

365914



3 OCT. 1969

PATENTE DE INVENCION

CAS E I.I.

SECCION TECNICA
ASOCIACION I. P. C.
Clase: <u>C08</u>
SUBCLASE <u>G</u>

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO E INSTALACION PARA LA PRODUCCION
CONTINUA DE POLIESTERES.

Solicitante: SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI
VISCOSA S.p.A., entidad italiana, residente en: Via
Montebello, 18, MILAN, Italia.

=====

La presente invención se relaciona en general con la producción continua de poliésteres y más particularmente con un procedimiento y con instalaciones adecuadas para la realización de dicho procedimiento, con posibilidad de efectuar tal producción con

5.



numerosas ventajas, que resultarán evidentes a continuación, frente a la técnica conocida, ya sea mediante la observación de particulares condiciones químicas, térmicas y mecánicas ventajosas de tratamiento de los materiales iniciales, ó bien por el empleo de una sucesión particular de aparatos y dispositivos presentes ó cooperantes con la instalación.

- El procedimiento según la invención es ventajosamente utilizable para la producción de poliésteres obtenibles de monómeros o de oligómeros, obtenidos a su vez por esterificación de un alquilen glicol, en particular etilen glicol, con un ácido aromático dicarboxílico, por ejemplo, el ácido tereftálico, o bien mediante transesterificación de diésteres de ácidos dicarboxílicos, por ejemplo, el tereftalato dimetilico con un alquilen glicol en particular etilen glicol.
10. En estos procesos, las reacciones de policondensación se efectúan en general en fases sucesivas, que convencionalmente se distinguen como "precondensación" y "policondensación final". La invención tiene particular relación con las fases de esterificación ó de transesterificación y de precondensación, cuyas fases tienen caracteres notablemente comunes, en particular conducen a la liberación de compuestos volátiles, como el agua y el alcohol.

Tales procedimientos de producción de poliésteres en forma continua son bien conocidos en esta técnica. Según tales procedimientos, el ácido y el diéster iniciales se introducen de manera continua con el alquilen glicol, típicamente etilén glicol, en uno ó más reactores, en los cuales se produce un compuesto intermedio, definido en general por la expresión "prepolímero".

25. Tal prepolímero es transferido luego a los aparatos



- tos de policondensación final, en los cuales se impulsa el proceso de policondensación en una o más fases hasta alcanzarse el peso molecular deseado, requerido para efectuar la extrusión de los productos finales, en particular hilados poliésteres para usos textiles. Según la mejor tecnología, las instalaciones conocidas para la producción continua comprenden una secuencia de diversos aparatos, en particular uno ó más reactores de esterificación y de transesterificación, uno ó más reactores de precondensación y uno o más aparatos de policondensación final, en los cuales se incluyen medios mecánicos, por ejemplo tornillos sin fin, para el mezclado, tratamiento y avance del producto, que en tal fase ha alcanzado ya una elevada viscosidad.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Para asegurar el regular desenvolvimiento de los procesos y de las reacciones químicas que conducen a la esterificación (y transesterificación) del ácido (ó de los diésteres) con un glicol, y por consiguiente a la policondensación, y en particular precondensación del éster monómero así obtenido, es necesario observar numerosas condiciones y tener en cuenta numerosos factores. Tales condiciones y factores son bien conocidos de los expertos en la materia y una extensa explicación resulta innecesaria. Por otra parte, es sabido, en general, que las condiciones en que la condensación y, en mayor medida, la reacción de esterificación ó de transesterificación, pueden efectuarse, incluyen activos cambios térmicos, ya sea para asegurar la aportación de energía necesaria para la reacción ó bien para obtener las necesarias transformaciones de estado físico, por lo que deben ser eliminados los productos volátiles que se forman en el curso de las reacciones. Otros factores a te-



3

- ner en cuenta son las necesidades de asegurar los precisos movimientos de masa, la homogeneidad de las masas de reacción, etc. Deben observarse también, dentro de lo posible, condiciones que impidan ó por lo menos limiten suficientemente la producción de reacciones secundarias, como por ejemplo la formación de poliglicoles.
- 5.

Es sabido, en efecto, que la introducción del diglicol en lugar del glicol dentro de la cadena polímera constituye un elemento de ruptura de la regularidad estructural del poliéster, como queda confirmado por el descenso del punto de fusión. Tal fenómeno perjudicial repercute sobre el polímero y sobre los hilados producidos con él, bajo diversos aspectos (mecánico, tintóreo y otros), todo ello como es bien sabido en ésta técnica.

10.

Para un mejor entendimiento de las premisas y finalidades de la presente invención, se considera conveniente anteponer una explicación y un análisis en relación con las reacciones químicas consideradas por la invención y las condiciones en que pueden desenvolverse. El análisis que sigue se ofrecerá con particular referencia a la reacción de esterificación del ácido tereftálico con etilén glicol, en cuyas reacciones se presentan los fenómenos con mayor evidencia.

15.

20.

Por la naturaleza de la presente invención y para la mejor inteligencia de sus características y finalidades, se hará referencia a continua repetidamente al concepto de "régimen" y en particular de "régimen térmico" de las reacciones consideradas. Se hace presente que para la interpretación de tal concepto deberán entenderse adoptados los criterios y definiciones expuestos en el volumen "Pilot Plants, Models and Scale-up Methods in Chemical Engineering" Capítu

25.

30.



lo VI, (MacGraw-Hill Series in Chemical Engineering), Editor McGraw-Hill, New York, 1957.

5. Es sabido que para estas reacciones y para la reacción de esterificación del ácido tereftálico en particular, es necesaria una transferencia de masas extremadamente enérgica.

10. Como el producto que determina la fluidez de la masa de reacción es el glicol, puesto que el ácido tereftálico es un sólido como tal, prácticamente insoluble en el glicol y en el prepolímero, en la práctica industrial debe operarse con un exceso de glicol (ó eventualmente en una base de prepolímero) como se ha propuesto en la técnica correspondiente. Esto lleva a la necesidad de operar con agitación muy fuerte para poder poner al ácido en condiciones de reaccionar.

15. Los reactores usados en la práctica son en general aparatos en los que se dá mucha importancia a la eficacia del sistema de agitación (autoclaves ú otros). En estas condiciones, normalmente pueden producirse los siguientes casos:

20. a) La agitación es extremadamente enérgica y satisface la necesidad de mezcla de los reactivos. Además, como hecho consiguiente, ello permite un elevado intercambio térmico con las paredes calentadas, por lo que se produce una rápida evaporación del componente volátil. En este caso, la velocidad del proceso es la de la reacción química propiamente dicha, expresada en los términos de cinética química, es decir de la ley de acción de masas y energía de activación y por consiguiente la reacción se desenvuelve en régimen químico.

30.



b) El mezclado de los reactivos no es suficiente para que éstos se encuentren en íntimo contacto y puedan por consiguiente reaccionar, en unas condiciones en las que la reacción de por sí sería cinéticamente favorecida.

5. En tal caso, se opera en régimen de transferencia de masa, en el que la velocidad del proceso es función de los parámetros flúidodinámicos del sistema de reacción (velocidad, viscosidad, densidad, etc.)

10. En lo que respecta al proceso secundario de formación del diglicol (polieterificación), es sabido también que en la casi totalidad de los sistemas de reacción, aquél se desenvuelve en régimen químico, es decir es favorecido por elevadas concentraciones de glicol libre y por las elevadas temperaturas y tiempos de residencia.

15. La selección de las condiciones debe resultar por consiguiente en un compromiso entre las que favorecen el proceso principal y las que se oponen a la reacción secundaria.

20. La condición, para que la reacción proceda con elevada velocidad, de los fenómenos de transferencia de masa, conduce a la necesidad de operar con mezclas relativamente flúidas y por consiguiente con glicol en exceso, ó bien en mezcla estequiométrica para obtener el éster monómero, lo que favorece también, por acción de masa, la formación del glicol.

25. El exceso de glicol favorece también la formación del diglicol, aún cuando la reacción proceda en régimen químico, porque la acción de masa se aplica a ambos procesos, el principal y el secundario.

30. Cuando, para reducir la entidad del proceso secundario, se intenta alimentar el glicol en defecto respecto a-



la cantidad estequiométrica para el monómero (sea por motivos económicos o bien para reducir la concentración del glicol libre), se ha visto que en la práctica los tiempos requeridos para la reacción aumentan, ya sea por la disminuida acción de masa como por la menor fluidez del sistema.

5.

La experiencia muestra también que una prolongación de los tiempos de reacción es igualmente contraproducente.

10.

Por consiguiente, la técnica conocida procede en condiciones desfavorables siempre de un modo o de otro.

Otros parámetros, factores y condiciones, que influyen en la aplicación industrial de la invención, serán citados y, en los casos que proceda, brevemente comentados a lo largo de la presente exposición.

15.

Explicado lo que antecede, es objeto de la presente invención la solución de los problemas técnicos relacionados con la obtención de condiciones sorprendentemente favorables, en las cuales se eliminan prácticamente las influencias negativas de los factores anteriormente considerados.

20.

Esencialmente, el procedimiento según la invención comprende la formación y el mantenimiento, a la entrada del recinto y en los recintos en que se producen las reacciones consideradas, de una masa íntimamente mezclada de compuestos alimentados (mezcla inicial o prepolímera) ó del producto reaccionado, y en cuya masa el citado producto reaccionado representa la fracción fuertemente predominante (por lo menos 5 veces la cantidad de dichos compuestos); la distribución de la citada mezcla en forma de una capa líquida en contacto con una superficie que cede, por conducción o convec-

25.

30.



5. ción, la energía térmica necesaria para la reacción y para las transformaciones de estado de los productos volátiles; la recogida del producto reaccionado a la salida de dicho recinto y la extracción continua del citado producto en dos flujos, uno de salida ó de aportación correspondiente a la aportación de alimentación de los citados compuestos, y el segundo, por lo menos 5 veces superior al primero, de recirculación a la citada entrada, para el reformado de dicha mezcla y de la citada capa líquida.

10. Estos y otros objetos, ventajas y características de la invención, se comprenderán perfectamente a lo largo de la siguiente descripción detallada de una forma preferida, pero no exclusiva, de realización de la misma.

15. La descripción se refiere a los dibujos adjuntos, que reproducen esquemáticamente la instalación en cuestión y en los cuales:

20. La figura 1 representa esquemáticamente la parte propiamente inicial de la instalación, que incluye una secuencia de reactores en los que se trata de obtener un precondensado, operando en las condiciones inicialmente indicadas.

25. La figura 2 representa análogamente la parte propiamente final de la instalación, en la que se completa la policondensación, comprendiendo dicha figura ejemplos de posibles utilizaciones del poliéster así obtenido, para la obtención de productos industriales y textiles.

30. La figura 3 representa, parcialmente en perspectiva y parcialmente en sección, y más detalladamente, uno de los reactores de la parte inicial de la instalación y específicamente el reactor de esterificación y transeste



3 OCT. 1969

rificación, que en mayor medida responde a las condiciones inicialmente indicadas; y

5. Las figuras 4, 5 y 6 son otros gráficos en los que se muestran condiciones explicadas más adelante, en base a las cuales pueden especificarse y por consiguiente preseleccionarse favorablemente los parámetros y los valores más idóneos para la obtención del mejor resultado técnico ó industrial de la invención.

10. La narración del proceso y las correspondientes ventajas del mismo se efectuará y comentará a continuación, utilizando una instalación como la indicada en las figuras 1 y 2 que comprende, como componentes más característicos, reactores del tipo ejemplificado en la figura 3.

15. Como puede verse en la figura 1, la instalación comprende, en general, un dispositivo P para la preparación de la mezcla y de los materiales de alimentación (ácido tereftálico, glicol, tereftalato dimetílico, eventuales aditivos adecuados y catalizadores) y una secuencia de reactores R1, R2 y R3 de esterificación ó transesterificación y de condensación inicial, obteniéndose a la salida del reactor R3 por ejemplo un precondensado cuyo grado de policondensación está comprendido entre 15 y 25.

20. Tal precondensado se transfiere a la parte final de la instalación, como la representada en la figura 2, y que comprende por ejemplo un ulterior reactor R4 en el que prosigue la policondensación hasta obtenerse un polímero cuya viscosidad intrínseca esté comprendida entre 0,20 y 0,40 (grado de condensación, 25-45).

25. Después de tal reactor R4, la instalación comprende, según las técnicas conocidas, por lo menos un reactor

30.



- terminador R5 del tipo de tornillo, por ejemplo, desde el cual es enviado el polímero que ha alcanzado el peso molecular deseado, mediante dispositivos dosificadores (122-125) a un conjunto de dispositivos, por ejemplo cabezas de hilado 126 127, cabezas de extrusión 128 y otros. Esta parte final de la instalación no requiere una ulterior descripción detallada, por cuanto que no es característica de la invención, siendo realizada y funcionando en aplicación de los conocimientos técnicos en la materia.
- 5.
10. Mientras que en las fases finales de policondensación no se prevén problemas particulares, dada la disponibilidad de dispositivos y aparatos adecuados para el tratamiento de prepolicondensados y de policondensados de elevada viscosidad, los principales problemas propuestos y resueltos por la invención reflejan en particular las fases iniciales que tienen lugar en la parte de la instalación representada en la figura 1.
- 15.
20. Como se observa en tal figura, la mezcla de alimentación, mediante una bomba volumétrica 100 y un adecuado conducto 101, se envía al primer reactor R1, propiamente de esterificación ó de transesterificación. En el curso de ésta primera reacción, que puede alcanzar por lo menos un grado del 90%, por ejemplo, se produce también cierto grado de prepolicondensación, de grado medio comprendido entre 8 y 10. El proceso incluye la formación de agua y de alcohol y al mismo tiempo de glicol gaseoso. Los productos volátiles son extraídos en estado de vapor continuamente a través de una descarga adecuada 43 y preferentemente el glicol es recuperado y reintroducido en el reactor, cuyas condiciones de trabajo se describirán más adelante.
- 25.
- 30.



- A través de una válvula 35 reguladora de la alimentación, y de un conducto 103, el éster y más propiamente el oligómero, es transferido al segundo reactor R2, en el que se completa prácticamente la esterificación ó trans
5. esterificación (alcanzando por ejemplo al 98%) y la poli-condensación progresa por ejemplo hasta un grado comprendido entre 10 y 15. Dicho segundo reactor está provisto de un sistema 104 de evacuación de los productos gaseosos, preferiblemente asociado a un dispositivo de condensación 105
10. y de recuperación. Los reactores pueden estar provistos de medios para la introducción, dosificada por medio de bombas volumétricas por ejemplo, de eventuales catalizadores y aditivos, eventualmente en solución y en suspensión en pequeñas cantidades de glicol.
15. Por medio de una bomba volumétrica 107, una válvula 108 y una tubería 109, el prepolímero es enviado al tercer reactor R3, provisto también de un sistema 110 de evacuación de los productos gaseosos y del cual, por medio de una bomba volumétrica 111 y de una válvula 112, el
20. precondensado, cuyo grado puede estar comprendido entre 15 y 25, es enviado por un conducto 113 de transferencia al primer reactor R4 de la parte final de la instalación (figura 2).
25. Como se observa en la misma figura 1, cada uno de los reactores de esterificación y de condensación inicial comprende un circuito 114, 115 y 116, respectivamente, alimentado por una bomba 39, 117 y 118, respectivamente, mediante la parte del producto intermedio emitido a la salida del respectivo reactor es enviado a la parte superior del mismo, en la que un adecuado dispositivo, un
- 30.



ejemplo preferido del cual se describirá a continuación con referencia a la figura 3, asegura la proyección de tal producto intermedio, juntamente con los materiales iniciales y respectivamente el producto intermedio procedente del reactor anterior, sobre la parte superior de las paredes metálicas del reactor, a lo largo de las cuales los citados materiales y productos pasan en forma de una manta líquida, absorbiendo calor de las citadas paredes.

5.

Cada uno de dichos reactores corresponde sustancialmente, salvo ciertos y específicos detalles secundarios, al reactor representado en la figura 3. Tal reactor comprende una cámara superior 10 y una cámara inferior 11, de paredes metálicas y preferentemente cilíndricas y coaxiales. El material intermedio obtenido por las reacciones se recoge en una masa 12 mantenida a un determinado nivel L en la citada parte inferior 11.

10.

15.

Las paredes metálicas 13 de la parte 10 son calentadas, por ejemplo por medio de un serpentín 14, en el que circula a elevada velocidad un adecuado vehículo térmico, como difenilo o similares, adecuado para ceder con rapidez una elevada cantidad de calor a la citada pared 13, manteniendo la superficie interna 20 a una temperatura poco superior a la que debe presentar la masa de reacción en cada punto. La entidad del cambio térmico se regula actuando sobre el volumen del vehículo térmico entre la entrada 15 y la salida 16 del serpentín 14.

20.

25.

Asimismo, la parte inferior 11 es calentada por ejemplo por un correspondiente vehículo térmico, que circula en un espacio 17 provisto de entrada 18 y salida 19.

30.

En la parte superior de la cámara 10 se dispone



5. un dispositivo 21, como un recipiente giratorio y perforado 24, sostenido por un árbol y accionado por un motor 23, asociado asimismo a un disco 26, para proyectar el producto intermedio, emitido en 25 por el citado circuito, y respectivamente el material inicial (o el producto intermedio procedente del reactor anterior) emitido en 27 por el sistema de alimentación 28, por ejemplo a través de una bomba volumétrica u otro medio dosificador 29.

10. De éste modo, los citados productos proyectados por el dispositivo 21 van a formar una capa líquida 30 que pasa en contacto con la superficie 20 de la pared metálica 13, agrupándose en la masa inferior 12.

15. En el fondo 31 del reactor, se enlaza una salida 32 que se divide en 33 en la parte inicial 34 del conducto, que conduce al reactor inmediatamente posterior, siendo regulado el volumen de salida U por la citada válvula 35, controlada por un dispositivo 36 en función del nivel L de la masa 12 del producto intermedio. El exceso que sale por 32, respecto al material transferido hacia U al reactor posterior, es enviado por el citado circuito de reciclo y más propiamente de circuitación, indicado en su conjunto por 114, 115 y 116 en la figura 1 y que puede comprender ventajosamente un trecho inicial 37, una válvula 38, una bomba 39 y partes 40 y 41, así como una válvula 42, estando ventajosamente encamisados todos los distintos conductos que tienen su origen en la salida de los diversos reactores para su control térmico.

20. En la parte superior del reactor se dispone una salida 43 de los productos en estado gaseoso, controlada por una válvula 44, de manera que mantenga en el reactor

25.

30.



la deseada presión; el glicol recondensado puede ser reintroducido en el ciclo a través de una entrada 46 asociada al conducto del sistema de circuitación al exterior del recinto 10 del reactor.

5. Los reactores del tipo anteriormente descrito, o equivalentes, permiten establecer y mantener condiciones particularmente favorables para el desarrollo de las fases individuales del proceso. En particular, el activo cambio térmico que tiene lugar entre la superficie calentada 20 y la capa líquida 30 permite ceder grandes cantidades de calor, manteniendo muy bajo el gradiente de la temperatura de la superficie (que corresponde a la temperatura sumida por las moléculas de los compuestos presentes en el estrato límite de la capa 30, en contacto con la citada superficie) y la temperatura mínima existente en cada punto de la masa de reacción. Además, teniendo en cuenta que tal capa líquida es de pequeñísimo espesor, ello favorece el cambio de materia, ya que abrevia los caminos de difusión. Tal bajo gradiente de temperatura, permite además imponer a la masa de reacción la temperatura más alta compatible con la prevención de fenómenos de pirolisis.
- 10.
- 15.
- 20.

- Por consiguiente, el empleo de medios como los anteriormente descritos, en su asociación y cooperación en la instalación descrita, permite que el proceso se desarrolle en sus diversas fases, particularmente en las iniciales, en las más favorables condiciones químicas y de cambio de materia, con influencia dominante de las condiciones de cambio térmico a los fines de la aceleración del proceso, y por consiguiente de manera que se mantengan dentro de valores inesperadamente bajos los tiempos de residencia, sin per-
- 25.
- 30.



3 OCT 1934

judicar cualitativamente la producción y sin dar lugar a reacciones y fenómenos secundarios nocivos y por consiguiente indeseables.

- Las ventajas de la invención y las condiciones, en
5. las que el proceso puede ser más convenientemente combinado, resultarán más evidentes con los ejemplos que luego se ofrecen. Por otra parte, al objeto de identificar mejor tales condiciones de principio y tales valores a adoptar ventajosamente, se exponen inicialmente algunas consideraciones
10. resultantes de la realización de pruebas experimentales cuyos resultados se indican en forma gráfica en las figuras 4, 5 y 6. Operando en una instalación experimental como la anteriormente descrita y regulando oportunamente la temperatura, las aportaciones de energía térmica y otros factores,
15. se ha procedido a efectuar la fase de esterificación de ácido tereftálico con etilenglicol, alimentando, en un reactor del tipo representado en la figura 3, el ácido y el glicol en una relación constante de 1:2. Las cruces señaladas en los tres diagramas cartesianos de las figuras 4
20. a 6 indican los valores obtenidos en los diversos experimentos y las curvas también señaladas se han formado por interpolación gráfica de los citados valores y representan por lo tanto una indicación previsible del curso del proceso, en función de diversos parámetros.
25. En el gráfico de la figura 4, la correspondiente curva indica la entidad del proceso secundario de esterificación en función del tiempo de residencia en el reactor. La producción de los diglicoles se indica sobre la ordenada en términos de $(m_{gl}/100R_t)$ moles de diglicoles (poliésteres)
30. e indicados en porcentaje respecto a los radicales tereftá-



30

licos. El tiempo de residencia (t_{\min}) se expresa en minutos sobre la abscisa.

5. Se observa como, manteniendo el tiempo de residencia en valores no superiores a los 60 minutos, la formación de los diglicoles se mantiene en medida no superior al 2,5% aproximadamente. Por encima de dicho tiempo, la producción de los diglicoles aumenta sensiblemente y, para tiempos de residencia superiores a 100 minutos, aquélla alcanza entidades inaceptables, del orden del 4%. Se deduce por consiguiente la importancia de poder operar rápidamente a fin de limitar dentro de valores deseables la entidad del proceso secundario de eterificación.

10. En el gráfico de la figura 5 se expone la importancia de la temperatura para la rapidez de desarrollo del proceso principal. El tiempo (t_{\min}), expresado en minutos, del completamiento de la reacción de esterificación (por lo menos en la medida del 95%) se indica en función de la temperatura ($T^{\circ}\text{C}$) expresada en $^{\circ}\text{C}$ sobre la abscisa. Se observa cómo los tiempos deseables de residencia inferiores a 60 minutos se obtienen sólo operando a temperaturas superiores a 265°C . A temperaturas más bajas, del orden de 250°C , se tendrán tiempos de residencia tan elevados que conducen a un excesivo desarrollo de la reacción secundaria de eterificación (véase el gráfico de la figura 4), mientras que la
15. marcha más favorable de la reacción principal, que se obtiene desarrollando el proceso en un tiempo del orden de 30 minutos, requiere temperaturas del orden de 290°C .

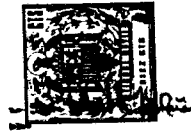
20. Conviene tener presente que tales temperaturas son inferiores pero en medida bastante reducida, en general del orden de 10 a 15°C , respecto al umbral térmico más allá
- 25.
- 30.



del cual pueden manifestarse fenómenos de pirolisis o de degradación térmica. Se deduce por consiguiente que, por cuanto que es extremadamente ventajoso operar en el campo de las temperaturas relativamente elevadas, entendidas en el sentido de temperatura media de la masa en curso de reacción (y por consiguiente, en el caso considerado, de la capa líquida que desciende a lo largo de las paredes del reactor), es necesario que ningún punto de tal masa, y específicamente las moléculas presentes en el estrato límite en contacto con las paredes metálicas calentadas, alcance una temperatura que se aparte en notable medida de la temperatura media deseable.

Operando en las condiciones y con los medios anteriormente descritos, puede afirmarse propiamente que la reacción, por lo menos en lo que respecta a la mezcla descendente en forma de capa líquida, a lo largo de las paredes del reactor, se desarrolla en régimen térmico, es decir que la velocidad de la reacción depende de la velocidad del cambio térmico. Tal condición es confirmada por el gráfico de la figura 6, en el que se indica el incremento de la producción ($Pr = \text{kg/h TPA}$), expresada en términos de kg de ácido tereftálico convertidos en una hora, en función de la diferencia (ΔT) en grados centígrados entre la temperatura de la pared metálica y la temperatura media de la capa líquida descendente, medida mediante sondas.

Dado que las pruebas a que se refiere la figura 9 se efectuaron manteniendo siempre constantes tanto la cantidad como el volumen del líquido de la capa, y que por consiguiente el calor cambiado resultaba proporcional a la producción Pr y que el tiempo de residencia del líquido sobre



la capa era inversamente proporcional a la producción P_r , se demuestra cómo la velocidad del proceso de esterificación que se produce en la capa líquida es proporcional al gradiente térmico y por consiguiente a la velocidad de cambio térmico entre pared y capa.

5.

Por el gráfico de la figura 6, es evidente que, estableciendo unas condiciones de temperatura adecuadas, sobre la base de las indicaciones deducibles de las figuras 4 y 5, para contener en valores bajos el desarrollo de las reacciones secundarias, y para asegurar la velocidad de reacción deseada, ésta reacción se desarrolla decididamente en régimen térmico, según refleja su desarrollo prevalente, que tiene lugar en la capa líquida descendente.

10.

Teniendo además presente cuanto queda dicho en mérito a la concentración del glicol libre, puede recapitularse y comentarse concluyentemente los efectos y las ventajas resultantes del sistema anteriormente descrito de la recirculación de la masa reaccionada para la formación del ambiente en el que los compuestos alimentados se hacen descender en forma de capa líquida en contacto con las paredes del reactor:

15.

20.

a) Con el sistema de la recirculación, se reduce a valores mínimos la concentración del glicol libre, relajando por la disminuída acción de masa el proceso secundario de poliesterificación;

25.

b) el sistema de alimentación de los reactivos y de mezcla entre la masa recirculante, asegura la flúidez de la masa, por lo que son satisfechas las exigencias de transferencia de masa, incluso operando con glicol en defecto sobre la relación estequiométrica teórica para el éster

30.



monómero;

5. c) la posibilidad de tener bajos gradientes térmicos entre superficie calentadora y material de la capa y dentro del mismo material, permite operar en condiciones de temperaturas muy próximas al umbral pirolítico (en los procesos conocidos, los gradientes son más elevados, por razones de relación superficie-volumen, y no se pueden superar ciertas temperaturas sin peligros de degradación térmica);

10. d) en estas condiciones, la velocidad de la reacción química de esterificación del ácido es elevada, incluso a pesar de la disminuida acción de masa del glicol. Por consiguiente, la velocidad del proceso es regulada por el cambio térmico.

15. La capa líquida puede considerarse el recinto y el asiento principal de la reacción que se desarrolló en régimen térmico. Por otra parte, la reacción se completa por la extensión del tiempo de residencia deseada, en la masa de fondo, produciéndose tal completamiento en general en régimen químico.

20. El reactor en su conjunto (capa líquida más masa de fondo) es por consiguiente un sistema cuya capacidad productiva, a igualdad de superficie de cambio térmico y volumen de recirculación, es proporcional al gradiente térmico entre superficie y capa.

25. En el campo de las condiciones más características de la presente invención (con temperaturas de la capa comprendidas entre 265° y 294°), el tiempo global de residencia decrece al disminuir la temperatura con evolución lineal y baja pendiente (véase figura 5) y decrece con ley ca-
30. proporcional al crecimiento del gradiente térmico. En este cam



po, el contenido de diglicol se mantiene por debajo del 2,6%, es decir de un límite más bajo que el típico de los poliésteres obtenidos de ácido tereftálico.

5. Por lo que se ha comentado anteriormente, la esterificación del ácido tereftálico (puesto que en tal caso la invención conduce a mayores ventajas respecto a la técnica tradicional) debe entenderse que, de manera menos vistosa (puesto que se opera a temperaturas inferiores), todo cuanto se ha dicho vale también para la transesterificación del tereftalato dimetilico.

10. En lo que respeta a la policondensación ulterior, no existen problemas relacionados con la formación de otro diglicol aparte del ya formado en la fase precedente, por cuanto que ésta procede en una práctica ausencia de glicol libre.

15. Aún cuando la viscosidad de la masa comienza a ser sensible, los medios previstos de la invención son ventajosos respecto a los conocidos. En efecto, al progresar la policondensación, la cantidad de calor necesaria para evaporar el glicol remanente disminuye hasta valores bajísimos y por consiguiente el cambio térmico asume gradualmente un papel secundario. Paralelamente, aumenta sin embargo la resistencia de la masa a la difusión y a la separación del glicol, condición necesaria para que la policondensación pueda progresar. Así se pasa gradualmente hacia un régimen de transferencia de masa.

20. La disposición en capa es por consiguiente ventajosa por cuanto que abrevia las vías de difusión y permite una elevada superficie de evaporación y al mismo tiempo hace que el proceso, en la fase de transición de un régimen a otro,

25.
30.



no experimente refrenamientos por defecto de cambio térmico.

Naturalmente, al aumentar la viscosidad, conviene disminuir la relación de recirculación hasta suprimirla, para evitar excesivos espesores de la capa.

5. Los tiempos de residencia son también muy bajos, lo que demuestra la eficacia del sistema.

- En los ejemplos que siguen, se mostrarán las ventajas y el progreso técnico resultantes de la invención en los dos casos principales previstos de aplicación de la misma; concretamente, en el ejemplo 1, se indicarán las condiciones prácticamente adoptables en el caso de producción continua de poliésteres, cuya fase inicial está constituida por la esterificación de ácido tereftálico con etilén glicol, mientras que el ejemplo 2, considera el caso en el que la fase inicial comprende la transesterificación de tereftalato dimetílico, siempre con etilén glicol.
- 10.
- 15.

Los valores indicados en los ejemplos se refieren a los siguientes datos; indicados con los símbolos y referidos a las condiciones a continuación señalados.

20. T_m - Temperatura de la capa líquida, expresada en $^{\circ}\text{C}$. Tal temperatura ha sido anotada localmente y controlada mediante análisis inductivo. En la práctica, tal temperatura es idéntica ó muy próxima a la de la masa de reacción en cualquier otra parte del reactor. En efecto, debe suponerse que la temperatura de capa líquida experimenta un pequeño aumento en el curso de su descenso, aumento que puede suponerse como el contenido en el valor comprendido entre 1 y 5°C . El valor indicado tiene por consiguiente carácter de valor medio.
- 25.
30. T_s - Temperatura de la superficie metálica barrida por



3 OCT. 1965

la capa líquida. Es evidente que la observación instrumental de tal temperatura presenta grandes dificultades. Por consiguiente, los valores indicados se han tomado por vía analítica a base de los coeficientes de cambio térmico.

5. $\Delta_T = -T =$ gradiente térmico medio entre capa líquida y temperatura de la superficie cedente de calor, tomados como anteriormente.

10. T_V - Temperatura media instrumentalmente medida del vehículo térmico (difenilo) que circula en los espacios intermedios o en los serpentines de calentamiento de las paredes interiormente barridas por la capa líquida.

P - Presión absoluta en el interior de los reactores (expresada en atmósferas absolutas para los reactores R_1 y R_2 y en mm de Hg para los reactores R_3 y R_4).

15. U/S - Relación entre los volúmenes de salida y el volumen en el circuito de arrastre del producto reaccionado a la parte superior de los respectivos reactores.

20. t_s - Tiempo de residencia (expresado por la relación entre la cantidad total de producto presente en el reactor y volumen de salida), expresado en minutos.

$$G_e = \frac{\text{Grupos ácidos entrantes} - \text{grupos ácidos del producto de salida}}{\text{grupos ácidos de entrada}}$$

25. G_t - Grado de transesterificación, expresado por la relación

$$G_t = \frac{\text{metanol destilado}}{\text{metanol teórico}}$$

30. - Viscosidad intrínseca (en solución en fenol-tetracloroctano 1:1).



G_p - Grado de policondensación medio, deducido, en el campo de los bajos pesos moleculares, de la cantidad de glicol destilada; para un G superior a 20, tal grado se ha obtenido en cambio adoptando conocidas relaciones, en función de la viscosidad intrínseca.

EJEMPLO 1

	Reactor R_1	Reactor R_2	Reactor R_3	Reactor R_4
T_m	245 - 294	250 - 285	270 - 290	270 - 290
T_s	246 - 300	251 - 290	271 - 296	271 - 296
T_v	247 - 330 (+)	252 - 300	272 - 300	272 - 305
$\Delta T = T_s - T_m$	1 - 6	0,5 - 5,	1 - 6	1 - 6
P	4 - 6 (abs.)	1 - 2 (abs.)	40 - 150 (mm Hg)	5 - 30 (mm Hg)
U/S	1/30 - 1/100	1/20 - 1/80	1/5 - 1/40	0
t_s	100' - 20'	30' - 10'	30' - 15'	40' - 10'
G_e	97 - 92%	99 - 98%	> 99%	> 99%
G_p	3 - 10	10 - 15	15 - 25	25 - 45
	-	-	0,15 - 0,18	0,20 - 0,40

(+) para T_v 305, operando con un fluido térmico más termoestable que el difenilo (en el ejemplo, un difenilo clorado).



EJEMPLO 2

777

	REACTOR R ₁	REACTOR R ₂	REACTOR R ₃	REACTOR R ₄
T _m	180-275	220-285	270-290	270-290
T _s	182-280	221-290	271-296	271-296
T _v	185-295	222-295	272-300	272-305
$\Delta T = T_s - T_m$	1-5	0,5-5	1-6	1-6
P	1-6 (atmosf. (absolt.	1-2 (atmosf. (absolt.	40-150 mmHg	5-30 mmHg
U/S	1/30-1/100	1/20-1/80	1/5-1/40	0
t _s	100'-30'	30'-10'	30'-15'	40'-10'
G _t	95-90	99-97	> 99%	> 99%
G _p	3-10	10-15	15-25	25-45
η	-	-	0,15-0,18	0,20-0,40

En los siguientes ejemplos se indican algunas ejemplificaciones operativas, obtenidas en las condiciones indicadas, cuyos ejemplos se expresan en forma tabular y en los cuales los valores cuantitativos se indican en g/h.

Operando según el Ejemplo 1:



	Prueba	Prueba	Prueba
	a	b	c
<u>Contenido de la mezcla de alimentación.</u>			
Etilén glicol	10100	7180	6900
Acido tereftálico	13500	10700	13200
Relación molar entre ácido tereftálico y etilén glicol	1 : 2	1 : 1,8	1 : 1,4
Catalizador (Sb ₂ O ₃)	5,4	4,3	5,3
<u>Vapores descargados en la parte superior de los reactores.</u>			
Reactor R ₁ (glicol (agua	4370 2762	2839 2200	1168 (+) 2675
Reactor R ₂ (glicol (agua	183 88	63 67	1275 111
Reactor R ₃ (glicol (agua	293 49	164 30	281 46
Reactor R ₄ (glicol (agua	78 14	124 10	176 13

(+) Operando con parcial rectificación de los vapores y recicló del glicol dentro del reactor.



Operando según el ejemplo 2:

	Prueba d	Prueba e	Prueba f
<u>Contenido de la mezcla de alimentación.</u>			
Etilen glicol	9290	7890	6500
Tereftalato dimetilico	14700	14700	15800
Relación molar entre tereftalato dimetilico y etilén glicol	1 : 2	1 : 1,7	1: 1,3
Catalizador (acetato de cinc)	3,3	3,3	3,6
Catalizador (Sb_2O_3)	5,0	5,0	5,4
<u>Vapores descargados en la parte superior de los reactores.</u>			
Reactor R_1 (glicol (metanol	3210 4521	1711 (+) 4413	43 (+) 4653
Reactor R_2 (glicol (metanol	1013 230	1110 326	1000 416
Reactor R_3 (glicol (metanol	264 34	265 39	285 46
Reactor R_4 (glicol (metanol	73 10	94 15	79 10

(+) Operando con rectificación parcial y total de los vapores y reciclo del glicol dentro del reactor.



- Con referencia de nuevo a la figura 2, puede observarse que el segundo reactor de precondensación, indicado en su conjunto por R₄, puede presentar ventajosamente a su vez un sistema de cambio térmico y de cambio de materias del tipo de capa líquida, producido mediante un dispositivo centrífugador 120, de tipo análogo al anteriormente descrito.
5. En tal reactor no se requiere en la práctica la presencia de un sistema de recirculación, que por consiguiente se ha omitido en la figura. Tal reactor comprende sin embargo evidentemente un sistema de evacuación 121 del glicol que se libera por efecto de la condensación y está asociado a un sistema de condensación, en particular de lluvia de glicol.
- 10.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Italia, con fecha 11 de abril de 1968, nº 15146 A/68, accogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento e instalación para la producción continua de poliésteres; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
- 20.
- 25.

- 1.- Procedimiento para la producción continua de poliésteres, en particular, pero no exclusivamente, para la formación de hilados textiles, y que comprende por lo menos una fase inicial de esterificación de un ácido dicarboxíli-
- 30.



co, como ácido tereftálico, o de transes-
un éster de un ácido dicarboxílico, como el tereftalato
dimetilico, con un alquilén glicol, como el etilén gli-
col, y por lo menos una fase de precondensación, y en
5. cuyas fases se verifican cambios de estado y separacio-
nes de subproductos en estado gaseoso de la masa de rea-
cción, caracterizándose por el hecho de que los produc-
tos y compuestos, iniciales é intermedios a reaccionar
son transferidos continuamente a través de una secuen-
10. cia de recintos de reacción en los cuales se efectúan
completamente las fases anteriormente señaladas, indivi-
dualmente mantenidos a determinadas condiciones de pre-
sión y de temperatura, en cada uno de los cuales los ci-
tados productos y compuestos son introducidos y mezcla-
15. dos con una cantidad de producto líquido reaccionado,
en exceso respecto a la extraída del respectivo recinto,
formando con la citada cantidad una capa líquida que
desciende a los largo de las paredes del referido am-
biente, y que recibe en tales condiciones calor de las
20. mencionadas paredes, de manera que la aportación del
calor producida en el citado cambio de estado se produce
preferentemente entre las citadas paredes y la referida
capa líquida, con pequeño gradiente térmico entre la su-
perficie interna de las citadas paredes y cada punto de
25. la mencionada capa líquida, a fin de establecer favora-
bles condiciones de régimen térmico en el desarrollo de
la reacción y mantener dentro de pequeños valores las
vías de migración y separación de las partículas de los
citados subproductos volátiles.

30. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-



racterizado por el hecho de que el citado ^{3 OCT. 1968} gradiente térmico está contenido en una medida no superior a 6°C.

5. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y/o 2, caracterizado por el hecho de que el citado exceso de producto reaccionado, que coopera a la formación de la citada capa líquida, es por lo menos cinco veces la cantidad del producto reaccionado, separado y transferido al recinto de reacción sucesivo.

10. 4.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que en la fase en que se hacen reaccionar compuestos susceptibles de pirolisis a una determinada temperatura, la superficie de las mencionadas paredes es puesta y mantenida a una temperatura no superior pero próxima a la temperatura de pirolisis.

15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que en las citadas paredes del recinto de reacción es cedida desde el exterior una determinada energía térmica en cantidad suficiente para transmitir calor a la referida capa líquida en la medida necesaria para
20. llevar cada punto de la citada capa a una temperatura inferior, en no más de 10°C, a la de pirolisis.

25. 6.- Procedimiento según una o más de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque comprende, para la transformación de los productos y compuestos iniciales de un precondensado, cuyo grado de condensación no es superior a 25, por lo menos tres fases de (a) formación del producto de esterificación y transesterificación del compuesto, ácido ^y diéster, dicarboxílico con el etilén glicol y parcial formación de precondensados; de (b) completamiento de
30. la formación de dicho producto y prosecución de la preconden



3 OCT. 1980

- sación; y de (c) completamiento del referido precondensado, en cada una de cuyas fases la aportación dominante del calor proporcionado desde el exterior a la masa de reacción tiene lugar por cambio térmico entre las citadas paredes y la mencionada capa líquida.
- 5.
- 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 3 y 6, caracterizado por el hecho de que en la citada fase (a) de formación del producto de esterificación y transesterificación, la relación entre la cantidad del producto reaccionado y separado y el exceso enviado a cooperar a la formación de la capa líquida, está comprendida entre 1/80 y 1/100.
- 10.
- 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 3 y 6, caracterizado por el hecho de que, en la citada fase (b) de completamiento de la esterificación y transesterificación y prosecución de la precondensación, la relación entre la cantidad del precondensado separado y el exceso enviado a cooperar a la formación de la capa líquida, está comprendida entre 1/20 y 1/80.
- 15.
- 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 3 y 6, caracterizado por el hecho de que en la citada fase (c) de completamiento de la precondensación, la relación entre la cantidad de precondensado separado y el exceso enviado a cooperar a la formación de la capa líquida, está comprendida entre 1/5 y 1/40.
- 20.
- 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 4 y 6, en el que la citada fase (a) comprende la esterificación de un ácido dicarboxílico con etilén glicol, las temperaturas medias de la capa líquida están comprendidas entre 245° y 294°C y respectivamente entre 250°C y 285°C (b) y entre
- 25.
- 30.



3 OCT. 1964

270° y 290°C (c) y las superficies cedentes de calor, con las cuales están en contacto las respectivas capas líquidas, se mantienen mediante aportación de energía térmica desde el exterior a una temperatura no superior a 300°C (a) y respectivamente a 290°C (b) y 296°C (c).

5.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que los ambientes en los cuales se desarrollan las citadas fases se mantienen a las presiones internas comprendidas entre (a) 4 y 6 atmósferas absolutas y respectivamente entre (b) 1 y 2 atmósferas absolutas y entre (c) 40 y 150 mm de Hg residuales.

10.

12.- Procedimiento según las reivindicaciones 4 y 6, en el que la citada fase (a) comprende la transesterificación de un diéster de un ácido carboxílico con etilén glicol, las temperaturas medias de la capa líquida están comprendidas entre (a) 180 y 275°C y respectivamente entre (b) 220 y 285°C y entre (c) 270 y 290°C, y las superficies cedentes de calor, con las cuales forman contacto las respectivas capas líquidas, son mantenidas, mediante aportación de energía térmica desde el exterior, a una temperatura no superior (a) a 280°C y respectivamente (b) 290°C y (c) 296°C.

15.

20.

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que los recintos en los que se desarrollan las citadas fases se mantienen a las presiones internas comprendidas entre (a) 1 y 6 atmósferas absolutas y respectivamente entre (b) 1 y 2 atmósferas absolutas y entre (c) 40 y 150 mm de Hg residuales.

25.

30.

14.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por el hecho de que, en cada recinto de reacción, en el que la aportación de energía térmica



3 OCT. 1969

5. mica desde el exterior se produce por cesión de calor entre las paredes del recinto y una capa líquida formada, por la mezcla de productos, inicial e intermedio introducidos y producto reaccionado, parte de la masa de reacción presente es recogida y mantenida en el fondo del citado recinto, en cantidad tal que el tiempo de residencia en los citados recintos, expresado como relación entre la cantidad total de la masa presente y el volumen del producto reaccionado, no sea superior a 100 minutos.
10. 15.- Procedimiento según las reivindicaciones 6 y 14, caracterizado por el hecho de que el volumen de producto reaccionado separado es controlado en función de la citada cantidad total de la masa de reacción presente, en los cuales se desarrollan las tres fases citadas, estando comprendidos los respectivos tiempos de residencia entre (a) 100 y 20 minutos y respectivamente entre (b) 30 y 10 minutos y entre (c) 30 y 15 minutos.
15. 16.- Procedimiento según la reivindicación 6 y una o más cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por el hecho de que el citado precondensado es transferido, para el completamiento del proceso de precondensación, a un ulterior recinto en el que dicho precondensado recibe calor desde el exterior, descendente en forma de capa líquida a lo largo de la superficie interna de las paredes de dicho recinto.
20. 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por el hecho de que la citada superficie interna del recinto se mantiene a una temperatura comprendida entre 271 y 296°C, la temperatura de la citada capa líquida se mantiene entre 270 y 290°C y la presión interna del recinto se
25. 30.



mantiene entre 5 y 30 mm de Hg residuales.

- 18.- Instalación para la producción continua de poliésteres según el procedimiento de las reivindicaciones anteriores 1 a 17, caracterizada porque comprende, para la realización de la fase de esterificación y transesterificación y de precondensación, una sucesión de reactores que materializan otros tantos recintos de reacción, cuyas paredes son, por lo menos en parte, esencialmente verticales, exteriormente asociadas a medios cedentes de calor, comprendiendo en su parte superior medios adecuados para proyectar contra la superficie interna de las citadas paredes y sean los compuestos a reaccionar o bien parte del producto resultante de la reacción que se efectúa en el respectivo recinto, comprendiendo cada uno de los citados reactores medios para la extracción continua, del fondo del respectivo recinto, de producto reaccionado, en cantidad superior a la correspondiente a la aportación de alimentación de los mencionados compuestos a reaccionar, y medios para la transferencia a reactores posteriores de la citada cantidad correspondiente, y medios para enviar la mencionada cantidad en exceso a la parte superior de dicho recinto para formar la mencionada parte del producto a proyectar contra la referida superficie interna de las paredes, junto con los compuestos a reaccionar, y constituir con éstos últimos una capa líquida que se desplaza a lo largo de la referida superficie interna, absorbiendo calor de tales paredes.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- 19.- Instalación según la reivindicación 18, caracterizada porque comprende una sucesión de tres reactores por lo menos, para la realización del procedimiento según la reivindicación 6.
- 30.



6961 100 84

- 20.- Instalación según las reivindicaciones 18 y 19, caracterizada porque comprende medios para la descarga, de cada uno de los citados reactores, de los subproductos volátiles de la reacción.
5. 21.- Instalación según una o más de las reivindicaciones 18 a 20, caracterizada porque comprende por lo menos otro reactor de completamiento de la precondensación, que incluye medios para la distribución del precondensado, cuya policondensación ha de continuarse, en la parte superior de superficie a lo largo de las cuales se hace descender dicho precondensado en forma de una capa esencialmente poco viscosa, recibiendo calor de las referidas superficies.
10. 22.- Instalación según una o más de las reivindicaciones 18 a 21, caracterizada porque comprende medios para la recuperación del glicol descargado, en forma de vapor, junto con los subproductos volátiles de la reacción, para la condensación y la separación del citado glicol respecto a los mencionados subproductos, y para el reciclo, por lo menos parcial, de dicho glicol a los recintos de reacción.
15. 23.- Procedimiento e instalación para la producción continua de poliésteres; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.
- 20.

25. Esta memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

13 OCT 1959

SNIA VISCOSA SOCIETA NAZIONALE
INDUSTRIE APPLICAZIONI VISCOSA S.p.A.

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY

En su Firma: E. Hernández Ruiz

Fig. 1

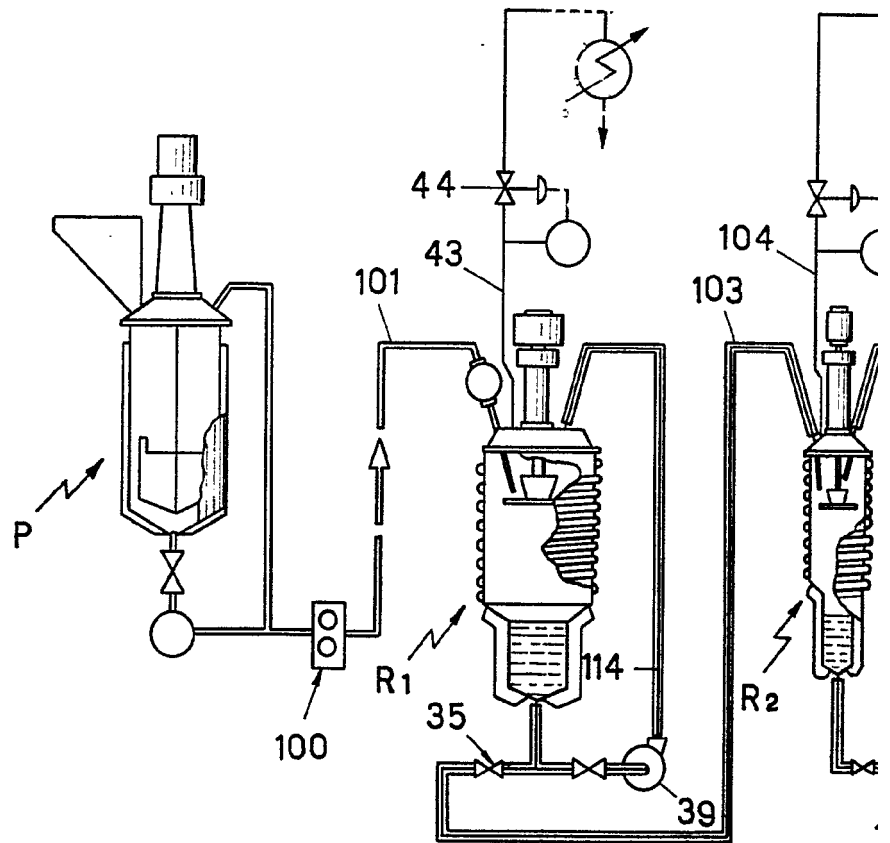
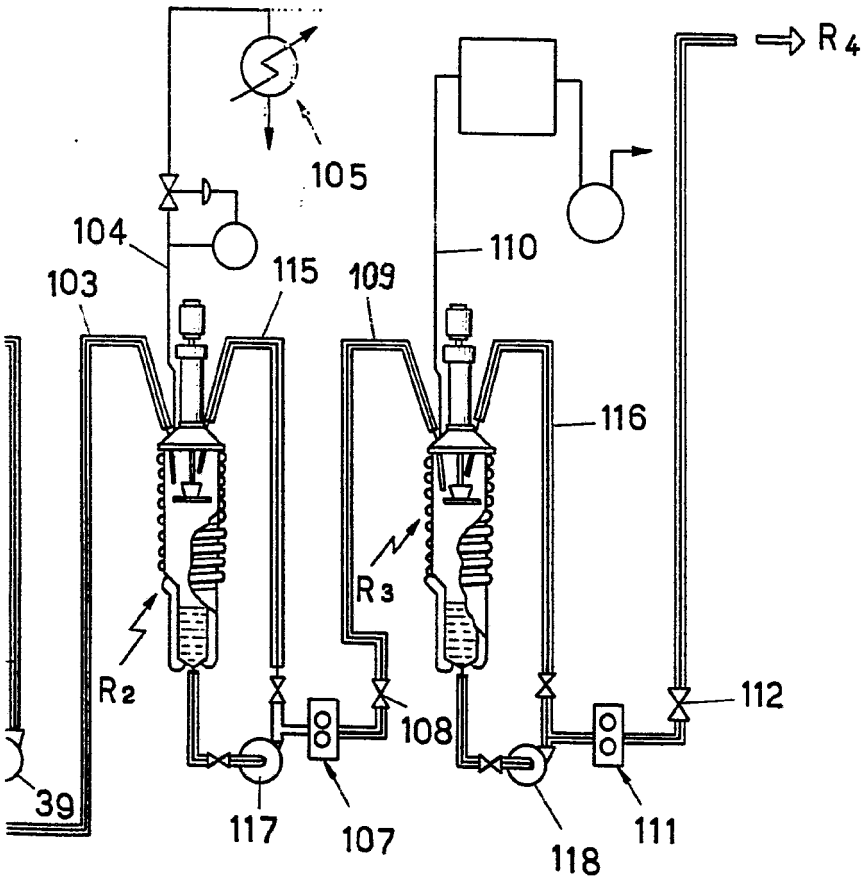




Fig. 1

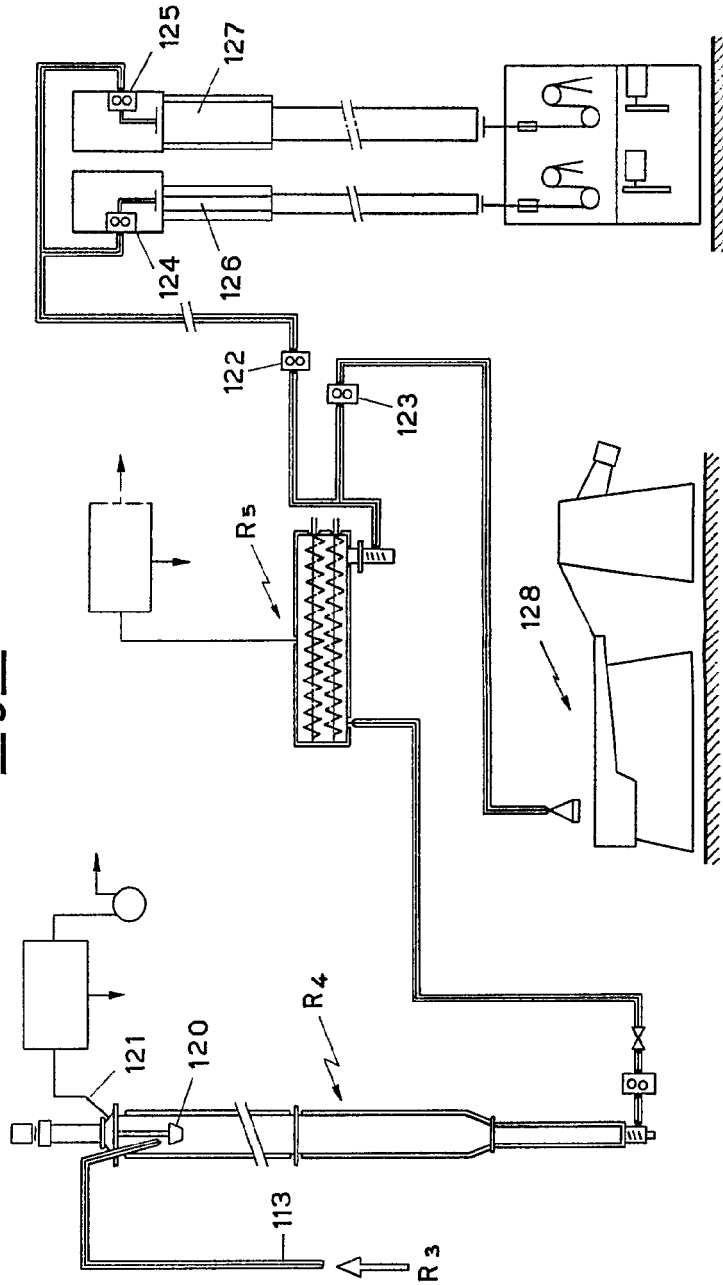


63 OCT 1963

RECEIVED
U.S. GOVERNMENT PRINTING OFFICE



Fig. 2

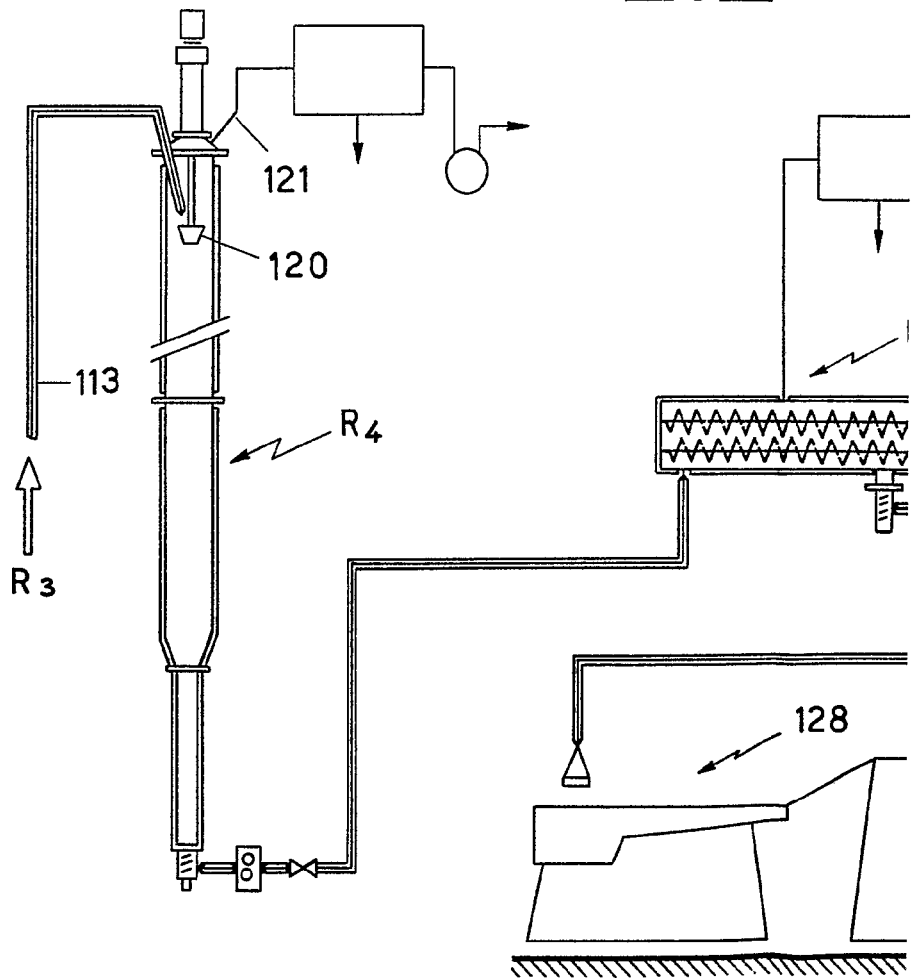


23 OCT 1949

SECRET

A. SCHMIDT & SONS, INC.
Hydraulic Equipment

Fig. 2



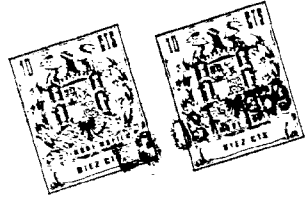
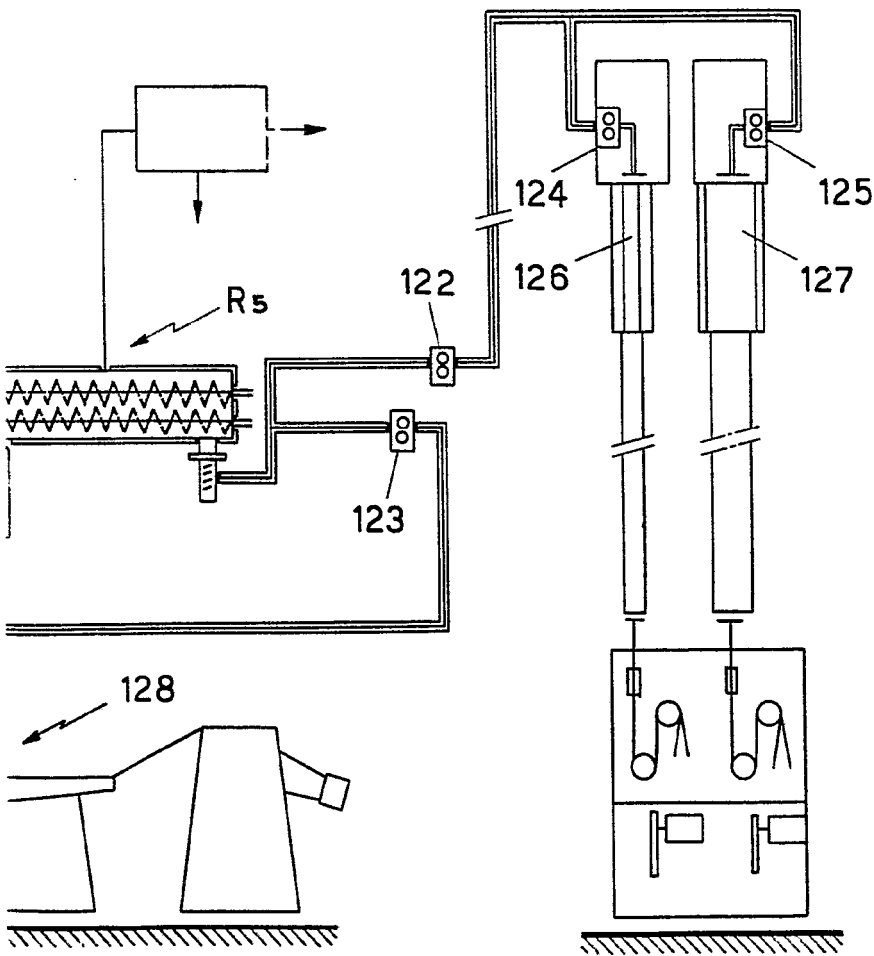


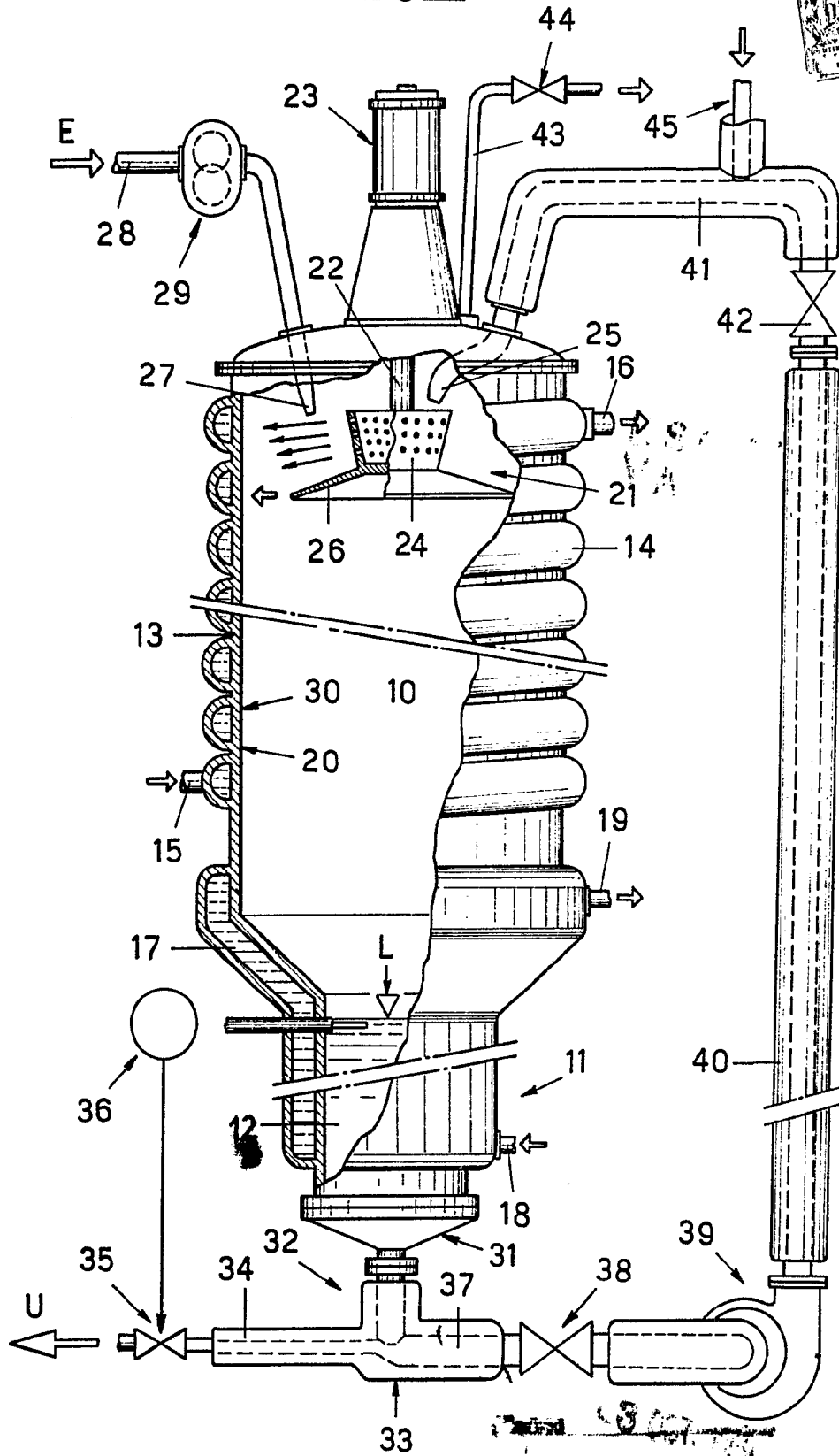
Fig. 2



23 OCT. 1969

A. LÓPEZ A. BDO Y MODER
E. E. FERNÁNDEZ F. HERNÁNDEZ BARR

Fig. 3



365914

Fig. 4

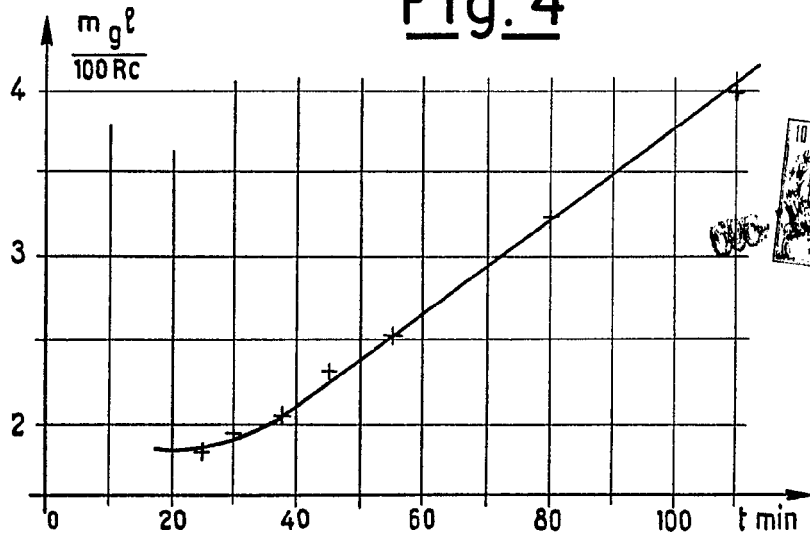


Fig. 5

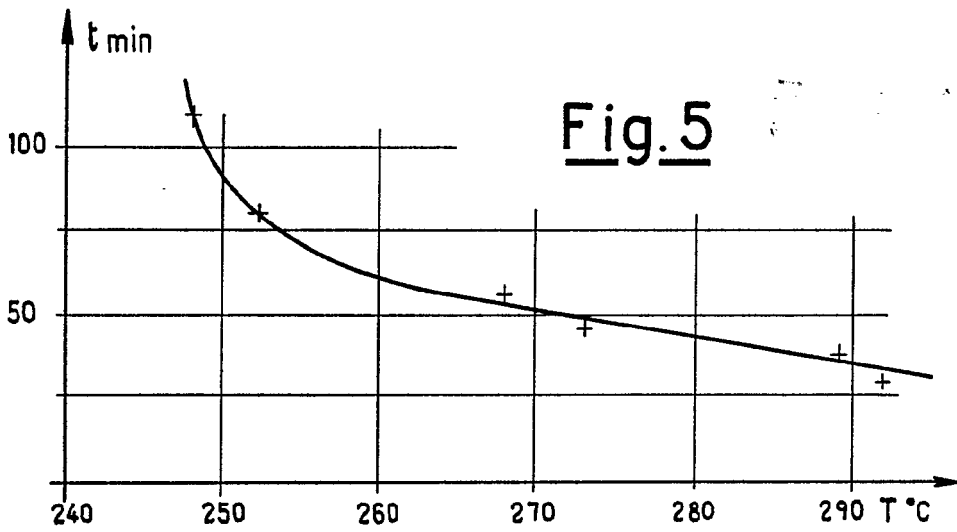
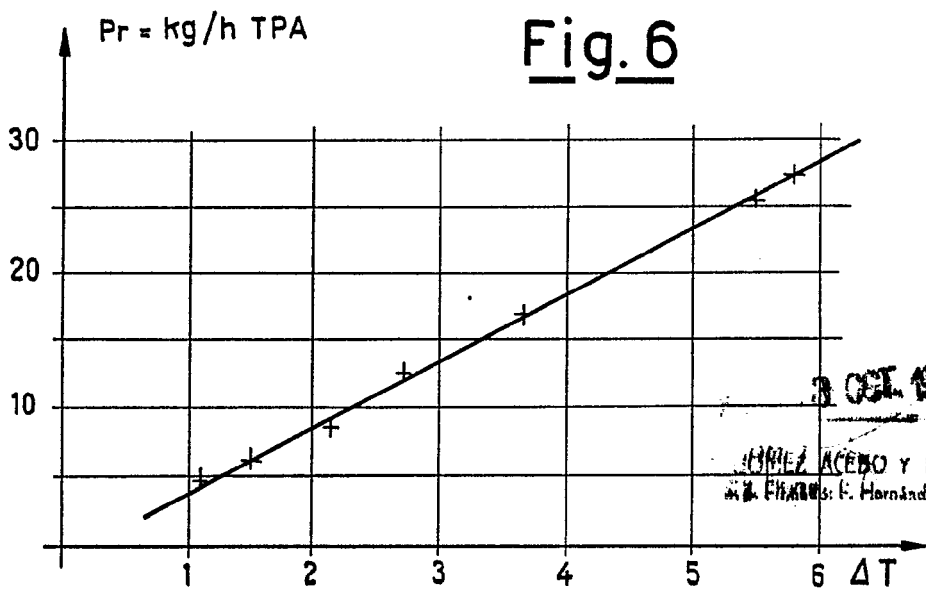


Fig. 6



3 OCT 1962

INMEX ACEBO Y MODES
S. R. L. F. HERNANDEZ PATE