração do Teste (horas)	24	24	24	24
Temperatura Externa Final (°C)	45,5	41,1	45,4	40,7
Queda da Temperatura Externa (°C)	1,5	0,9	0,6	0,8

Conforme esperado, o efeito do tubo de menor diâmetro nestes exemplos era, de alguma forma, de aumentar a queda de temperatura na saída observada. Entretanto, a comparação dos resultados dos Exemplos 5, 6 e 7 para aqueles do Exemplo 4 indicam que quando a temperatura de circulação era menor a cerca de 50°C, a quantidade de precipitação/ obstrução era menor do que era a cerca de 50°C conforme evidenciado a partir das quedas de temperatura. Assim, em adição à demonstração das vantagens da utilização de uma menor temperatura, foi revelado de modo inesperado que ao aumentar o teor do dímero cíclico, a obstrução diminuía.

EXEMPLOS 8 E 9 E EXEMPLO COMPARATIVO 2

Estes exemplos ilustram o efeito da precipitação e da obstrução do aumento do nível de sólidos do dímero cíclico de tereftalato de trimetileno e do poli(tereftalato de trimetileno). Estes exemplos foram realizados utilizando o mesmo equipamento descrito acima para os Exemplos 4, 5, 6 e 7.

Em todos estes exemplos, um baixo nível de tereftalato de dimetileno (DMT) foi incluído na mistura de 1,3-propanodiol para simular a situação onde o tereftalato de dimetila é utilizado como material de partida para a preparação do poli(tereftalato de trimetileno). O poli(tereftalato de trimetileno)

utilizado nestes exemplos possuía uma viscosidade intrínseca de 1,02 dl/g e foi criomóido e selecionado por filtro em uma malha acima de 80 no Exemplo 9 e uma malha entre 60 e 80 no Exemplo 8.

Os resultados estão a Tabela 3.

5

TABELA 3

	Exemplo Comparativo 2	Exemplo 8	Exemplo 9
% em peso dímero cíclico	1,0	1,0	1,0
% em peso DMT	0,2	0,2	0,2
% em peso PTT	0	1,0	1,0
Tamanho de Malha PTT	-	60 – 80	>80
Temperatura Interna (°C)	50,0	50,4	50,5
Temperatura Externa Inicial (°C)	47,0	47,7	47,0
Duração do Teste (horas)	24	90	65
Temperatura Externa Final (°C)	43,5	43,5	43,7
Queda da Temperatura Externa (°C)	3,5	4,0	2,3

A comparação do Exemplo 4 com o Exemplo Comparativo 2 mostrou que a adição de pequenas quantidades de tereftalato de dimetila acelera a obstrução. Assim, a temperatura de entrada de 50°C, que era aceitável sem a presença do tereftalato de dimetila (Exemplo 4) é menos aceitável na presença do tereftalato de dimetila (Exemplo Comparativo 2) e uma menor temperatura de entrada deve ser mantida quando o tereftalato de dimetila estiver presente. Entretanto, os resultados dos Exemplos 8 e 9 demonstram que ao aumentar o nível de sólidos, em particular, os níveis de dímero cíclico de tereftalato de trimetileno e o poli(tereftalato de trimetileno), na circulação do 1,3-propanodiol pela adição de 1% em peso de poli(tereftalato de trimetileno) foi possível reduzir o nível de precipitação/ obstrução conforme medido pela queda da temperatura de saída (isto é, quando a precipitação e a

10

15

obstrução ocorrer, o fluxo restrito causa uma diminuição do resfriamento ou uma maior queda da temperatura de saída). Deve ser mencionado que no Exemplo 9, a recirculação foi realizada por 65 horas quando comparado a apenas 24 horas para o Exemplo Comparativo 2, mas apesar disto, resultou em um menor nível de obstrução. No caso do Exemplo 8, a recirculação foi realizada por 90 horas e resultou em cerca do mesmo nível de precipitação que observado no Exemplo Comparativo 2 após 24 horas.

A descrição anterior das realizações da presente invenção foi apresentada para os propósitos apenas de ilustração e descrição. Ela não pretende ser exaustiva ou limitar a presente invenção nas formas precisas descritas. Muitas variações e modificações das realizações descritas no presente serão óbvias para o técnico no assunto regular na luz da descrição.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO CONTÍNUO PARA A PRODUÇÃO DE POLI(TEREFTALATO DE TRIMETILENO), caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

5 (a) produção contínua de oligômeros de poli(tereftalato de trimetileno) que compreendem unidades de repetição de 1,3-trimetileno e tereftalato e com um grau de polimerização de cerca de 1,9 a cerca de 3,5 por (i) reação de troca de éster do tereftalato de dimetila com excesso de 1,3-propanodiol em uma temperatura elevada ou (ii) reação de esterificação direta do
10 ácido tereftálico com excesso de 1,3-propanodiol em uma temperatura elevada;

(b) pré-condensação contínua dos oligômeros de poli(tereftalato de trimetileno) para formar um pré-polímero de poli(tereftalato de trimetileno) com uma viscosidade intrínseca de pelo menos cerca de 0,23 dl/g e subprodutos gasosos que compreendem o subproduto volatilizado do 1,3-propanodiol; e

15 (c) polimerizar continuamente o pré-polímero de poli(tereftalato de trimetileno) para formar poli(tereftalato de trimetileno) de maior peso molecular com uma viscosidade intrínseca de pelo menos cerca de 0,55 dl/g e os subprodutos gasosos adicionais que compreendem o subproduto volatilizado do 1,3-propanodiol,

20 em que:

(i) os subprodutos gasosos e os subprodutos gasosos adicionais são condensados em pelo menos dois condensadores em spray para formar pelo menos duas correntes de subproduto condensado do 1,3-propanodiol, que são então coletadas em pelo menos um coletor redondo; e

25 (ii) pelo menos uma porção do subproduto condensado do 1,3-propanodiol, sem purificação, é alimentada de volta nas reações de esterificação direta ou trocadora de éster em um ou mais locais onde a temperatura é de cerca de 150°C ou maior.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os subprodutos gasosos são condensados em um condensador de spray para formar pelo menos uma corrente do subproduto condensado do 1,3-propanodiol, os subprodutos gasosos adicionais são condensados em um condensador em spray para formar pelo menos uma corrente do subproduto condensado do 1,3-propanodiol, e então o subproduto condensado do 1,3-propanodiol é coletado em um ou mais coletores redondos, e em que o subproduto condensado do 1,3-propanodiol sem purificação é então alimentado de volta na reação de troca de éster ou de esterificação direta em um ou mais locais onde a temperatura é de cerca de 150°C ou maior.

3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o subproduto condensado de 1,3-propanodiol compreende o 1,3-propanodiol e um subproduto sólido que compreende uma mistura de dímero cíclico de tereftalato de trimetileno e oligômeros de poli(tereftalato de trimetileno).

4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a cor Hunter b do poli(tereftalato de trimetileno) de maior peso molecular está abaixo de cerca de 11,5.

5. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o poli(tereftalato de trimetileno) de maior peso molecular possui uma viscosidade intrínseca de pelo menos cerca de 0,91 dl/g.

6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o subproduto condensado do 1,3-propanodiol dos subprodutos gasosos e dos subprodutos gasosos adicionais é coletado em pelo menos um coletor redondo e entra em pelo menos um coletor redondo em uma temperatura não superior a cerca de 50°C.

7. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que (i) os subprodutos gasosos são condensados

em pelo menos um condensador em spray para formar pelo menos uma corrente do subproduto condensado do 1,3-propanodiol que é então coletada em pelo menos um coletor redondo, (ii) a temperatura do subproduto condensado do 1,3-propanodiol que entra em pelo menos um coletor redondo é de cerca de 50°C ou menor; (iii) uma porção do subproduto condensado do 1,3-propanodiol é transferida do coletor redondo em pelo menos um trocador de calor em que ela é resfriada e, então pulverizada em pelo menos um dos condensadores do spray para condensar os subprodutos gasosos; e (iv) pelo menos 75% em peso do subproduto condensado do 1,3-propanodiol sem purificação é alimentado de volta na reação de esterificação direta e de troca de éster em um ou mais locais onde a temperatura é cerca de 150°C ou maior.

8. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a reação de esterificação direta é utilizada na etapa (a).

9. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a reação de troca de éster é utilizada na etapa (a).

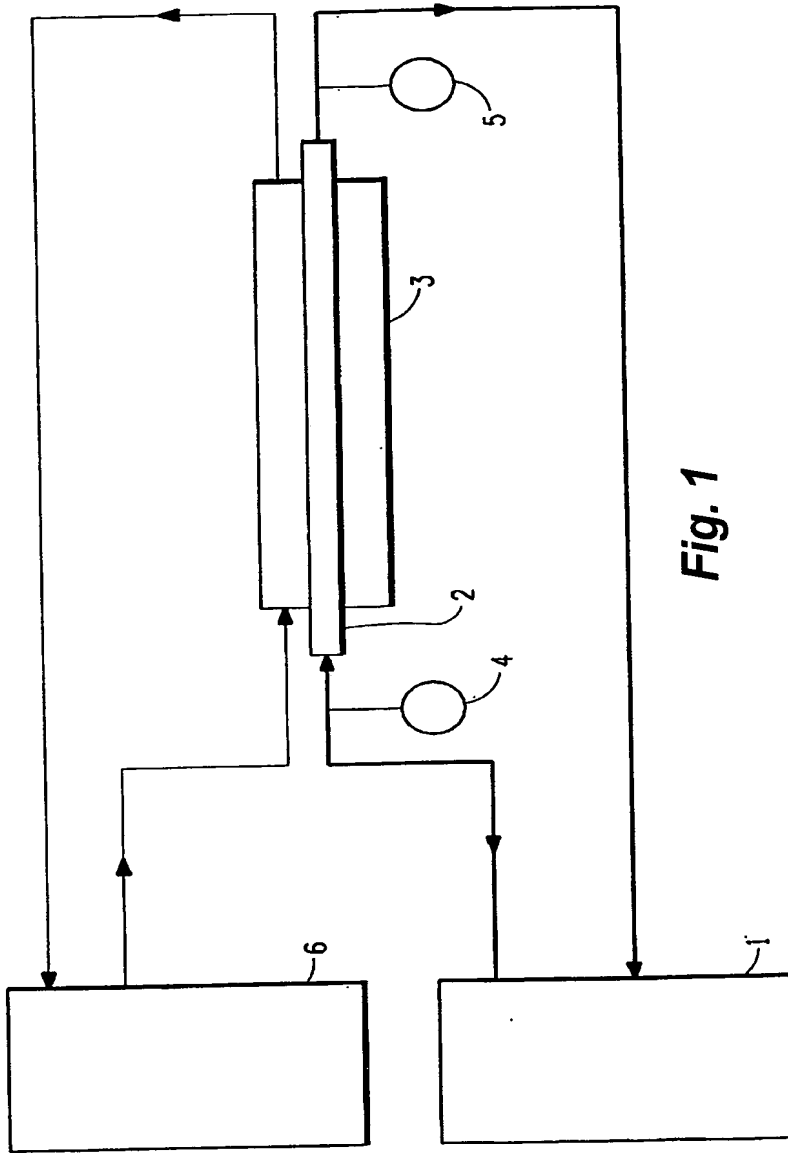


Fig. 1

RESUMO**“PROCESSO CONTÍNUO PARA A PRODUÇÃO DE POLI(TEREFTALATO DE TRIMETILENO)”**

A presente invenção se refere a um processo contínuo para a
5 produção de poli(tereftalato de trimetileno), em que o subproduto de 1,3-propanodiol
gasoso resultante do processo sendo condensado em um condensador, e uma
porção do subproduto condensado é reciclada de volta ao processo.