

EX-D
837/52 E

17 D



321142

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

HANS J. ZIMMER VERFAHRENSTECHNIK

de nacionalidad alemana, con domicilio en
Borsigallee 1 - 7, Frankfurt (Main), Ale-
mania, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR FRACCIONES DE
BAJO PESO MOLECULAR DE COMPUESTOS POLIME-
RICOS ALTOS"

=====

Inventores: Hans-Ferdinand Geisler,
Helmut Langanke

Prioridad: Solicitud de patente alemana
Z 11247 IVd/39c de 23.12.1964.

17 DIC.



321142

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a un procedimiento para separar fracciones de bajo peso molecular de compuestos poliméricos altos por destilación al vacío. - - - - -

- 5. En la fabricación de fibras sintéticas y además en general en la fabricación de productos poliméricos altos, el problema de la separación más o menos completa de fracciones de bajo peso molecular de los compuestos poliméricos altos formados juega un papel importante. Por ejemplo, la caprolactama polimerizada --que constituye el producto de
- 10. partida para la fabricación de fibras poliamídicas ("Nylon-6")-- contiene generalmente después de la polimerización todavía 10 a 12% aproximadamente de fracciones de bajo peso molecular solubles en agua, que se componen substancialmente de caprolactama monómera así como de caprolactama dímera
- 15. y trímera (en lo sucesivo designadas por compuestos oligómeros). Estas fracciones de bajo peso molecular perturban el tratamiento ulterior del producto de la polimerización e influyen desfavorablemente en la calidad del producto terminado.
- 20. Por ello deben ser separados del producto de la polimerización antes de efectuarse el hilado. - - - - -

Tratándose de fibras poliamídicas, la separación de las fracciones de bajo peso molecular del producto de la po

17 D



321142

limerización se efectúa usualmente por extracción de la fase sólida (en forma de recortes o de granulado) con agua a elevada temperatura. Después de la extracción se seca el producto y finalmente se le funde de nuevo para hilarlo. No

- 5. obstante, han sido también efectuados ensayos eludiendo el paso a la fase sólida para liberar directamente de la masa fundida resultante de la polimerización de caprolactama las fracciones de bajo peso molecular y consiguientemente para hacer posible un hilado directo de la masa fundida. En relación a este objetivo ha sido ya propuesto, por ejemplo, someter la masa polimérica fundida a una destilación al vacío o a una extracción por insuflación de vapor de agua o a un tratamiento con gases inertes en un evaporador de capas delgadas. - - - - -

- 15. Entre los procedimientos propuestos para separar directamente las fracciones de bajo peso molecular de la masa polimérica fundida, la destilación al vacío es el que promete el mejor resultado, puesto que solo requiere cortos intervalos de tiempo y eligiendo convenientemente las condiciones de presión y temperatura puede abarcar en una pasada el compuesto monómero junto con los compuestos oligómeros, al me- nos en una medida suficiente. Como grupo de vacío puede utilizarse normalmente un aspirador de chorro de vapor de uno o varios escalones, después del cual se conecta un condensador apropiado. - - - - -

A causa de la reducida tensión del vapor de los compues- tos oligómeros, para la ejecución práctica de la destilación

321142



al vacío es necesario un vacío inferior a 30 Torr y una elevada temperatura de evaporación (cuyo límite superior es de unos 270°C a 280°C debido a que la velocidad de reconstitución de las fracciones de bajo peso molecular aumenta al disminuir la temperatura).

5. Ahora bien, operando de esta manera se presenta una dificultad considerable debida al hecho de que los compuestos oligómeros empiezan a fundir por encima de la temperatura de fusión del producto polimérico alto (que es de unos 220°C) y por lo tanto a la temperatura de

10. destilación no se presentan en estado líquido, sino que solo están disueltos en la masa fundida a causa de su reducida concentración. Ello tiene por consecuencia que en la destilación al vacío los compuestos oligómeros están sometidos propiamente a una sublimación y al condensarse se depositan

15. en estado sólido, en tanto que el compuesto monómero --cuya tensión del vapor es ya relativamente alta en la proximidad de la temperatura de destilación-- se condensa en estado líquido. Por lo tanto, no es posible condensar juntos en estado sólido el compuesto monómero y los compuestos oligómeros, por cuyo motivo para un funcionamiento continuo hace

20. falta emplear condensadores alternativos o condensadores dotados de rascadores y para un funcionamiento intermitente hacen falta grandes condensadores de materia sólida que tienen que ser descargados por fusión después de cada etapa. Todo

25. ello es bastante costoso en cuanto a aparatos y muy desfavorable en cuanto a consumo energético. Además, existe constantemente un gran peligro de obstrucción de la instalación de aspiración. - - - - -



321142

- No es posible evitar estas dificultades de una separación simultánea del compuesto monómero y los compuestos oligómeros mediante una destilación en dos fases en la que se separase primero el compuesto monómero y luego los compuestos oligómeros, porque a medida que disminuye la proporción de compuesto monómero en la masa polimérica fundida disminuye también la tensión del vapor de este compuesto monómero, cosa que hace prácticamente imposible una separación suficiente del mismo sin separar simultáneamente los compuestos oligómeros. Además, en el caso de caprolactama polimerizada, debido al hecho de que la fracción monómera y la fracción polímera se encuentran en la masa fundida en un estado de equilibrio químico reversible, se produce después de la separación del compuesto monómero una reconstitución del mismo a expensas de la fracción polímera, con lo cual en una segunda fase de destilación volvería ya a existir nuevo compuesto monómero. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- En el caso de otros compuestos poliméricos altos aparecen problemas análogos a los que acaban de exponerse en el ejemplo de fabricación de fibras poliamídicas. Por ejemplo en la fabricación de fibras de poliéster por policondensación del producto de esterificación diglicoltereftalato se libera etilenglicol, que debe ser aspirado de manera continua. Pero con ello se arrastran simultáneamente pequeñas cantidades del diglicoltereftalato que es casi insoluble y funde a elevada temperatura. - - - - -
- 20.
- 25.

Las antecitadas dificultades que aparecen al separar de compuestos poliméricos altos, por destilación al vacío,



321142

- fracciones vaporizables de bajo peso molecular (de monómero y de oligómero), son evitadas según la invención a base de aspirar del compuesto polimérico alto los vapores de bajo peso molecular mediante un aspirador de chorro de vapor que
- 5. es mantenido a un nivel de temperatura suficientemente alto para evitar la condensación de estos vapores, y seguidamente hacerlos condensar en un condensador junto con el agente de arrastre del aspirador de chorro de vapor. El necesario nivel de temperatura del aspirador de chorro de vapor puede
 - 10. establecerse con seguridad calefaccionando el aspirador de chorro de vapor mediante dispositivos calefactores apropiados (por ejemplo un calefactor por inducción o una camisa calefactora alimentada con vapor) y/o alimentando con vapor de arrastre recalentado que, a pesar del enfriamiento que
 - 15. se produce con la expansión, quede a una temperatura tan elevada que todas las partes del aspirador de chorro de vapor resulten suficientemente calefaccionadas. De esta manera, se logra en todos los casos que los compuestos oligómeros pasen por el aspirador de chorro de vapor sin condensarse.
 - 20. se. - - - - -

La ejecución del procedimiento según la invención no queda ligada a unos aparatos determinados siempre que se establezcan con seguridad las necesarias condiciones operativas. Así, el aspirador de chorro de vapor puede ser de uno

- 25. o varios escalones, cuyo eyector, difusor y carcasa se encuentren a la temperatura elevada que es necesaria, mientras que, como condensador, puede utilizarse por ejemplo un condensador de mezcla o un condensador de superficie. - - - -

321142



17 D

En lo que concierne a la naturaleza y cantidad del vapor de arrastre, una realización conveniente de la invención puede elegirse de modo tal que, después de la condensación conjunta, la fracción de bajo peso molecular quede

5. totalmente disuelta en el vapor de arrastre condensado. Por ejemplo, eligiendo convenientemente dentro de ciertos límites el número de escalones del chorro de vapor puede regularse el peso del vapor de arrastre respecto al peso de las fracciones de bajo peso molecular aspiradas de modo tal que,

10. incluso a la temperatura normal del agua de refrigeración (por ejemplo 20°C), los compuestos oligómeros se condensen en una forma que haga posible la utilización de un condensador cualquiera de tipo sencillo. Además, en el caso en que la cantidad de vapor de arrastre es suficiente para pro-

15. ducir el vacío necesario pero no para disolver las fracciones de bajo peso molecular aspiradas, cabe efectuar en el condensador una alimentación adicional de agua u otro líquido adecuado, a fin de que las fracciones de bajo peso molecular se mantengan en solución. - - - - -

20. Seguidamente, en ejemplos de realización, se explicarán con detalle otras particularidades de la invención, haciendo referencia al dibujo adjunto. - - - - -

Dicho dibujo representa esquemáticamente una instalación de destilación al vacío con condensador acoplado. - -

25. Ejemplo I

En un reactor apropiado, preferentemente de trabajo con

321142



tínuo, por ejemplo un tubo VK, se polimeriza caprolactama de la manera usual. El producto de la polimerización, que contiene aproximadamente 7,5% de caprolactama monómera y a proximadamente 3% de caprolactama oligómera, es aportado a

5. la cabeza 3 de un recipiente evaporador 2 por intermedio de una tubería 1. El recipiente evaporador 2 consiste preferentemente en un evaporador de capas delgadas. En la cabeza 3 el producto de la polimerización se distribuye en ca

10. pa delgada por la superficie del recipiente evaporador 2. El producto desciende por la superficie interior del recipiente evaporador 2 y se acumula en el fondo 4, de donde es retirado por ejemplo mediante un tornillo de descarga 5 accionado por un motor, y por intermedio de una tubería 6 es aportado en seguida a la etapa de tratamiento ulterior, por

15. ejemplo la etapa de hilado. El recipiente evaporador 2, la tubería de alimentación 1 y la tubería de descarga 6 son calefaccionados de manera apropiada, por ejemplo mediante una camisa calefactora alimentada con vapor. - - - - -

20. Conectado a la cabeza 3 del recipiente evaporador 2 mediante una tubería 7 se encuentra un aspirador de chorro de vapor 8 de dos escalones, el cual por intermedio de tuberías de alimentación 9 recibe vapor de agua a 6 atmósferas efectivas como agente de arrastre. A continuación del aspirador de chorro de vapor está conectado un condensador 12 (por

25. ejemplo un condensador de superficie), que por intermedio de un circuito 10 es refrigerado con agua a unos 20°C. El producto condensado es retirado del condensador 12 a través de una tubería 11. - - - - -

321142



- Mediante los dos aspiradores de chorro de vapor se produce en el recipiente evaporador 2 una presión de 2 Torr aproximadamente. Simultáneamente, mediante la camisa calefactora, se mantiene en el recipiente evaporador una temperatura de unos 260°C. De esta manera, de la masa polimérica fundida que es aportada por la tubería 1, se evaporan el compuesto monómero y los compuestos oligómeros con una extensión tal que la masa fundida conserva en la tubería de descarga 6 un contenido de 0,5% de compuesto monómero y de 1,5% aproximadamente de compuestos oligómeros. Como es natural debe procurarse que el tratamiento ulterior de la masa fundida de la tubería 6 sea efectuado con suficiente rapidez para que no se formen nuevos compuestos de bajo peso molecular a causa de restablecerse el equilibrio químico. -
15. Las fracciones de bajo peso molecular que se vaporizan son comprimidas por el aspirador 2 de chorro de vapor 8 a unos 25 Torr. Los dos escalones del aspirador de chorro de vapor 8, así como la tubería de unión 7, son convenientemente mantenidos a una temperatura de unos 280°C mediante un dispositivo calefactor, por ejemplo una camisa calefactora alimentada con vapor (que no ha sido representada gráficamente), con lo cual ninguna condensación de los compuestos oligómeros puede tener lugar en la tubería 7 ni en el aspirador de chorro de vapor 8. - - - - -
20. En el condensador 12 los vapores aspirados se condensan junto con el vapor de arrastre, manteniéndose el vacío necesario para el condensador por ejemplo mediante una bom-
- 25.

321142

17 DIC



ba de anillo de agua. La cantidad de vapor de arrastre tiene que regularse de modo que aproximadamente se consuman 15 partes en peso de vapor de arrastre por cada parte en peso de vapores de bajo peso molecular aspirados. De esta manera se produce en el condensador una solución acuosa de fracciones de bajo peso molecular de aproximadamente 6,7%. A esta concentración los compuestos oligómeros también se disuelven totalmente, con lo cual la solución puede ser retirada sin dificultad alguna por ejemplo mediante un montaje barométrico de los dos escalones del chorro de vapor y del condensador 12 por intermedio de la tubería 10. La solución de producto condensado que se retira es convenientemente concentrada por evaporación y luego transformada por destilación nuevamente en caprolactama. - - - - -

15. Ejemplo II

Con etilenglicol en presencia de un catalizador se esterifica de la manera usual dimetiltereftalato transformándolo en diglicoltereftalato con separación continua del alcohol metílico formado. Este producto de la esterificación es seguidamente transformado en un poliéster por condensación con ayuda de otro catalizador. Operando así se desdobra etilenglicol, que hace falta separar de manera continua, a fin de no interrumpir la formación de cadenas. - - - - -

25. Para separar suficientemente el etilenglicol es necesario un vacío, que en la fase final debe ser de 0,4 Torr aproximadamente. Ahora bien, con este vacío, se aspira junto con



321142

el etilenglicol una pequeña cantidad del producto de este-
 rificación diglicoltereftalato, que posee una tensión del
 vapor relativamente alta. Pero el punto de fusión del di-
 glicoltereftalato es tan elevado y su solubilidad en el eti-
 lenglicol tan reducida, que se precipita en estado sólido
 al condensarse el etilenglicol. Además, su condensación
 puede llegarse a producir en las paredes del aspirador de
 chorro de vapor, con lo cual este aspirador se obstruiría.-

A fin de evitar estas dificultades, se recalienta a u-
 na temperatura de 450°C el vapor de arrastre del aspirador
 de chorro de vapor antes de que entre en el eyector. De es-
 ta manera se evita la condensación del diglicoltereftalato
 en el aspirador de chorro de vapor, dejando de producirse
 obstrucciones incluso en caso de funcionamiento continuo.

Tal como se explicó ya precedentemente en el Ejemplo I, los
 vapores aspirados son condensados junto con el vapor de a-
 rrastrre en un condensador conectado después del aspirador de
 chorro de vapor. - - - - -

Habiendo efectuado la descripción que precede debe ha-
 cerse constar que el objeto de la presente Patente de Inven-
 ción es el que se define en los términos de la primera de
 las reivindicaciones que siguen, ya sea considerada aisla-
 damente, ya sea en combinación con una o varias de las rei-
 vindicaciones restantes. - - - - -

25. N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus te-

321142

17 DIC



territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para separar fracciones de bajo peso molecular de compuestos poliméricos altos, y en especial para separar por destilación al vacío fracciones vaporizables, caracterizado por aspirar del compuesto polimérico alto los vapores de bajo peso molecular mediante un aspirador de chorro de vapor que es mantenido a un nivel de temperatura suficientemente alto para evitar la condensación de estos vapores, y por hacerlos condensar seguidamente en un condensador junto con el agente de arrastre del aspirador de chorro de vapor. - - - - -

5. 10.

2.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque la aspiración de los vapores de bajo peso molecular se efectúa a una presión inferior a 30 Torr. - - - - -

15.

3.- Procedimiento según reivindicación 1 y 2, caracterizado porque el aspirador de chorro de vapor es calefaccionado a una temperatura superior a 200°C, mediante una unidad calefactora exterior, por ejemplo una camisa calefactora alimentada con vapor o un calefactor de inducción. - - - - -

20.

4.- Procedimiento según reivindicación 1 y 2, eventualmente en combinación con reivindicación 3, caracterizado por que el aspirador de chorro de vapor es alimentado con vapor de arrastre recalentado. - - - - -

25. 5.- Procedimiento según reivindicación 4, caracteriza-



321142

do porque el vapor de arrastre es recalentado como mínimo a 350°C. - - - - -

5. 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la condensación de los vapores de bajo peso molecular aspirados tiene lugar a una presión superior a 5 Torr. - - - - -

10. 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la alimentación del aspirador de chorro de vapor tiene lugar con vapor de arrastre de una naturaleza y en una cantidad tales que por condensación conjunta los vapores de bajo peso molecular que se condensan quedan en solución en el vapor de arrastre condensado. - - -

8.- "PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR FRACCIONES DE BAJO PESO MOLECULAR DE COMPUESTOS POLIMERICOS ALTOS". - - - - -

15. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de trece hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de una lámina de dibujos que la ilustra.

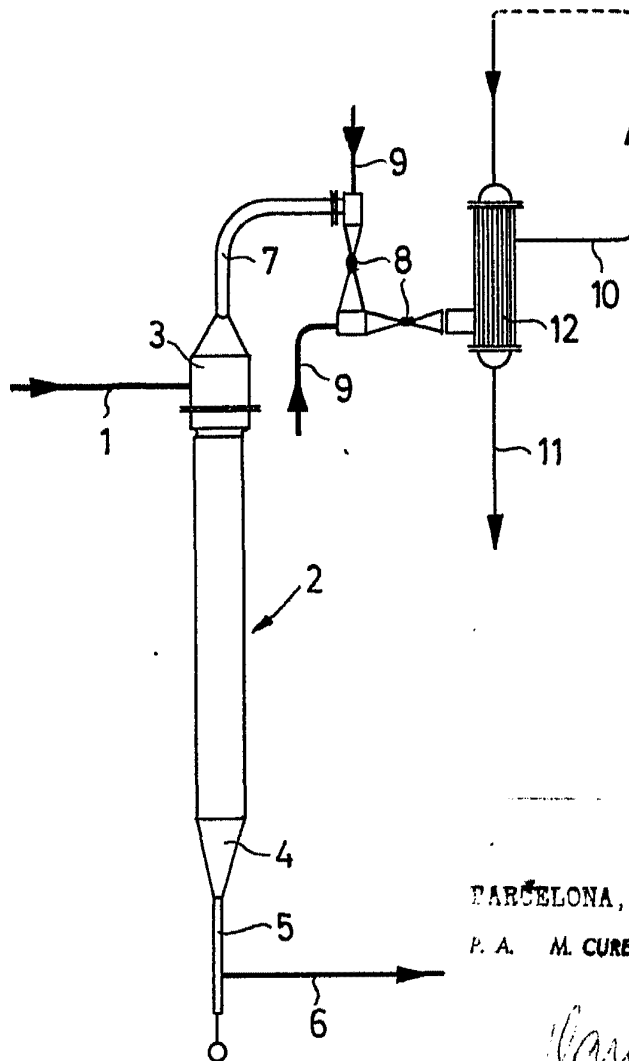
BARCELONA, 17 DIC. 1965

P. A. M. CURELL SUÑOL

Carbonell

Por Poder
Firmado: J. Carbonell

321142



BARCELONA, 17 DIC 1955

P. A. M. CURELL SUÑOL

Cartoner

Impreso en España