

328029

328029

Nº 328.029

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 AG

entidad alemana, domiciliada en Borsigallee 1,
Frankfurt (Main), República Federal de Alemania,
relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER POLIMEROS"

=====

Inventores: Manfred Dietze, Wolfgang Kraft,
Hans Scheller, Hansjürgen Ullrich
y Werner Albrecht.

Prioridades: Solicitudes de Patente en Estados
Unidos nos. 460.499, 460.258 y
460.174 del 1º junio 1965.



328029

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento para la producción continua de poliéster y, en particular, a la producción de tereftalato de polietileno. - - - - -

- 5. Es bien conocido producir tereftalato de polietileno efectuando primero un intercambio de ésteres de tereftalato de dimetilo y de etilenglicol para preparar tereftalato de bis-2-hidroxietilo en presencia de un catalizador de intercambio de ésteres y polimerizar subsiguientemente el producto de intercambio de ésteres por polimerización de condensación con o sin catalizador adicional. Es clásico efectuar la polimerización por medio de procesos discontinuos pero hasta ahora no ha habido ningún método práctico para la polimerización continua. - - - - -
- 10.

- 15. Es conocido además que el tiempo total de residencia de policondensación debe controlarse cuidadosamente cuando se prepara un producto de calidad uniforme. Según ello, los parámetros de la reacción, como la presión, temperatura, concentración, mezcla del policondensado, etc., deben conocerse para realizar un proceso continuo en el cual el producto sea de una calidad uniformemente alta. Además, es conocido que para la hilatura del producto polímero obtenido, especialmente para alcanzar números o dineros finos y altas resistencias, es necesario obtener la homogénea policondensación a fin de obtener el estirado óptimo de las fibras. Esto hace necesario que las condiciones
- 20.



328029

de reacción se controlen cuidadosamente durante todo el proceso. Es conocido además que, en procesos discontinuos para la producción de hilos y películas de tereftalato de polietileno, el poliéster debe secarse bajo condiciones extremas a

5. fin de que se funda subsiguientemente para la hilatura. Tal refusión conduce a un considerable esfuerzo térmico sobre el policondensado. Esta desventaja se evita por medio de la hilatura directa del producto que se estudia en esta invención.

10. Las dificultades en la transición de un proceso discontinuo a un proceso continuo residen, entre otras cosas, en la necesidad de una rápida eliminación del glicol que se vaporiza en la composición a condensar, para evitar con ello reacciones secundarias. Esto requiere que los reaccionantes sean sometidos a una gran área superficial durante la reacción, lo que mejora el régimen de evaporación del glicol. - - - - -

15. Se ha hallado ahora que la producción de poliésteres puede efectuarse por medio de un procedimiento continuo en el cual el producto de intercambio de ésteres de etilenglicol y de tereftalato de dimetilo se polimeriza en una serie de reactores con condiciones de reacción controladas cuidadosamente, dando por resultado un polímero de viscosidad uniforme, apropiado para la producción de fibras y películas. - - - - -

20. Es pues un objeto de esta invención proporcionar un procedimiento por medio del cual pueda producirse poliéster, particularmente tereftalato de polietileno, con un proceso continuo. - - - - -

25. Otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento continuo de poliesterificación en el cual la viscosidad del polímero resultante sea uniforme y en el cual bajen

328029



los costes de producción por disminución de la relación de tereftalato de dimetilo respecto al glicol necesario para efectuar el intercambio de ésteres. - - - - -

- Otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento por el cual, debido a la viscosidad uniforme y a la alta calidad del producto polímero, puedan prepararse, directamente del polímero fundido, fibras y películas, por lo que se eliminará la necesidad de preparar primero virutas o granulados con las consiguientes fases de trabajo de granulación, secado, transporte y refusión del granulado, reduciendo así el perjuicio térmico causado frecuentemente al poliéster cuando el granulado se seca y refunde. - - - - -
5. Otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento por el cual, debido a la viscosidad uniforme y a la alta calidad del producto polímero, puedan prepararse, directamente del polímero fundido, fibras y películas, por lo que se eliminará la necesidad de preparar primero virutas o granulados con las consiguientes fases de trabajo de granulación, secado, transporte y refusión del granulado, reduciendo así el perjuicio térmico causado frecuentemente al poliéster cuando el granulado se seca y refunde. - - - - -
10. En resumen, según esta invención, la transesterificación de etilenglicol y de tereftalato de dimetilo se conduce o

15. realiza en un reactor de forma general horizontal, dotado de cámaras, en el cual hay formadas una pluralidad de cámaras por medio de placas separadoras aisladas verticales. El producto tereftalato de bis-2-hidroxi-etilo pasa sucesivamente a través de las cámaras, que están mantenidas a temperaturas progresivamente más altas, por medio de aberturas de las partes inferiores de las placas separadoras. Durante la reacción de transesterificación, se destila metanol de la masa de reacción y se condensa y refluja al reactor el etilenglicol vaporizado. - - - - -
20. El producto éster se bombea entonces sucesivamente a través de tres reactores de policondensación en los cuales la temperatura se mantiene progresivamente más alta y la presión progresivamente más baja. En cada reactor se elimina del sistema una parte del etilenglicol en vapor. El producto polí-

25. El producto éster se bombea entonces sucesivamente a través de tres reactores de policondensación en los cuales la temperatura se mantiene progresivamente más alta y la presión progresivamente más baja. En cada reactor se elimina del sistema una parte del etilenglicol en vapor. El producto polí-

328029



mero final según la invención es de viscosidad uniforme y está a punto para ser configurado en fibras o películas. - - - - -

Intercambio de Esteres

- Como es generalmente conocido, al realizar el intercambio
- 5. de ésteres de etilenglicol y tereftalato de dimetilo a tereftalato de bis-2-hidroxi-etilo, son esenciales tres parámetros, a saber, la relación molar de glicol respecto a tereftalado de dimetilo, la temperatura y el tiempo de residencia en el reactor. Es deseable que la duración del intercambio de ésteres sea tan corta como sea posible siempre que se alcance aún
 - 10. un alto grado de precondensación. Es también deseable reducir a un mínimo la relación molar de tereftalato de dimetilo y glicol, sin afectar adversamente el grado de intercambio de ésteres ni la calidad del producto de intercambio de ésteres.
 - 15. Es también deseable un alto grado de precondensación para reducir al mínimo las pérdidas de producto a la entrada de la primera fase de policondensación. - - - - -

- La reacción de intercambio de ésteres de la invención se efectúa en una pluralidad de fases, menos de 10, y preferentemente de 5 a 7, en un reactor dotado de cámaras en el
- 20. cual la temperatura del reactor aumenta de fase a fase para arrastrar el metanol que se acumula y para acelerar la reacción de transesterificación. Un aparato apropiado para efectuar el intercambio de ésteres de esta invención se describe en la patente norteamericana nº 3.245.762, presentada
 - 25. el 5 de abril de 1963. - - - - -

De manera general, el reactor deberá estar orientado horizontalmente y deberá estar provisto de separadores aisla-



328029

dos verticales que dividan la cámara de reacción en 10 o menos secciones situadas una al lado de otra. Deben preverse también medios de calentamiento y agitación en cada cámara y medios para condensar el etilenglicol en vapor para el reflujo a las cámaras, mientras se permite que el metanol en vapor sea eliminado como gas. Está provisto también de medios de evacuación por medio de los cuales puede controlarse el nivel de líquido en el reactor, por ejemplo una tubería de rebosadero, ajustable verticalmente. Gracias a la variación del nivel de líquido, puede controlarse el tiempo de residencia de los reaccionantes en el reactor. - - - - -

Al realizar el procedimiento, se bombean etilenglicol y tereftalato de dimetilo en el reactor con una relación de entre 2.2:1 y 1.5:1, y preferentemente alrededor de 1.80:1. La temperatura del reactor en la primera cámara es de aproximadamente 160-180°C, aumentando de una cámara a otra hasta un máximo, en la salida, de aproximadamente 250°C. El intervalo preferido de temperaturas es de 180°C a 230°C. La presión del reactor es substancialmente atmosférica. El tiempo de residencia de los reaccionantes es de 3 a 8 horas, y preferentemente de aproximadamente 5 horas. - - - - -

En la tabla siguiente se presentan datos de operación y resultados para un proceso de 7 fases, que ilustran el intercambio continuo de ésteres de la invención. Se hace notar que los datos de la Tabla I se exponen en tres partes, cada una de las cuales ilustra la operación con dos parámetros constantes y con el tercer parámetro variable. - - - - -

328029



Tabla I

| Temperatura cámaras 1-7 | Reacción molar DMT/glicol | Tiempo residencia | Grado inter- cambio de és- teres (%) | Grado medio de polimeri- zación | |
|----------------------------|------------------------------|----------------------|---|---------------------------------------|-----|
| (°C) | | (horas) | | (n) | |
| 5. | 160-200 | 1: 2.2 | 5 | 96 - 97 | 1.0 |
| | 160-210 | 1: 2.2 | 5 | 97 - 99 | 1.1 |
| | 160-220 | 1: 2.2 | 5 | 100 | 1.5 |
| | 160-230 | 1: 2.2 | 5 | 100 | 1.6 |
| | 160-240 | 1: 2.2 | 5 | 100 | 2.0 |
| 10. | 160-250 | 1: 2.2 | 5 | 100 | 2.0 |
| | 160-240 | 1: 2.2 | 4 | 100 | 1.7 |
| | 160-240 | 1: 2.2 | 5 | 100 | 2.0 |
| | 160-240 | 1: 2.2 | 6 | 100 | 2.0 |
| | 160-240 | 1: 2.0 | 5 | 100 | 2.0 |
| 15. | 160-240 | 1: 1.9 | 5 | 100 | 2.0 |
| | 160-240 | 1: 1.8 | 5 | 100 | 2.0 |
| | 160-240 | 1: 1.7 | 5 | 100 | 2.0 |
| | 160-240 | 1: 1.6 | 5 | 100 | 2.0 |
| | 160-240 | 1: 1.5 | 5 | 90 - 95 | 2.0 |

20.

De la tabla 1 se deduce que con el control de los parámetros del proceso pueden alcanzarse condiciones óptimas y que es posible la reducción de las relaciones molares de DMT respecto al glicol de 1:2.2 mol, como se precisa en procesos discontinuos, a tan bajas como 1:1.6, lo que da por resultado

328029



considerables ahorros en los costes de producción. - - - - -

Además, debido a la composición constante de la mezcla de vapores que deja el reactor, se alcanza un grado uniforme y alto de pureza para el metanol liberado en el proceso de

- 5. intercambio de ésteres, que posteriormente se rectifica por destilación. - - - - -

Primer Reactor de Policondensación

Desde el reactor de intercambio de ésteres, el producto de transesterificación se envía continuamente a un primer reactor de policondensación en el cual se efectúa la primera fase de polimerización de condensación. En la solicitud norteamericana número 460258, presentada el 1 Junio 1965 se describe un reactor apropiado. Posteriormente se darán detalles sobre la construcción de este reactor. - - - - -

- 10.

- 15. En general, el reactor comprende una cámara vertical con una camisa de calentamiento. En el exterior de la cámara hay un intercambiador de calor a través del cual se recircula policondensado. Unos medios de agitación agitan constantemente el material en reacción de la cámara cuando circula entre la cámara y el intercambiador de calor. El producto policondensado es extraído del fondo de la cámara para transportarlo a un segundo reactor y se elimina etilenglicol como vapor por la parte superior. La relación de recirculado respecto al producto extraído está comprendida preferentemente entre 10:1 y 20:1. Variando la relación de recirculado se controla el tiempo de residencia en el reactor. Tal tiempo puede variar de 1 a 4 horas, y preferentemente alrededor de 3 horas. - - -
- 20.
- 25.



Por medio de la cámara encamisada y del intercambiador externo de calor, los reaccionantes se mantienen entre aproximadamente 255 y 270°C. Por medio de una bomba de vacío se elimina continuamente etilenglicol del reactor y la presión del reactor se mantiene entre 20 y 200 Torr, y preferentemente entre 25 y 150 Torr. La

5. tabla II siguiente, como la tabla I, ilustra en tres partes la operación del primer reactor de policondensación. En cada parte, dos parámetros son constantes y el tercero variable. - - - - -

Tabla II
(REACTOR I)

10.

| Temperatura (°C) | Tiempo residencia (horas) | Presión (Torr) | Pérdida de producto (%) | Vis- cosi- dad (η_{intr}) | Color del condensado |
|---------------------|---------------------------------|-------------------|-------------------------------|---|-------------------------|
| 240 | 3 | 50 | 1 | 0.06 | blanco |
| 15. 250 | 3 | 50 | 1 | 0.09 | blanco |
| 260 | 3 | 50 | 1 | 0.18 | blanco |
| 270 | 3 | 50 | 1 | 0.20 | blanco |
| 280 | 3 | 50 | 1 | 0.20 | amarillo |
| 260 | 1 | 50 | 1 | 0.06 | blanco |
| 20. 260 | 1.5 | 50 | 1 | 0.07 | blanco |
| 260 | 2 | 50 | 1 | 0.10 | blanco |
| 260 | 2.5 | 50 | 1 | 0.17 | blanco |
| 260 | 3 | 50 | 1 | 0.18 | blanco |
| 260 | 4 | 50 | 1 | 0.18 | amarillento |

328029



Table II (continuación)
(REACTOR I)

| | Temperatura (°C) | Tiempo residencia (horas) | Presión (Torr) | Pérdida de producto (%) | Vis- cosi- dad (η_{intr}) | Color del condensado |
|-----|---------------------|---------------------------------|-------------------|-------------------------------|---|-------------------------|
| 5. | 260 | 3 | 400 | 1 | 0.10 | amarillento |
| | 260 | 3 | 200 | 1 | 0.12 | amarillento |
| | 260 | 3 | 150 | 1 | 0.18 | amarillento |
| | 260 | 3 | 100 | 1 | 0.18 | blanco |
| 10. | 260 | 3 | 80 | 1 | 0.18 | blanco |
| | 260 | 3 | 50 | 1 | 0.18 | blanco |
| | 260 | 3 | 30 | 3-5 | 0.26 | blanco |
| | 260 | 3 | 10 | 10 | 0.29 | blanco |

15. A continuación, y con referencia a los planos anexos, se ilustran unos modos de realización del primer reactor de policondensación, correspondientes a la solicitud de patente norteamericana nº 460.258, citada anteriormente. En los planos: - - - - -

20. La fig. 1 es una vista lateral, parcialmente en sección, de una realización del primer reactor de policondensación de la invención; - - - - -

La fig. 2 es una vista detallada de una realización alternativa de la placa horizontal y de los medios de agitación del primer reactor de policondensación de la invención; - - - - -

25. La fig. 3 es una vista detallada de otra realización alternativa de la placa horizontal y de los medios de agitación de dicho reactor. - - - - -

En la fig. 1, el recipiente reactor ilustrado generalmente

328029



- en 1 es de configuración cilíndrica, está orientado verticalmente y está encamisado para proporcionar un espacio 2 que rodea el recipiente y en el que se mantiene fluido de calentamiento tal como difenilo líquido o en vapor. Rodeando la periferia interna de la mitad inferior del recipiente reactor 1 hay una pluralidad de separadores 3 orientados verticalmente que están fijados al recipiente 1 por cualquier medio convencional, por ejemplo por soldadura. Extendiéndose verticalmente a través del recipiente 1 hay una barra de mando 4 a la que están fijados impulsores 5 del tipo de estrella. El árbol 4 es movido por un motor 6 ilustrado esquemáticamente. El motor puede ser de cualquier tipo convencional. En la parte superior del recipiente 1 se prevé una conducción de salida 7 que está conectada a una fuente de presión reducida (no ilustrada) por la que se eliminan vapores de etilenglicol del recipiente 1 y por la que el recipiente 1 se mantiene a presión reducida. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- En el recipiente 1 se prevé también un tubo 8 que comunica con la parte superior del recipiente 1 a través de la pared del mismo y a través del cual puede añadirse al recipiente 1 material líquido o en polvo, tal como catalizador o agente deslustrante. El tubo 8 sirve también como conducción de entrada del precondensado a través de la cual se alimenta precondensado en el recipiente 1 por encima del nivel a que se mantiene el líquido en el recipiente. - - - - -
- 20.

- Debajo del nivel de líquido, ilustrado en 10, se prevé una placa separadora 11 que tiene una abertura central 12 a través de la cual sobresale la barra de agitación 4. La abertura 12 de la placa 11 es de diámetro suficientemente mayor que
- 25.



328029

- la barra 4 y que el impulsor inferior 5, de forma que el material líquido pueda fluir a través del espacio anular y de modo que la barra de agitación 4 con el impulsor inferior 5 pueda introducirse o sacarse del recipiente 1 si se desea, después
5. de que la placa 11 esté en posición. Hay fijado un disco 21 a la barra 4 para cubrir la abertura 12, por lo que se forma un espacio anular entre la placa 11 y el disco 21, que permite que el líquido fluya desde la parte superior del reactor a la parte inferior. Como se ilustra en la fig. 1, el disco 21 tiene
10. la forma de un plato invertido cuyos extremos solapan ligeramente los extremos exteriores, sobresalientes hacia arriba, de la placa 11. La realización de la fig. 2 ilustra el disco 21 orientado en el interior del orificio 12 de la placa 11. En la fig. 3 el disco es una placa plana espaciada ligeramente por
15. encima de la placa 11. La placa 11 puede ser horizontal pero preferentemente está algo inclinada como se ilustra en los planos para evitar la acumulación de gas debajo de la misma. Debajo del nivel de líquido 10 se prevé la tubería de flujo 13 cuyo extremo está encima de la placa 11. La tubería 13 comunica
20. a través del fondo del recipiente 1 con el intercambiador de calor 14. Se prevén medios 15 y 16 de indicación de temperatura, que pueden ser de cualquier tipo convencional, tales como termopares, para indicar la temperatura en la camisa y en la parte inferior del recipiente 1, respectivamente. En la parte inferior
25. del recipiente 1 hay un paso de salida 17 a través del cual se extrae el producto de policondensación. - - - - -

El intercambiador de calor 14 comprende una pluralidad de tubos 18 orientados verticalmente que pueden estar constituí-

328029



dos por cualquier material convencional, por ejemplo cobre o acero. Los tubos están rodeados por fluido de intercambio de calor que comunica también con la camisa que rodea las partes de entrada y salida del intercambiador de calor. En las partes superior e inferior del intercambiador de calor 14, hay placas separadoras 19 que dirigen el flujo de fluido a través de los tubos 18. El fluido de intercambio de calor, que puede ser difenilo líquido o en vapor, se hace circular por bombeo hacia y desde el recipiente intercambiador a través de las conexiones

10. 20. -----

15. Durante el funcionamiento, el material precondensado tal como tereftalato de bis-2-hidroxi-etilo, producido en un reactor de transesterificación, se bombea a través de la conducción de entrada 9 hacia el recipiente de reacción 1. El agitador 4 agita la masa líquida mientras que las placas separadoras 3 rompen el movimiento horizontal del material. El nivel de líquido se mantiene como se ilustra en 10 en el recipiente 1. Durante el funcionamiento el material líquido llena la tubería de flujo 13 y pasa al intercambiador de calor 14. El nivel de líquido del intercambiador de calor 14 se mantiene ligeramente más alto que el nivel del recipiente 1, como se ilustra en los planos, de forma que fluya material desde la parte superior del intercambiador 14 hacia el recipiente 1 por el efecto de sifón. El producto se extrae del recipiente 1 a través de la salida 17.

25. Los medios de agitación 5 agitan constantemente el material en reacción cuando circula entre el recipiente de reacción y el intercambiador de calor. Se extrae producto policondensado por el fondo de la cámara para transportarlo al

328029



segundo reactor de policondensación y se elimina etilenglicol en vapor a través de la salida 7. La relación de reciclado respecto al producto extraído está comprendida preferentemente entre 10:1 y 20:1. Variando la relación de reciclado, se controla el tiempo de residencia en el reactor. Tal tiempo puede variar desde 1 a 4 horas, y preferentemente alrededor de 3 horas. - - -

5. Por medio de la cámara encamisada 2 y del intercambiador de calor 14, los reaccionantes se mantienen entre aproximadamente 255 y 270°C. Por medio de la fuente de presión reducida que comunica con la salida 7, se elimina continuamente etilenglicol del reactor 1 y la presión del reactor se mantiene entre 20 y 200 Torr, preferentemente entre 50 y 100 Torr. - - - - -

Segundo Reactor de Policondensación

15. Del primer reactor de policondensación, el producto policondensado se bombea a un segundo reactor de policondensación en el cual se efectúa la segunda fase de polimerización. En la solicitud norteamericana nº 460174, presentada el 1 Junio 1965 se describe un reactor apropiado. Posteriormente, se darán detalles sobre la construcción de este reactor. - - - - -

20. En general, el reactor es un cilindro orientado horizontalmente que está compartimentado por placas separadoras verticales que pueden estar aisladas y a través de las cuales hay montado axialmente un eje rotativo con alas helicoidales o con anillos giratorios para el transporte y la agitación del producto de polimerización a través del reactor. Las cámaras se comunican a través de aberturas del fondo de las placas separadoras. El reactor está encamisado a lo largo de su periferia y la camisa

25.

328029



puede estar dividida en una pluralidad de camisas que pueden controlarse independientemente para proporcionar la variación de temperatura a lo largo del camino de flujo del producto polímero. - - - - -

- 5. La segunda fase de la reacción de polimerización se realiza preferentemente entre 260 y 280º y entre aproximadamente 1 y 20 Torr, preferentemente alrededor de 3 Torr. Durante la reacción se elimina etilenglicol en vapor. El tiempo de residencia es de 1 a 6 horas y preferentemente de alrededor de 3
- 10. horas. La tabla III, similar a las Tablas I y II, se presenta en cuatro partes que muestran el efecto, sobre el producto polímero, de la variación de temperatura, del tiempo de residencia en el reactor, de la presión y de la agitación. Con respecto a los datos de viscosidad, la Tabla III muestra que bajo
- 15. ciertas condiciones de operación del proceso el producto de salida del reactor II puede ya hilarse para preparar fibras. -

Tabla III
(REACTOR II)

| 20. | Temperatura (°C) | Tiempo residencia (horas) | Presión (Torr) | Agitador (Rpm) | Visco sidad (η_{intr}) | Color del condensado |
|-----|---------------------|---------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| | 260 | 3 | 5 | 50 | 0.42 | blanco |
| | 270 | 3 | 5 | 50 | 0.53 | blanco |
| | 275 | 3 | 5 | 50 | 0.55 | blanco |
| 25. | 280 | 3 | 5 | 50 | 0.58 | amarillo |

328029



Tabla III (continuación)

(REACTOR II)

| | Temperatura (°C) | Tiempo residencia (horas) | Presión (Torr) | Agitador (Rpm) | Visco- sidad (η_{intr}) | Color del condensado |
|-----|---------------------|---------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| 5. | 270 | 2 | 5 | 50 | 0.34 | blanco |
| | 270 | 2.5 | 5 | 50 | 0.40 | blanco |
| | 270 | 3 | 5 | 50 | 0.53 | blanco |
| | 270 | 4 | 5 | 50 | 0.56 | amarillento |
| 10. | 270 | 5 | 5 | 50 | 0.60 | amarillo |
| | 270 | 6 | 5 | 50 | 0.66 | amarillento |
| | 270 | 3 | 5 | 20 | 0.30 | blanco |
| | 270 | 3 | 5 | 30 | 0.36 | blanco |
| | 270 | 3 | 5 | 40 | 0.40 | blanco |
| 15. | 270 | 3 | 5 | 50 | 0.53 | blanco |
| | 270 | 3 | 5 | 60 | 0.63 | blanco |
| | 270 | 3 | 10 | 50 | 0.48 | blanco |
| | 270 | 3 | 5 | 50 | 0.53 | blanco |
| | 270 | 3 | 2 | 50 | 0.58 | blanco |
| 20. | 270 | 3 | 0.5 | 50 | 0.59 | blanco |

A continuación, y con referencia a los planos anexos, se ilustran unos modos de realización del segundo reactor de policondensación, correspondientes a la solicitud de patente norteamericana 460.174, citada anteriormente. En los planos: - - - - -

25. La fig. 4 es una vista lateral, parcialmente en sección, del segundo reactor de policondensación que realiza la invención; -

328029



La fig. 5 es una vista a lo largo de la línea 5-5 de la fig. 4; - - - - -

5. La fig. 6 es una vista lateral, parcialmente en sección, de una realización alternativa del segundo reactor de policondensación de la invención; - - - - -

La fig. 7 es una vista a lo largo de la línea 7-7 de la fig. 6. - - - - -

10. El aparato, como se ilustra en las figs. 4 y 6, comprende un recipiente de reacción orientado horizontalmente e indicado en general con 31. El recipiente 31 está encamisado a lo largo de su periferia exterior para el control de la temperatura. Como se ilustra en las figs. 4 y 6, la camisa comprende una pluralidad de secciones circunferenciales 32 en las que se bombea fluido de calentamiento a través de las tuberías 42, pre-
15. viéndose dos tuberías para cada banda, una de entrada, y la otra de salida de fluido. Puede utilizarse cualquier fluido de intercambio de calor convencional tal como difenilo líquido o en vapor. El recipiente 31 puede mantenerse a una temperatura
20. dada por medio del control apropiado de las camisas 32 o puede variarse la temperatura a lo largo del eje horizontal del recipiente 31 por medio del control de la temperatura en las distintas secciones 32. Por ejemplo, cuando se prepara tereftalato de polietileno, es ventajoso controlar la temperatura del recipiente de forma que la temperatura aumente a lo largo del trayecto de flujo del policondensado, es decir, desde la derecha
25. a la izquierda según se ven las figs. 4 y 6. - - - - -

30. A lo largo del eje horizontal central del recipiente 31 hay un árbol 33 que está conectado a través de sellos y cojinetes convencionales a un motor 34, ilustrado esquemáticamente. El motor es de cualquier tipo convencional, preferentemente

328029



un motor de corriente alterna, y puede estar situado en uno de los extremos del recipiente 31. Como se ilustra en la fig. 4 el árbol 33 se hace girar de forma que impulse el flujo de materiales en el recipiente 31 desde la derecha hacia la izquierda.-----

5.

El recipiente 31 está dividido en una pluralidad de cámaras por medio de placas separadoras 35, que pueden estar aisladas como se ilustra parcialmente en las figs. 4 y 6 según placas 35a para reducir la transferencia de calor entre las cámaras, a fin de obtener un cambio distinto de temperatura de una cámara a otra. Las placas 35 y 35a están fijadas en el interior del recipiente 31 por cualesquiera medios convencionales tales como por soldadura. Cada placa separadora 35 y 35a tiene en su parte inferior una abertura, ilustrada en la fig. 5 como una hendidura alargada 36, a través de la cual fluye el material policondensado viscoso. Las aberturas pueden estar al trasbolillo entre sí de forma que alarguen el trayecto de flujo de líquido en un trayecto sinuoso, de una placa a otra. Las placas 35 y 35a acaban en la parte superior del recipiente 31, como se observa mejor en las figs. 5 y 7, de forma que la parte del recipiente 31 de encima de las placas separadoras 35 y 35a constituye un colector comun del material en vapor.-----

10.

15.

20.

Las placas separadoras aisladas 35a están compuestas por paredes exteriores metálicas, tales como de acero inoxidable, entre las cuales se introduce cualquier material aislante convencional, tal como fibra de vidrio. El espesor de las placas dependerá de la naturaleza del material aislante utilizado y de la caída de temperatura deseada entre las cámaras. Debe

25.

328029



sobreentenderse que todas las placas separadoras pueden aislarse como se ilustra, por medio de las placas 35a, en las figs. 4 y 6 o puede aislarse solamente una parte, según las necesidades de la reacción a efectuar. - - - - -

5. Fijados al árbol 33 hay una pluralidad de brazos 37 que sobresalen radialmente del eje 33 hacia la periferia del recipiente 31. En la realización ilustrada en la fig. 4, hay órganos espirales helicoidales 38 fijados a los brazos y forman dos hélices discontinuas a lo largo del eje horizontal del recipiente 31. En la realización de la fig. 6, hay fijados a los brazos unos anillos rotativos 38a. En la periferia de los anillos 38a pueden fijarse barras agitadoras 44 que, como se ilustra en la fig. 7, son barras de sección transversal triangular. Las barras 44 pueden ser alternativamente de sección transversal cuadrada o rectangular y están fijadas a los anillos 38a por cualesquiera medios apropiados, preferentemente por soldadura. Las barras agitadoras pueden también estar fijadas a la periferia de las alas helicoidales, como se ilustra en la fig. 4, así como a los anillos rotativos. En la fig. 7, el árbol 33 se ilustra girado en 45° respecto a su posición de la fig. 6 para indicar más claramente la relación de posición de la parte superior de las placas separadoras 35 y los brazos 37. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

25. El recipiente 31 está provisto además de una tubería de entrada 39 a través de la cual se alimenta policondensado desde un primer reactor de policondensación. El recipiente está también provisto de una tubería 40 de salida de producto, a través de la cual se extrae el producto, por ejemplo, por medio de un dispositivo apropiado de tornillo bien conocido en la técnica. A través de la tubería 41 se extraen los productos

328029



en vapor, tales como el etilenglicol, del recipiente de reacción. La salida 41 está conectada a una fuente de presión reducida de forma que el recipiente 31 se mantenga a presión reducida. - - - - -

5. Durante la operación se alimenta policondensado desde un primer reactor de policondensación a la entrada 39 y se mantiene en el recipiente 31 a un nivel inferior que la parte superior de los separadores 35, como se ilustra en los planos. El árbol 33 se hace girar de forma que las alas helicoidales 38 o los anillos 38a agiten el material policondensado viscoso
10. mientras este último se mueve de una cámara a la siguiente, a través de los pasos 36 de cada placa separadora 35. Como se ilustra en las figs. 4 y 6, el material se mueve de la derecha a la izquierda a través del recipiente 31. Cuando se utilizan
15. alas helicoidales, el movimiento de las alas coadyuva al transporte del material viscoso de cámara a cámara y fomenta la ulterior policondensación y la eliminación del etilenglicol. Cuando el producto policondensado se mueve a través del
20. reactor, los productos gaseosos tales como etilenglicol se eliminan a través del paso 41. Gracias a la variación del régimen de rotación del árbol 33 y al nivel de material líquido en el recipiente 31, puede variarse el tiempo de residencia del policondensado. Además, la temperatura de las camisas 32 puede variarse, haciendo así posible controlar la temperatura
25. del policondensado. - - - - -

En la preparación de tereftalato de polietileno, el material de alimentación que entra en el recipiente 31 es un tereftalato de polietileno parcialmente condensado, producto de un primer reactor de policondensación como se ha descrito

328029



- anteriormente. El recipiente de reacción 31 se mantiene preferentemente entre aproximadamente 260 y 280°C y entre aproximadamente 1 y 20 Torr, preferentemente alrededor de 3 Torr. Durante la reacción, se elimina etilenglicol en vapor del recipiente 31 a través del paso 41. El tiempo de residencia en el recipiente 31 es de aproximadamente 1 a 6 horas, preferentemente de alrededor de 3 horas. El eje 33 se hace girar entre 3 y 30 rpm, preferentemente alrededor de 10 rpm. - - - - -
- 5.

Tercer Reactor de Policondensación

10. La condensación final tiene lugar en un tercer reactor por medio de una cámara dispuesta horizontalmente y provista de una pluralidad de tornillos sin fin cooperantes que giran en la misma dirección. Un reactor apropiado descrito en la solicitud norteamericana número 310705, presentada el 23 de
15. septiembre de 1963, no sólo transporta el material polímero a través del reactor sino que crea también, por medio de los filetes de los tornillos, una gran área superficial para efectuar una condensación final homogénea. El reactor está encamisado a lo largo de su periferia con medios de calentamiento controlables independientemente para proveer el incremento de temperatura de los reaccionantes desde la entrada a la salida. La
20. reacción se realiza entre 270 y 300°C, preferentemente alrededor de 275°C, y con una presión de aproximadamente 2 a 0.1 Torr, preferentemente alrededor de 0.3 a 0.1 Torr. El tiempo
25. de residencia es de 1 a 5 horas, preferentemente de 2 a 3 horas. Del reactor final el producto pasa directamente al cabezal de hilatura. Antes de entrar en el sistema de hilado pueden



328029

mezclarse con el producto pigmentos, agentes deslustrantes tales como TiO_2 y/o estabilizadores al calor y a la luz así como también abrillantadores. - - - - -

5. La Tabla IV ilustra en tres partes la operación del tercer reactor de policondensación. En cada parte, dos parámetros son constantes y el tercero variable. - - - - -

Tabla IV
(REACTOR III)

| | Temperatura (°C) | Tiempo residencia (horas) | Presión (Torr) | Viscosidad (η_{intr}) | Color del conden- sado |
|-----|---------------------|---------------------------------|-------------------|---------------------------------|---------------------------|
| 10. | 270 | 1.5 | 0.2 | 0.71 | blanco |
| | 275 | 1.5 | 0.2 | 0.76 | blanco |
| | 280 | 1.5 | 0.2 | 0.80 | amarillento |
| 15. | 290 | 1.5 | 0.2 | 0.65 | amarillo |
| | 300 | 1.5 | 0.2 | 0.60 | amarillo |
| 20. | 275 | 0.5 | 0.2 | 0.65 | blanco |
| | 275 | 1 | 0.2 | 0.71 | blanco |
| | 275 | 1.5 | 0.2 | 0.76 | blanco |
| | 275 | 2 | 0.2 | 0.76 | amarillento |
| | 275 | 3 | 0.2 | 0.70 | amarillo |
| | 275 | 1.5 | 2 | 0.62 | amarillento |
| | 275 | 1.5 | 1.5 | 0.68 | amarillento |
| 25. | 275 | 1.5 | 1.0 | 0.70 | blanco |
| | 275 | 1.5 | 0.5 | 0.76 | blanco |
| | 275 | 1.5 | 0.2 | 0.76 | blanco |
| | 275 | 1.5 | 0.1 | 0.76 | blanco |
| | 275 | 1.5 | 0.1 | 0.76 | blanco |



328029

Como catalizador de transesterificación, puede emplearse cualquier catalizador bien conocido en la técnica, por ejemplo acetato de zinc. Aunque la adición de otro catalizador en el primer reactor de policondensación o en el reactor de intercambio de ésteres, preferentemente en su última cámara, no es esencial puede ser aconsejable. Tal catalizador puede ser trióxido de antimonio, así como otros compuestos de estaño y antimonio conocidos por la técnica. - - - - -

5.

En una realización preferida de la invención se utiliza acetato de zinc como catalizador de transesterificación en una cantidad de aproximadamente 0.056% en peso de tereftalato de dimetilo. Como catalizador de policondensación se añade trióxido de antimonio al primer reactor de policondensación en cantidad de aproximadamente 0.04% en peso de tereftalato de dimetilo. Para inhibir el acetato de zinc residual puede añadirse también aproximadamente de 0.1 a 0.15% en peso de alcilfosfito o de alcilarilfosfito, preferentemente trinonilfenilfosfito. - - - - -

10.

15.

N O T A

20.

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

25.

1.- Procedimiento para obtener polímeros, en particular poliésteres y más particularmente tereftalato de polietileno, caracterizado por consistir en (a) mezclar para efectuar una reacción etilenglicol y tereftalato de dimetilo en un reactor

328029



- en presencia de un catalizador de intercambio de ésteres mientras se extrae metanol de dicho reactor, para producir como producto de intercambio de ésteres tereftalato de bis-2-hidroxi-etilo, efectuándose dicha reacción en una pluralidad
5. de zonas de reacción de dicho reactor por las cuales pasan sucesivamente los reaccionantes desde una primera zona a una zona final, controlándose la temperatura de dichas zonas para que aumente desde dicha primera zona a dicha zona final; (b) hacer pasar dicho tereftalato de bis-2-hidroxi-etilo a un
 10. primer reactor de policondensación mantenido a temperatura más alta y a presión más baja que el reactor de intercambio de ésteres, y agitar dicho tereftalato de bis-2-hidroxi-etilo mientras se elimina etilenglicol en vapor de dicho primer reactor para efectuar polimerización de condensación; (c)
 15. hacer pasar el producto de dicho primer reactor de policondensación a un segundo reactor mantenido a temperatura más alta y a presión más baja que dicho primer reactor, agitar dicho producto mientras se elimina etilenglicol en vapor de dicho segundo reactor y transportar dicho producto a través
 20. de una pluralidad de zonas de reacción; y (d) hacer pasar el producto de dicho segundo reactor a un tercer reactor mantenido a temperatura más alta y a presión más baja que dicho segundo reactor, agitar dicho producto mientras se elimina etilenglicol en vapor de dicho tercer reactor, y transportar
 25. dicho producto a través de una serie de zonas, por lo que se produce un producto de condensación apropiado para fabricar fibras y películas. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-

328029



zado porque la pluralidad de zonas de reacción de dichos reactores segundo y tercero se mantienen a temperaturas que aumentan progresivamente. - - - - -

- 3.- Procedimiento para obtener polímeros, y en particular tereftalato de polietileno, caracterizado por consistir en (a) mezclar para efectuar una reacción etilenglicol y tereftalato de dimetilo en un reactor en presencia de un catalizador de intercambio de ésteres mientras se extrae metanol de dicho reactor, para producir como producto de intercambio de ésteres tereftalato de bis-2-hidroxi-etilo, efectuándose dicha reacción en una pluralidad de zonas de reacción de dicho reactor por las cuales pasan sucesivamente los reaccionantes desde una primera zona a una zona final, controlándose la temperatura de dichas zonas para que aumente desde dicha primera zona a dicha zona final; (b) hacer pasar dicho tereftalato de bis-2-hidroxi-etilo a un primer reactor de policondensación mantenido a desde 255 a 270°C aproximadamente, y a desde 25 a 150 Torr, aproximadamente, y agitar dicho tereftalato mientras se elimina etilenglicol en vapor de dicho primer reactor por lo que tiene lugar polimerización de condensación; (c) hacer pasar el producto de dicho primer reactor a un segundo reactor mantenido a desde 260 a 280°C aproximadamente y entre 1 y 20 Torr aproximadamente, y agitar dicho producto mientras se elimina etilenglicol en vapor de dicho segundo reactor, y transportar dicho producto a través de una serie de zonas de reacción; y (d) hacer pasar el producto de dicho segundo reactor a un tercer reactor mantenido como mínimo a 275°C y a menos de 1 Torr, y agitar dicho producto mientras se elimina etilenglicol en vapor de dicho tercer reactor y transportar dicho producto a través de una serie de zonas,
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

328029



por lo que se produce un producto de condensación apropiado para fabricar fibras y películas. - - - - -

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la pluralidad de zonas de reacción de dichos reactores segundo y tercero se mantienen a temperatura que aumentan progresivamente. - - - - -

5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se añade catalizador de policondensación a dicho primer reactor de policondensación. - - - - -

10. 6.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se añade catalizador de policondensación a dicho reactor de intercambio de ésteres. - - - - -

15. 7.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la relación de etilenglicol respecto a tereftalato de dimetilo está comprendida entre 2.2:1 y 1.6:1, aproximadamente. - - - - -

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicha relación es de 1.80:1, aproximadamente. -

20. 9.- Procedimiento para obtener polímeros, en particular a partir de precondensado líquido, caracterizado porque consiste en alimentar precondensado a una cámara de reacción, agitar dicho precondensado bajo presión reducida mientras se extraen productos gaseosos de dicha cámara, recircular dicho precondensado a través de un intercambiador de calor externo a dicha cámara, y extraer producto condensado de polimerización del fondo de dicha cámara, siendo la relación de producto extraído respecto al recirculado de entre 1:10 a 1:20, aproximadamente.-

328029



10.- Procedimiento para obtener polímeros, en particular para polimerizar tereftalato de bis-2-hidroxi-etilo, caracterizado por consistir en alimentar dicho tereftalato a una cámara de reacción, agitar dicho tereftalato bajo presión reducida mientras se extrae etilenglicol en vapor de dicha cámara, recircular dicho tereftalato a través de un intercambiador de calor externo a dicha cámara, y extraer producto parcialmente polimerizado del fondo de dicha cámara, siendo la relación de producto extraído respecto al recirculado de 1:10 a 1:20, aproximadamente. - - - - -

11.- Procedimiento para obtener polímeros, y en particular para condensar tereftalato de bis-2-hidroxi-etilo parcialmente condensado a tereftalato de polietileno, caracterizado porque comprende alimentar dicho tereftalato parcialmente condensado a una serie de cámaras de reacción dispuestas horizontalmente mantenidas a desde 260 a 280°C aproximadamente y entre 1 y 20 Torr, transportar dicho tereftalato mientras se agita a través de dichas cámaras de reacción, eliminando etilenglicol en vapor de dichas cámaras mientras se transporta y agitar dicho tereftalato y eliminar producto policondensado de dichas cámaras, siendo el tiempo de residencia de dicho tereftalato en dichas cámaras de 1 a 6 horas, aproximadamente. - - - - -

12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión de la cámara de reacción es de 3 Torr, aproximadamente y el tiempo de residencia es de 3 horas, aproximadamente. - - - - -

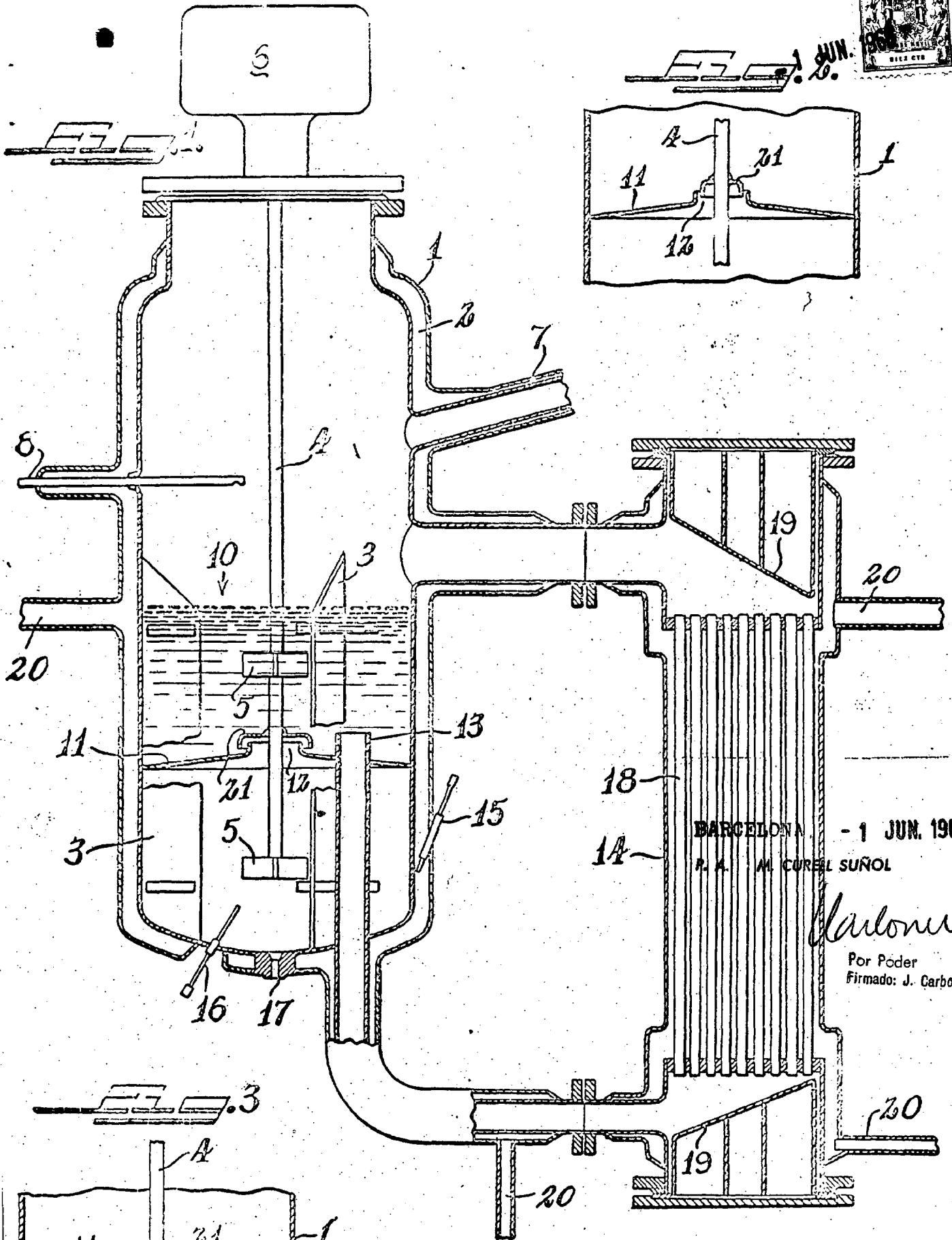
13.- "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER POLIMEROS". - - - - -

328029



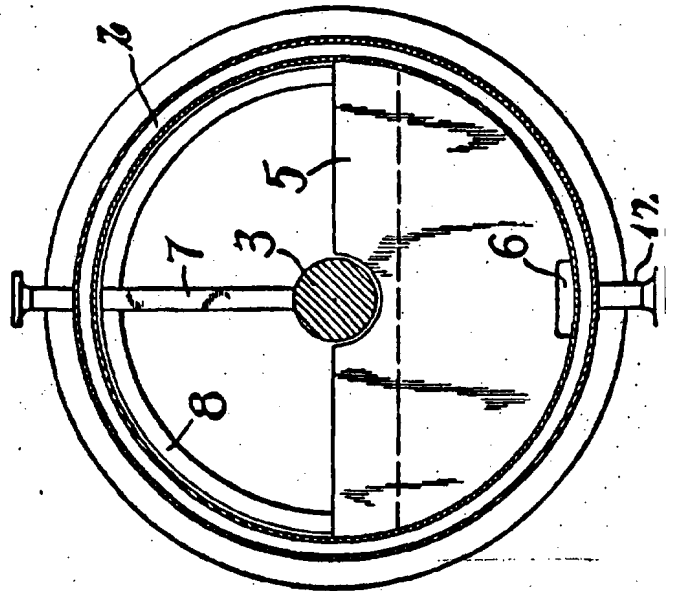
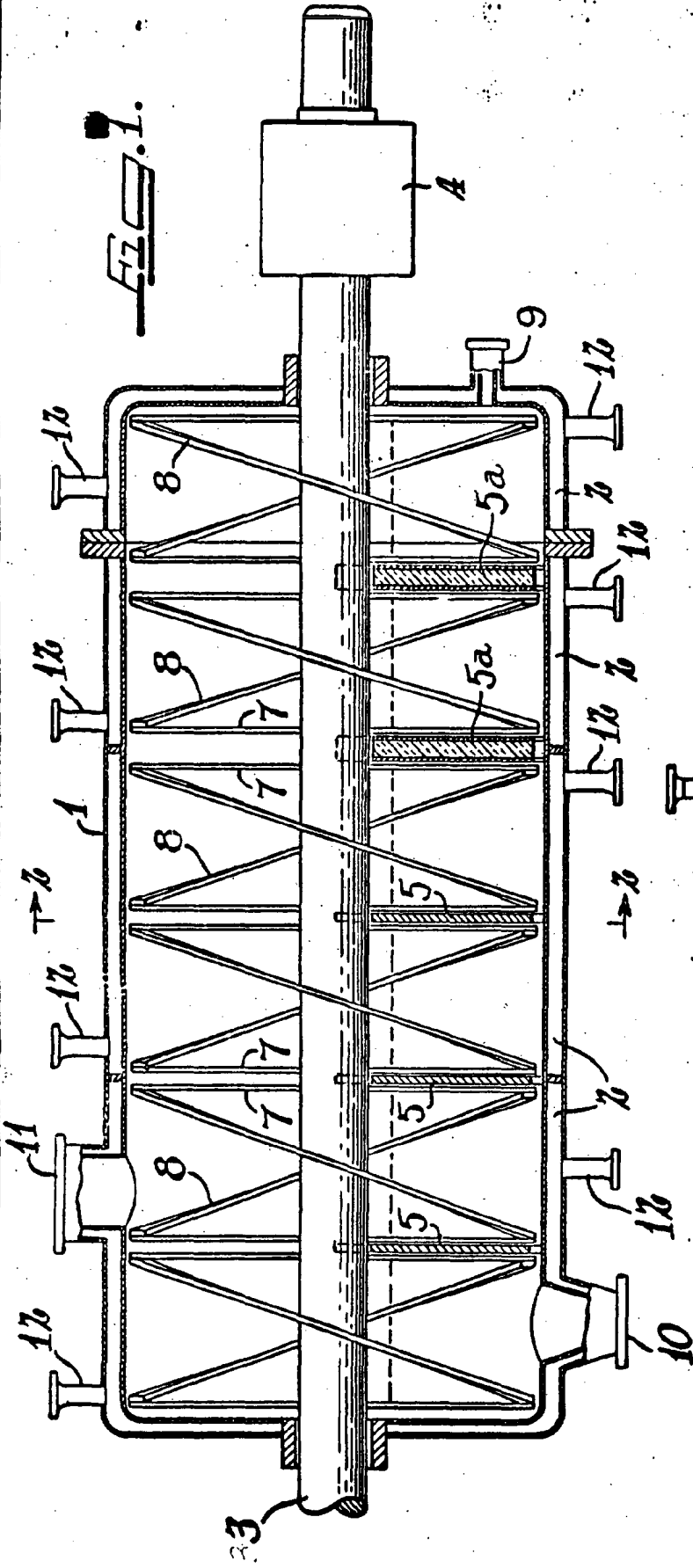
Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria, que consta de veintiocho hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y de dos láminas de dibujos que la ilustran.

BARCELONA, 1 JUNIO 1966



BARCELONA - 1 JUN. 1968
 P. A. M. COREL SUÑOL
Barloner
 Por Poder
 Firmado: J. Carboné

INVENTORS
 MANFRED DIETZE
 WOLFGANG KRAFT



BARCELONA, - 1 JUN. 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL

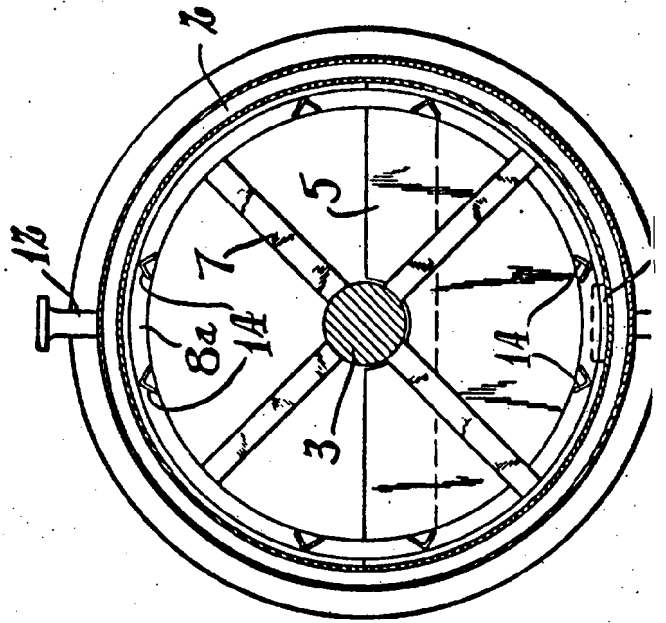
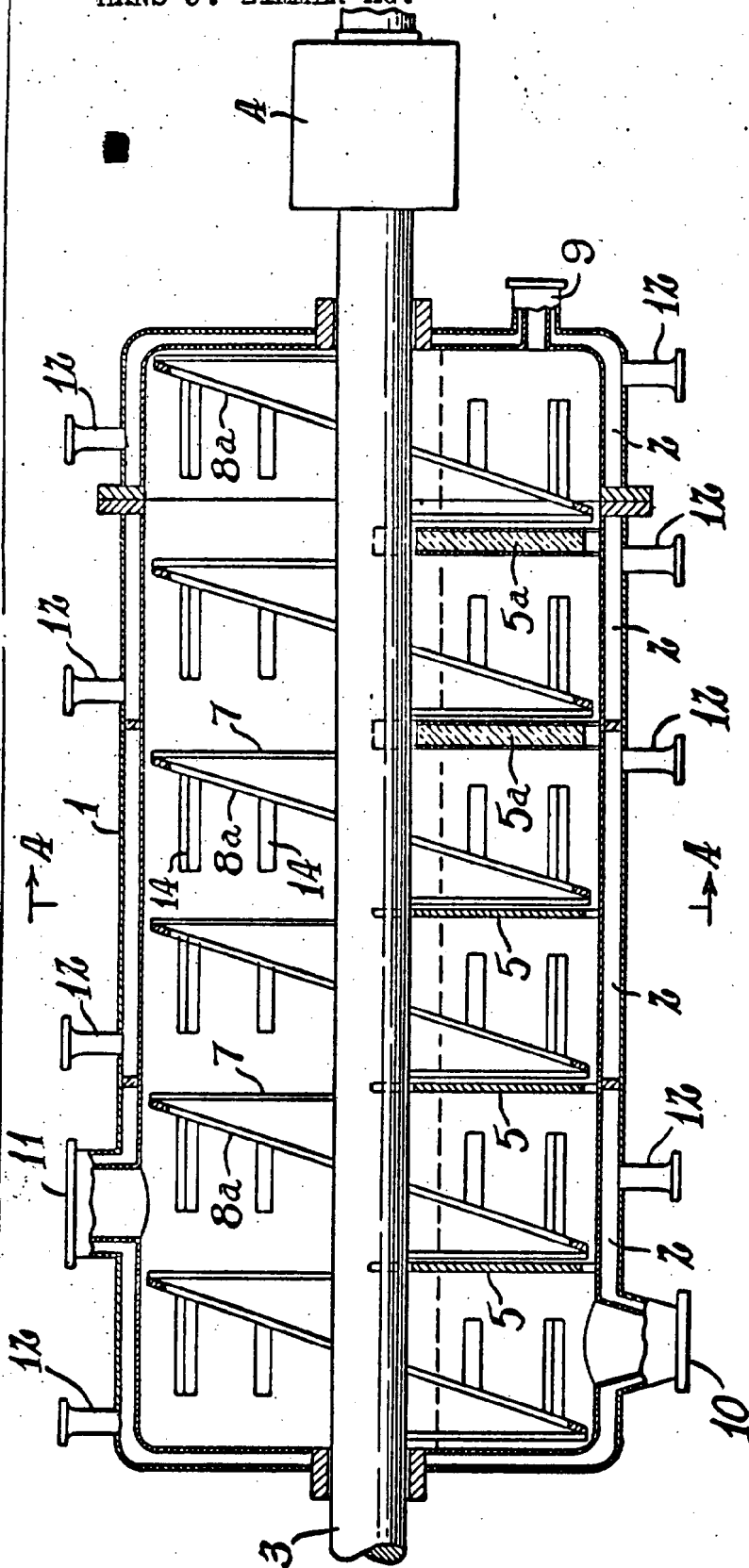
Carboner

Por Poder
Firmado: J. Carboner

INVENTORS
WERNER ALBRECH
MANFRED DIETZE
WOLFGANG KRAFT
HANS SCHELLER
HANSJÜRGEN ULLRI

BY

Atlas.



BARCELONA, - 1 JUN. 1968

P. A. M. CURELL SUÑOL

Carlson

Por Poder
Firmado: J. Carlson

INVENTORS
WERNER ALBRECHT
MANFRED DIETZE
WOLFGANG KRAFT
HANS SCHELLER
HANSJÜRGEN ULLRICH

BY



328029

328029

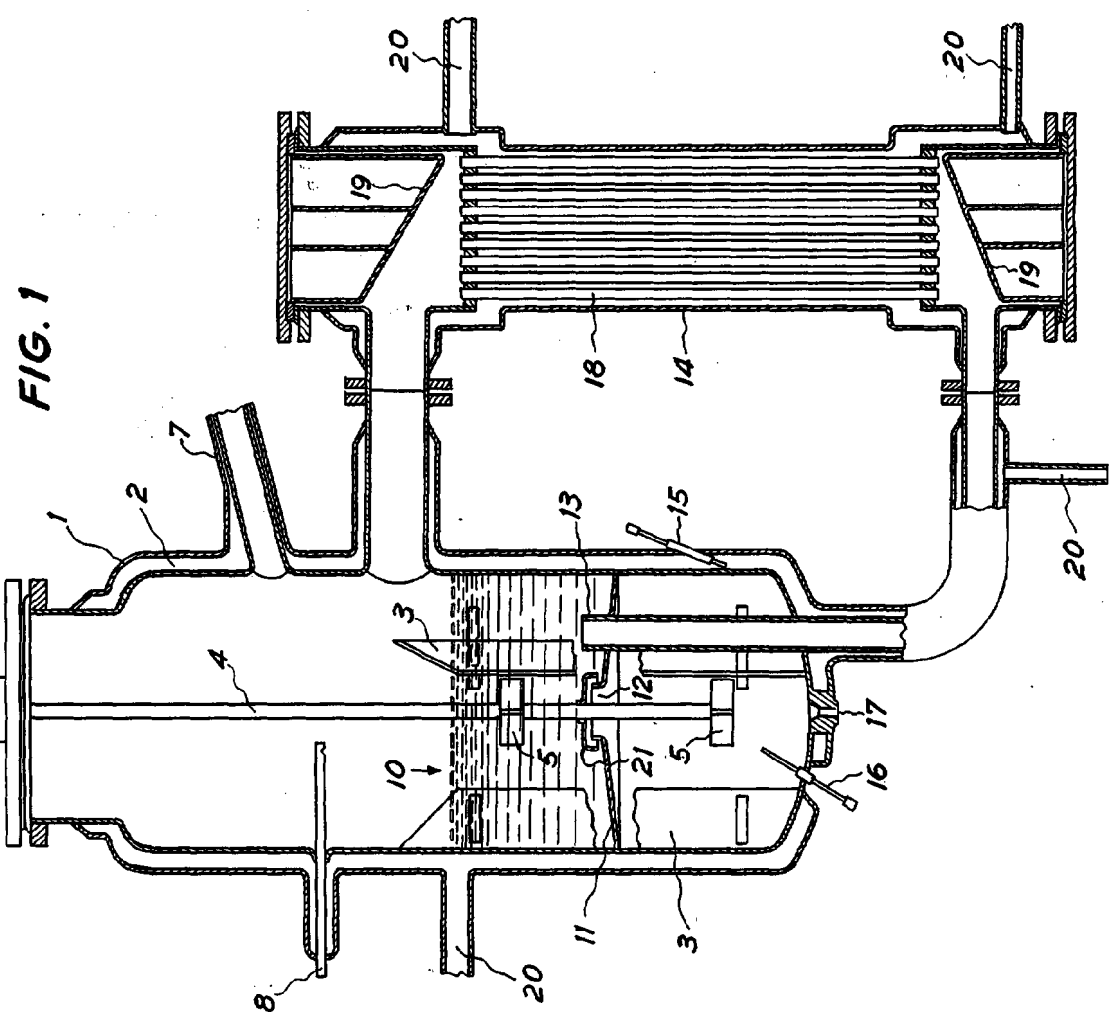


FIG. 1

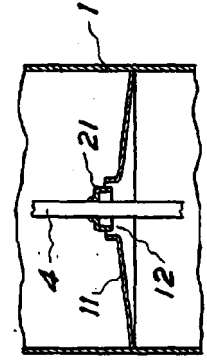


FIG. 2

328029

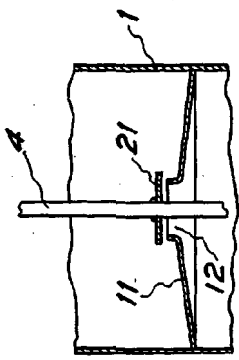


FIG. 3

BARCELONA, 1 JUN. 1966
P. A. M. CURELL SUÑER

Curell

FIG. 4

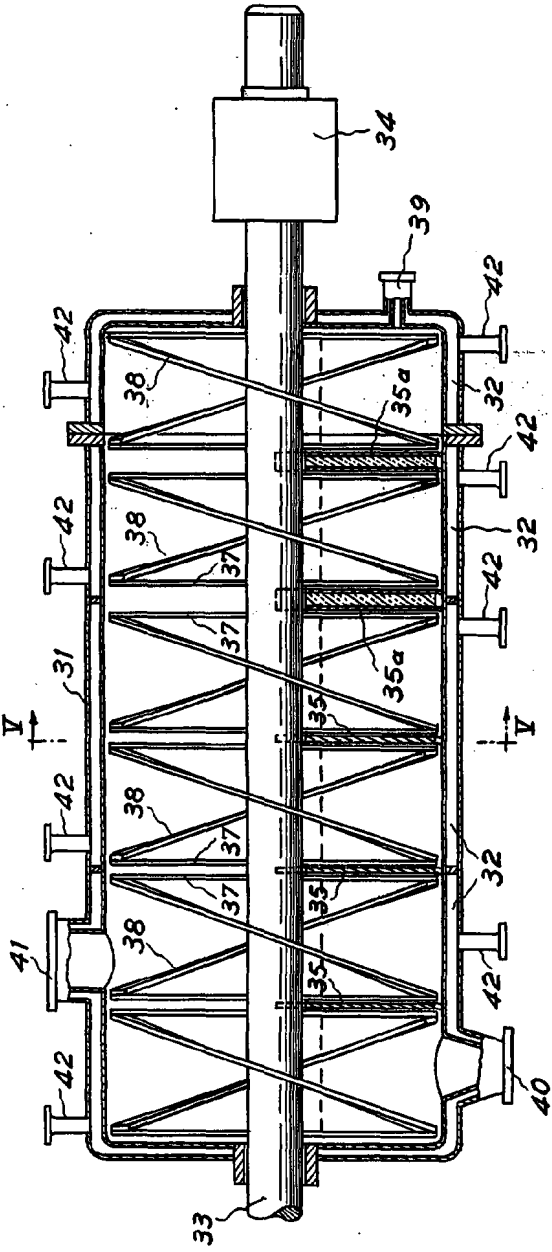


FIG. 6

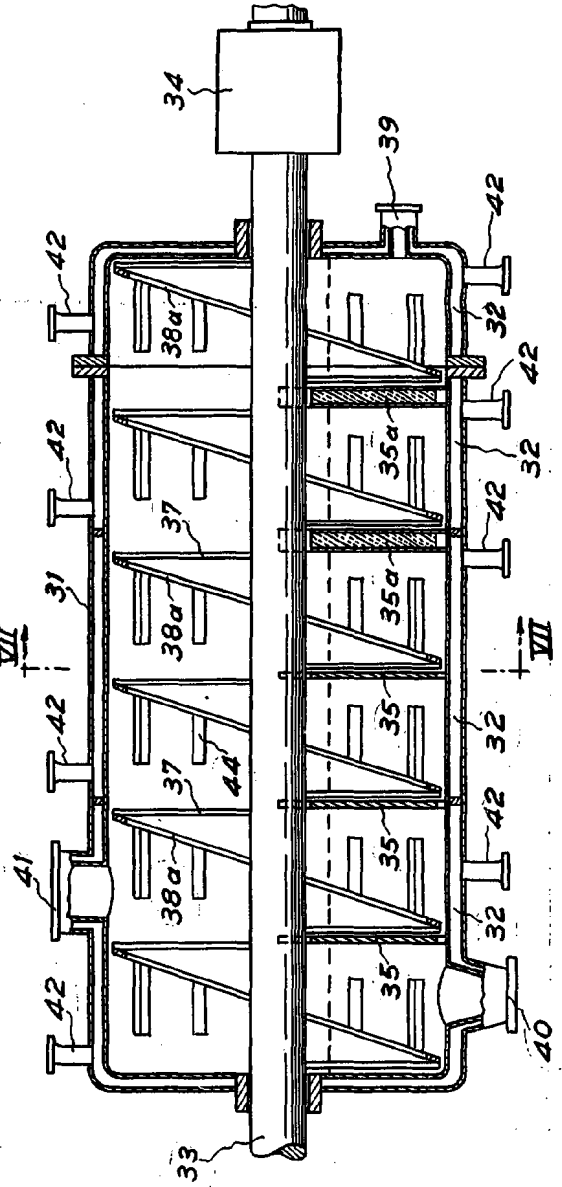


FIG. 5

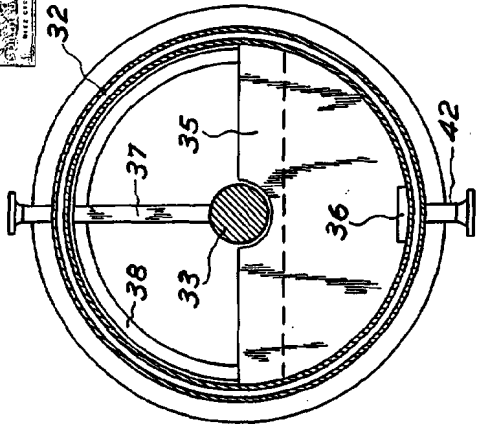
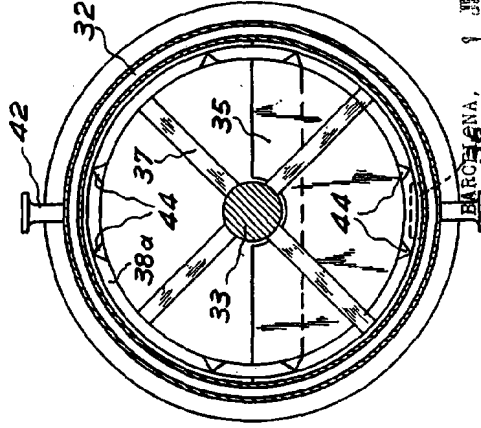


FIG. 7



328029

BARCELONA, 9 JUN 1966
P. A. M. CURELL SUÑOL

Curry