

388047

26 E



Nº 388.047

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

por VEINTE años

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

VICKERS ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT PLANUNG  
UND BAU VON INDUSTRIEANLAGEN

entidad alemana, domiciliada en Borsigallee  
1, 6 Frankfurt Main, Alemania, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION CONTINUA  
DE MATERIAS PLASTICAS POLIESTERICAS"

=====

Inventor : François Terrier

Prioridad: Solicitud de patente en Alemania  
nº P 20 14 818.9 de fecha 26 mar  
zo 1970.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>e 08</u>
SUBCLASE <u>6</u>

388047

26 EN



MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación continua de materias plásticas poliestéricas, particularmente tereftalato de polietileno, en el que en una primera etapa del procedimiento se efectúa una transesterificación de dimetiltereftalato (DMT) con etilenglicol (EG) en presencia de un catalizador de transesterificación, produciéndose en una segunda etapa del procedimiento, la cual sigue a continuación, una policondensación del bis-2-hidroxi-etilentereftalato (BHET) obtenido. - - - - -

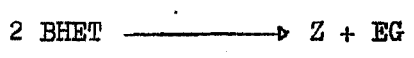
En la fabricación de tereftalato de polietileno según este procedimiento de dos etapas, la calidad del producto final resulta determinado substancialmente por el resultado de la etapa de transesterificación, o sea que para obtener policondensados destinados a elevadas exigencias de calidad ello depende especialmente de la etapa de transesterificación. Es importante, en este caso, que se consiga en la etapa de transesterificación un elevado grado  $\alpha$  de transesterificación, es decir, un desarrollo tan cuantitativo como sea posible de la reacción - - - - -



388047



5. Ha demostrado ser importante, además, que la etapa de transesterificación se lleve de tal manera que hacia el final de esta etapa se inicie ya una notable prepolicondensación del producto BHET de transesterificación, es decir, que el BHET se transforme después de la reacción - - - - -



10. en oligómeros bajos (por ejemplo, dímeros, trímeros y tetrameros) con enlaces de polietilentereftalato (estando representados estos enlaces por el signo Z). Finalmente es importante que se suprima en lo posible, en la etapa de transesterificación, la formación de productos secundarios perturbadores, particularmente la formación de diglicoléter. - - - - -

15. Para obtener un elevado grado de transesterificación se suelen hacer pasar los reactivos con un largo tiempo de permanencia a temperatura aumentada por la etapa de transesterificación, evacuar continuamente el metanol que se va produciendo, y utilizar además un excedente considerable de etilenglicol (normalmente más de 1,6 mol EG por cada mol de DMT). Como quiera que con la temperatura de reacción se evaporan también conjuntamente, aparte del metanol, también etilenglicol y tereftalatos en una cantidad determinada por la ley de Raoult, se asigna en este caso una columna de destilación a la cámara de vapor de la etapa de transesterificación, con el fin de separar el metanol y de retornar las partes restantes como condensados a la etapa de transesterificación. -

20.

25.

Sin embargo, la utilización de cantidades de etilen

3880472



- glicol muy superiores a la proporción estequiométrica, necesarias para el grado óptimo de transesterificación, menoscaba muy considerablemente la rentabilidad del procedimiento y con ello el precio del producto final. Desde este punto de vista
5. debe tenderse por consiguiente a una disminución de la utilización de etilenglicol. Por lo demás, un exceso de etilenglicol puede repercutir también desfavorablemente, según la ejecución operativa del procedimiento, sobre el curso de la prepolicondensación, debido a que concentraciones más elevadas
10. de etilenglicol hacia el final de la etapa de transesterificación frenan la prepolicondensación. Resulta muy desfavorable en este caso si restos del etilenglicol utilizado penetran todavía en la etapa de policondensación propiamente dicha, perturbando allí la ulterior policondensación, ya que también la
15. separación del etilenglicol es más difícil en la etapa de policondensación, siendo antieconómica su recuperación. Ha quedado demostrado, además, que también las reacciones secundarias indeseadas, como la formación de diglicoléter, aumentan al incrementarse el exceso de etilenglicol y al subir la temperatura de reacción. - - - - -
- 20.

Al lado de numerosas otras propuestas ya se conoce el procedimiento (DT-PS 977 308) de efectuar la reacción de transesterificación en una columna, en cuya parte superior se separan entre sí el metanol y el etilenglicol, y en cuya parte inferior se realiza la transesterificación y la prepolicondensación. En este caso, los reactivos se introducen en una relación mol de 1:1 aproximadamente un poco por encima de la mitad de la columna, y el exceso necesario de etilenglicol so

25.

388047



- lo es mantenido dentro de la columna. De esta manera se favorece desde luego la rentabilidad en lo que se refiere al consumo de etilenglicol, pero este resultado va a costas del curso de la reacción. Ello es debido a que el metanol que asciende de los fondos individuales en la parte de transesterificación de la columna tiene que pasar por todos los fondos situados encima, en donde menoscaba la aceleración deseada de la reacción de transesterificación mediante la evaporación del metanol. Además, el exceso de etilenglicol (proporción en moles 3:1 hasta 10:1) que se mantiene en la columna es extraordinariamente elevado, lo cual repercute desfavorablemente en la formación de productos secundarios como diglicoléter. - -
- 5.
- 10.

- Se conoce, además, el procedimiento (DT-AS 1 284 969) de efectuar la transesterificación en un recipiente horizontal estirado longitudinalmente, subdividido mediante paredes intermedias de aislamiento térmico en varias cámaras de reacción de las mismas dimensiones, yuxtapuestas, provistas cada una de ellas con superficies cambiadoras de calor y agitadores, y a cuya cámara de vapor se ha empalmado una columna de destilación. Este reactor satisface de una manera excelente las exigencias en cuanto al gobierno de la reacción. Los reactivos introducidos en el reactor pasan a través de las cámaras consecutivas mezclándose continua e íntimamente, siendo posible llevar en cada cámara una temperatura definida, pudiendo, además, en cada cámara llegar inmediatamente a la cámara de vapor el metanol que se ha formado sin perturbar la masa situada en las otras cámaras, y donde también, finalmente, puede escapar bien el etilenglicol en las últimas cámaras que sirven para la pre-
- 15.
- 20.
- 25.

388047

20 JUN 1954



- policondensación. Desde luego se evapora también continuamente etilenglicol en las primeras cámaras que sirven para la transesterificación, pero esto puede compensarse mediante el retorno del etilenglicol condensado a las primeras cámaras o a la primera, respectivamente. Para estos reactores es además decisivo el hecho de que en el paso de los reactivos a través de las cámaras se produce un efecto en cascada con la consecuencia de que los reactivos tienen un espectro de permanencia muy estrecho, es decir, todas las partículas permanecen realmente durante un tiempo aproximadamente igual en el reactor y están sometidos por lo tanto uniformemente a la reacción. Esto significa una prepolicondensación muy uniforme que conduce a un mejoramiento notable de la calidad del producto final.-----
- 5.
- 10.
15. Sin embargo, cuando se utiliza este conocido reactor en cascada, el consumo de etilenglicol representa todavía una magnitud relativamente elevada (proporción de moles 1,6 : 1 hasta 2,2 : 1, preferentemente 1,8 : 1), según se desprende de la DT-AS 1 303 554, la cual describe un procedimiento total mediante la utilización de este reactor en cascada. En este caso no es posible una disminución del consumo de etilenglicol mediante la mera reducción de la proporción de moles, en todo caso sin poner en peligro el nivel de calidad del producto final.-----
- 20.
25. Se ha descubierto ahora que en un procedimiento de dos etapas para la fabricación de materias plásticas de poliéster, particularmente tereftalato de polietileno, mediante tran

388047



- sesterificación y policondensación seguida a continuación, en el que se ha previsto un recorrido horizontal de flujo subdividido en por lo menos dos cámaras de cascada, con gobierno de la temperatura creciente hasta la temperatura de policondensación, se puede reducir sorprendentemente y sin pérdida de las importantes ventajas inherentes a este principio de cascada horizontal hasta una proporción de moles de 1,2 : 1 hasta 1,5 : 1, concretamente, según la invención, porque en por lo menos la última cámara de la etapa de transesterificación se eleva a salto la temperatura de reacción en relación con la cámara anterior y se ajusta simultáneamente un tiempo de permanencia más breve. El acortamiento del tiempo de permanencia puede importar en este caso un 50% por salto de temperatura de 20°C. - - - - -
- 5.
- 10.
15. Se puede suponer que debido al aumento a salto de la temperatura, que conduce a elevadas temperaturas finales correspondientes, se obtiene una subida notable del llamado "cociente de policondensación p". Bajo este término se entiende de la proporción del número de los grupos de etilenglicoléster que ya han entrado en un enlace polímero, en relación con el número total de grupos de etilenglicoléster, o sea el cociente  $p = \frac{2 Z}{2 Z + GE}$  (en donde GE representa los grupos de etilenglicoléster). Una subida del cociente p significa una intensificación de la prepolicondensación, lo cual favorece a su vez la reacción de transesterificación, y concretamente porque
- 20.
25. la prepolicondensación consume el BHET que se forma en la transesterificación, sacándolo con ello nuevamente del equilibrio de la transesterificación. Además, el aumento del cociente p



388047

- repercute también muy favorablemente sobre la etapa de policondensación que sigue a continuación. Como quiera que en la etapa de policondensación se trabaja bajo vacío, se reduce a un grado más elevado de prepolicondensación la pérdida de partes de baja molécula que están todavía en condiciones de reaccionar, y debido a ello se puede reducir el vacío al comienzo de la etapa de policondensación, así como el número total de etapas dentro de la parte de policondensación de la instalación. - - - - -
- 5.
10.                   Convenientemente se gobierna el procedimiento según la invención de tal manera que en la primera cámara (o en las primeras cámaras) resulte, a temperaturas de 160°C - 220°C aproximadamente y con un tiempo de permanencia suficientemente largo, una circulación relativamente elevada (por ejemplo del 80%) para la reacción de transesterificación. A continuación, el producto es llevado en la cámara siguiente (o en las últimas cámaras) rápidamente a una temperatura más elevada (240°C hasta la temperatura final). A esta temperatura se evapora el etilenglicol con inclusión del llamado glicol desdoblado (esto es, el etilenglicol liberado en la reacción de policondensación), de modo que se inicia rápidamente la reacción de policondensación y aumenta rápidamente el cociente p. Esto lleva a una disminución correspondientemente rápida de la concentración de BHET, de manera que la reacción de transesterificación puede continuar igualmente con mayor rapidez, ya que la temperatura aumentada proporciona una elevación lo suficientemente grande de la velocidad de reacción que se compensa el aumento de la evaporación del glicol. - - - - -
- 15.
- 20.
- 25.

388047

26 E



- En el procedimiento conocido, debido al tiempo de permanencia constante de la masa en todas las cámaras del reactor en cascada o en los fondos del reactor de columna, respectivamente, los aumentos de temperatura previstos en el procedimiento según la invención no son posibles, porque entonces la calidad del producto final se reduce de modo notable debido a las reacciones secundarias que se producen en mayor cantidad, por ejemplo la formación de diglicoléter, el cual es intensamente perturbador. Puede demostrarse que al aumentar la proporción de moles EG : DMT puede reducirse la temperatura para la reacción de transesterificación, por lo cual
5. > disminuye también el peligro de reacciones secundarias perturbadoras. Esto es uno de los motivos por el cual no es posible reducir más la proporción de moles en el reactor de cascada conocido y porque en el reactor de columna conocido hasta
10. se trabaja con una proporción extraordinariamente elevada de moles en el interior de la columna. En el procedimiento según la invención, en cambio, el tiempo de permanencia está adaptado cada vez a la temperatura, mediante lo cual se pueden rea-
15. > lizar las ventajas básicas de un aumento de la temperatura, a saber, el curso más rápido de la reacción, sin el fenómeno concomitante de que se presenten reacciones secundarias aumentadas. -----

25. Pero la invención también es muy ventajosa en otros aspectos, puesto que el acortamiento del tiempo de permanencia permite dar a las cámaras individuales del reactor un volumen más reducido, proporcional al acortamiento del tiempo de permanencia, por lo cual se reducen las dimensiones totales del

388047

26



reactor de transesterificación. Como quiera, además, que en las últimas cámaras solamente quedan por evaporar cantidades reducidas de metanol y etilenglicol, sólo hay que alojar en estas cámaras unas superficies de calentamiento menores. Además, el reactor puede ponerse en marcha y mantenerse en funcionamiento con mayor facilidad. - - - - -

5.

Es conveniente situar, directamente encima de la primera cámara, una columna de destilación sin sumidero, para la separación del metanol de los vapores que se originan, y llevar a dicha columna los vapores de todas las cámaras. De este modo, la totalidad del etilenglicol condensado retorna a la primera cámara. Sin embargo, también es posible la utilización de una columna aparte con sumidero. - - - - -

10.

Ha demostrado ser todavía especialmente conveniente, en lo demás, que la invención posibilita que cada cámara sea un recipiente separado que posee para el mezclado del producto una tubería de circulación que sale de la parte inferior del recipiente y retorna al fondo del mismo, estando dispuestas en la tubería de circulación las bocas de empalme para la entrada y la descarga del producto. Por ello se puede prescindir de todos los mecanismos agitadores mecánicos en el interior de los recipientes, porque el escalonamiento de los volúmenes de reacción coincide aproximadamente con la modificación de la formación de burbujas de gas en la masa reactiva, es decir, porque la formación de burbujas por unidad de volumen permanece aproximadamente constante en cada cámara. - - - - -

15.

20.

25.

26 EN

388047



5. Esto asegura en unión del gobierno en circulación del producto un buen transporte calorífico y de la materia y con ello también, sin mecanismos agitadores mecánicos adicionales, un mezclado plenamente suficiente de la masa reactiva. - - - - -

10. Vista en su totalidad, la invención posee por lo tanto una serie de ventajas muy considerables en comparación con los procedimientos conocidos hasta ahora. El consumo de etilenglicol es más reducido, sin que esto repercuta desfavorablemente sobre la calidad del producto final. Además, al final de la etapa de transesterificación se produce un grado más elevado de prepolicondensación, de manera que la siguiente etapa de policondensación puede operarse más favorablemente. Finalmente, también puede dimensionarse de modo más reducido el reactor de transesterificación con la misma producción, pudiéndose configurar de modo más sencillo y hacerlo funcionar más fácilmente y con mayor seguridad. - - - - -

15.

20. La invención se describe a continuación más detalladamente mediante ejemplos de ejecución y a la luz de los dibujos. - - - - -

La figura 1 representa un modo de ejecución constructivo particularmente conveniente de una cámara del reactor de transesterificación, para la realización de la invención.

25. La figura 2 representa esquemáticamente una cascada de transesterificación con tres cámaras, para la realización

26 EN



388047

de la invención; en esta figura "Mel." indica metanol y  
"t.p." indica tiempo de permanencia. - - - - -

La figura 3 muestra una cascada de transesterifi-  
cación con dos cámaras. - - - - -

5. La figura 4 muestra una cascada de transesterifi-  
cación con cuatro cámaras. - - - - -

10. La cámara que muestra la figura 1 representa un  
modo de ejecución, reconocido como conveniente, para reali-  
zar el procedimiento según la invención. Comprende un reci-  
piente reactor 1 con calentamiento por camisa exterior 2 y  
un tubo de circulación 3 del producto. Este tubo 3, provis-  
to igualmente de un calentamiento por camisa exterior 2',  
tiene su entrada 4 en la zona inferior del recipiente 1 y  
su salida 5 directamente en el fondo de dicho recipiente. Con-  
tiene convenientemente una bomba, no representada en detalle  
15. en la figura, para mantener una corriente de circulación del  
producto en la dirección de la flecha 11. Encima de la sa-  
lida 5 se encuentra además una chapa-guía 6, la cual debe  
evitar flujos de cortocircuito entre la entrada 4 y la sali-  
da 5. Los reactivos son introducidos a través de la boca 7  
de empalme y se descargan a través de la boca 8 de empalme.  
20. Las otras bocas 9 y 10 de empalme, situadas en la cabeza del  
recipiente 1, sirven para derivar el vapor (metanol y etilen-  
glicol) que se forma durante la transesterificación y para re-  
25. tornar el etilenglicol condensado, respectivamente. No se ha  
previsto ningún agitador mecánico especial en el interior del

388047 26



recipiente 1. El llenado máximo y mínimo de carga en el recipiente 1 se ha esbozado en 12. - - - - -

5. En la figura 2 se muestra esquemáticamente un reactor de transesterificación en forma de cascada, en el que las cámaras individuales 21, 22 y 23, respectivamente, solamente están esbozadas esquemáticamente mediante rectángulos. Las cámaras pueden tener la construcción mostrada en la figura 1, pero también pueden estar configuradas de otro modo, pudiendo por ejemplo estar provistas de agitadores y/o estar separadas entre sí dentro de un recipiente reactor unifi-

10. forme mediante tabiques de separación con aislamiento térmico; pueden presentar, por ejemplo, la construcción básica mostrada en la DT-AS 1 284 969. En la cabeza de la primera cámara 21 se encuentra una columna 25 de destilación para la separación del metanol y para el retorno del glicol condensado. Esta columna, a la cual se conducen los vapores de todas las cámaras, puede ser una columna con cuerpos llenadores en el caso de una producción pequeña, y convenientemente una columna de fondos en el caso de producciones más elevadas.

15. En el dibujo se ha esbozado una columna de fondos de este tipo. A continuación de la columna se encuentra empalmado un condensador 26 de metanol. - - - - -

20.

25. Los modos de ejecución según las figuras 3 y 4 equivalen básicamente al modo de ejecución según la figura 1, distinguiéndose únicamente por el número de las cámaras individuales 31 y 32 de reacción, o 41 a 44, respectivamente. Al igual que en el ejemplo de la figura 2 se ha previsto también

388047

26



en cada una de las figuras 3 y 4 una columna de destilación 35 y 45, respectivamente, en la cabeza de la primera cámara.

Por las figuras 2-a 4 se puede reconocer que las cámaras individuales tienen un volumen que se va haciendo

- 5. cada vez menor. Se operan a saltos de una cámara a otra, es decir, con una temperatura que sube por lo menos 15°C cada vez, habiéndose elegido el volumen de las cámaras individuales de tal manera que los tiempos de permanencia de las cámaras correspondientes se reducen en relación con el salto de temperatura.
- 10. En la figura 2 se han anotado, con el fin de poner los más de manifiesto, los datos de procedimiento de un ejemplo, a saber, el balance de la salida de metanol y del retorno de glicol, así como los tiempos de permanencia, temperaturas, y también los grados de transesterificación y cocientes de policondensación en las cámaras individuales. Algunos de
- 15. estos datos también se encuentran anotados en las figuras 3 y 4. - - - - -

Ejemplo 1

- 20. 19,4 kg (100 mol) de DMT/h se introducen de modo continuo con 8,7 kg/h (140 mol) de etilenglicol en la primera cámara de la cascada de transesterificación según la figura 2. - - - - -

- 25. El catalizador necesario para la transesterificación (cinc acetatodihidrato en la cantidad acostumbrada) se introduce conjuntamente con el etilenglicol. Hay aproximada-

26 EN



# 388047

mente 50 litros en la primera cámara 21, 15 litros en la segunda cámara 22 y 6 litros de mezcla en la tercera cámara

23. Cada cámara tiene un espacio calentado de vapor casi igualmente grande. - - - - -

5. Como columna 25 encima de la primera cámara se eligió una columna con cuerpos llenadores de 12 cm de diámetro y 200 cm de altura de carga con anillos Raschig. Los vapores de la segunda y tercera cámara se introducen conjuntamente en la parte inferior de la columna. - - - - -

10. La proporción del flujo de retorno es aproximadamente de 3/1. La cantidad de metanol en la cabeza es de 6,3 kg/h. - - - - -

15. El producto en la cabeza contiene además de metanol menos del 0,5% de componentes de difícil ebullición (etilenglicol y tereftalatos) y una pequeña cantidad de agua (según el catalizador). La proporción del flujo de retorno está regulada de tal manera que los componentes ligeros (agua) son extraídos con el metanol. Las temperaturas de las diversas cámaras importan 200, 230 y 260° C. La producción detrás de la última cámara importa 21,6 kg/h. - - - - -

20. El producto tiene un grado mínimo de transesterificación de 0,98, un cociente de policondensación de 0,70 aproximadamente, y entre 1 y 2 % de glicol libre. - - - - -

Al efectuar la policondensación de este producto en

388047

26



un aparato de policondensación se puede obtener una viscosidad intrínseca que posibilita la fabricación de cord para neumáticos. - - - - -

Ejemplo 2

5. 19,4 kg/h (100 mol) de DMT fundido se introducen de modo continuado con 8,7 kg/h (140 mol) de etilenglicol en el primer reactor de la cascada de transesterificación según la figura 3. El catalizador necesario para la transesterificación (cinc acetatodihidrato) se introduce conjuntamente con el etilenglicol (0,7 g  $ZnAc_2 \cdot 2H_2O$  por cada kilo de glicol). El catalizador necesario para la policondensación que sigue a continuación,  $SbAc_3$ , se adiciona igualmente al glicol al efectuar la introducción. - - - - -

15. La cascada de transesterificación contiene dos cámaras 31 y 32 de 150 y 45 litros de contenido. Dos tercios del volumen total están destinados para la fase de vapor. Una columna 35 con cuerpos llenadores, parecida a la columna según el ejemplo 1, se encuentra encima de la primera cámara, asegurando la separación del metanol y del glicol. Los vapores de la segunda cámara se introducen en la parte inferior de la columna. La cantidad de metanol en la cabeza importa 6,3 kg/h. El producto de cabeza contiene además de metanol menos de 0,5 % de componentes de difícil ebullición (agua, etilenglicol y tereftalato). Las temperaturas del producto en las cámaras 1 y 2 importan 200°C y 240°C, respectivamente. La producción detrás de la última cámara importa

26



# 388047

21,8 kg/h. -----

Antes de su entrada en el reactor de policondensación, se adiciona al producto un fosfito orgánico, el cual bloquea los iones de cinc y evita los daños de oxidación.

5. Entonces se efectúa la policondensación del producto a una temperatura de 275°C y bajo un vacío de 0,1 Torr. El análisis del producto final produjo los siguientes valores: - - -

Viscosidad intrínseca:  $[\eta \text{ intr.}] = 0,95$

Color: blanco

10. Contenido de grupos carboxilos:  $18 \cdot 10^{-6} \text{ Eq/g}$

Contenido de diglicoléter: 0,6 % de peso en relación con el glicol

15. Con ello, el producto es adecuado para todos los fines de la elaboración de poliéster en cuanto a su color, el bajo contenido de grupos carboxilos y la elevada viscosidad intrínseca alcanzable. -----

### Ejemplo 3

20. Se utiliza una cascada de transesterificación con las condiciones básicas del ejemplo 2, consistiendo empero la cascada de las dos cámaras descritas en el ejemplo 2, así como de una tercera cámara con un contenido (fase líquida aparte del volumen del espacio de vapor) de 6 litros. Los vapores de la tercera cámara se introducen igualmente en la parte inferior de la columna. Se introducen, al igual que en 25. el ejemplo 2, 19,4 kg/h de DMT y 8,7 kg/h de etilenglicol de

388047



manera continuada, conjuntamente con los catalizadores. Las temperaturas de los productos en las cámaras importan 200°C, 220°C y 240°C, respectivamente. Después de la policondensación se obtuvieron los siguientes valores de análisis del producto final: - - - - -

5.

- Viscosidad intrínseca:  $[\eta]_{\text{intr.}}$  = 1,1
- Color: blanco
- Contenido de grupos carboxilos:  $13 \cdot 10^{-6}$  Eq/g
- Contenido de diglicoléter: 0,3 % de peso en relación con el glicol

10.

La viscosidad obtenida es muy buena, haciendo que el producto sea muy adecuado por ejemplo para cord de neumáticos. En el caso de cord para neumáticos las exigencias son particularmente elevadas. El color blanco significa el caso normal, es decir, solo un color no blanco sería mal. El contenido de grupos carboxilos y el contenido de diglicoléter tienen que ser tan bajos como sea posible, y los valores obtenidos aquí pueden considerarse como buenos valores bajos.

15.

Ejemplo 4

20.

La cascada de transesterificación es la misma que en el ejemplo 3. Se introducen de modo continuado, conjuntamente con los catalizadores, 19,4 kg/h de DMT y 7,8 kg/h de etilenglicol. Las temperaturas de los productos en las tres cámaras importan 200°C, 230°C y 260°C. Después de la policondensación se obtuvieron los siguientes valores de análisis del producto final: - - - - -

25.



388047

- 5. Viscosidad intrínseca:  $[\eta]_{intr.}$  = 1,05
- Color: blanco
- Contenido de grupos carboxilos:  $22 \cdot 10^{-6}$  Eq/g
- Contenido de diglicoléter: 1,2 % de peso en relación con el glicol

También en este ejemplo los valores obtenidos son todavía plenamente aceptables. - - - - -

Ejemplo 5

- 10. La cascada de transesterificación comprende las tres cámaras descritas en el ejemplo 3 y una cuarta cámara con un contenido (fase líquida aparte del volumen del espacio de vapor) de 2,1 litros, equivalente por lo tanto a la figura 4. Los vapores de la cuarta cámara se introducen igualmente en la parte inferior de la columna. Al igual que en el
- 15. ejemplo 4, se introducen de manera continuada, conjuntamente con los catalizadores, 19,4 kg/h de DMT y 7,8 kg/h de etilen glicol. Las temperaturas de los productos en las cámaras importan 200, 220, 240 y 260°C, respectivamente. Después de la policondensación se obtuvieron los siguientes valores de análisis para el producto final: - - - - -
- 20.

- 25. Viscosidad intrínseca:  $[\eta]_{intr.}$  = 1,10
- Color: blanco
- Contenido de grupos carboxilos:  $16 \cdot 10^{-6}$  Eq/g
- Contenido de diglicoléter: 0,6 % de peso en relación con el glicol



388047

Ejemplo 6

5. La cascada de transesterificación comprende tres cámaras, de las cuales la primera cámara está configurada como recipiente de presión. En este caso se ha dispuesto separadamente la columna de metanol, la cual es similar a la columna con cuerpos llenadores del ejemplo 1. Los vapores del reactor de presión son introducidos a través de una válvula de regulación al segundo fondo (contando desde abajo) de la columna. Un manómetro de presión en la primera cámara regula la abertura de la válvula de regulación del vapor. -

10.

Los vapores de la segunda y tercera cámara se introducen en el primer fondo de la columna. - - - - -

15. La mezcla líquida de la primera cámara pasa a través de una válvula de regulación a la segunda cámara. Esta válvula es regulada mediante un aparato medidor de nivel situado en la primera cámara. - - - - -

Las cámaras contienen 3,5, 2,5 y 1,5 litros de mezcla líquida, respectivamente. La cámara de vapor es en cada caso aproximadamente dos veces más grande. - - - - -

20. Mediante bombas adecuadas se introducen de manera continuada 19,4 kg/h de DMT fundido y 20 kg/h de etilenglicol en la primera cámara. Los 20 kg/h de etilenglicol se componen de 12 kg/h de etilenglicol que retorna del sumidero de la columna, y de 7,7 a 8,3 kg/h de etilenglicol fresco intro



388047

ducido. Al glicol fresco se añade acetato de cinc como catalizador. - - - - -

La presión en la primera cámara importa 10 atmósferas absolutas. Las temperaturas del producto en las tres cámaras importan 240, 245 y 260°C. Después de la policondensación se obtuvieron los siguientes valores de análisis del producto final: - - - - -

- 5. Viscosidad intrínseca:  $[\eta \text{ intr.}] = 1,0$
- Color: blanco
- 10. Contenido de grupos carboxilos:  $25 \cdot 10^{-6} \text{ Eq/g}$
- Contenido de diglicoléter: 0,5 % de peso en relación con el glicol

Ejemplo 7

- 15. Se procede como en el ejemplo 4, pero se utiliza acetato de manganeso en vez de acetato de cinc como catalizador de transesterificación. - - - - -

Los valores de análisis del producto final son los siguientes: - - - - -

- 20. Viscosidad intrínseca:  $[\eta \text{ intr.}] = 1,0$
- Color: blanco
- Contenido de grupos carboxilos:  $20 \cdot 10^{-6} \text{ Eq/g}$
- Contenido de diglicoléter: 0,9 % de peso en relación con el glicol

388047

26



N O T A

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

- 5. 1.- Procedimiento para la fabricación continua de materias plásticas poliestéricas, especialmente de tereftalato de polietileno, mediante la transesterificación de dimetil tereftalato con etilenglicol en presencia de un catalizador de transesterificación, a la que sigue una policondensación
- 10. del bis-2-hidroxietilentereftalato obtenido, en el que en la etapa de transesterificación la mezcla de dimetil tereftalato y etilenglicol, que presenta un exceso de etilenglicol, es conducida mediante agitación constante a través de un recorrido de flujo de curso horizontal y subdividido por lo menos
- 15. en dos cámaras, cuyo gobierno de la temperatura es creciente hasta llegar a la temperatura de policondensación, separándose por destilación el metanol formado y se condensa el etilenglicol evaporado, retornándolo preferentemente a la primera cámara de la etapa de transesterificación, caracterizado
- 20. porque por lo menos en la última cámara de la etapa de transesterificación se aumentan a saltos las temperaturas de reacción en relación con la cámara precedente y se acorta simultáneamente el tiempo de permanencia. - - - - -

- 25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el salto de temperatura es de por lo menos

388047

26 ENF



15°C. -----

3.- Procedimientos según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el acortamiento del tiempo de permanencia es de un 50% aproximadamente por salto de temperatura de 20°C.-

5. 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en la primera cámara o en las primeras cámaras de la etapa de transesterificación la reacción de transesterificación se efectúa hasta un grado de transesterificación de 0,75 aproximadamente. -----

10. 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla de reacción (compuesta de etilenglicol y dimetiltereftalato) en la etapa de transesterificación es conducida en un recorrido de flujo horizontal a través de cámaras de reacción dispuestas en forma contigua y sucesiva, las cuales tienen un volumen que va reduciéndose en proporción al acortamiento del correspondiente tiempo de permanencia. -----

20. 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla de reacción (compuesta de etilenglicol y dimetiltereftalato), en cada uno de las cámaras, se hace circular para su mezclado por un circuito en el cual la mezcla de reacción es extraída de la parte inferior de la cámara y devuelta al fondo de la misma mediante una tubería de circulación especial, realizándose en dicha tubería de circulación la entrada de la mezcla de reacción en la cámara

25. y la salida de la mezcla de reacción de la misma cámara. -----

388047



7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la separación del metanol de la mezcla de reacción se realiza en la primera cámara mediante una columna de destilación sin sumidero, y porque los vapores de metanol formados en las demás cámaras son conducidos igualmente a dicha columna de destilación. - - - - -

5.

8.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION CONTINUA DE MATERIAS PLASTICAS POLIESTERICAS". - - - - -

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

Barcelona, 26 Ene. 1971  
P.A. M. CURELL SUÑOL

Man. Curell

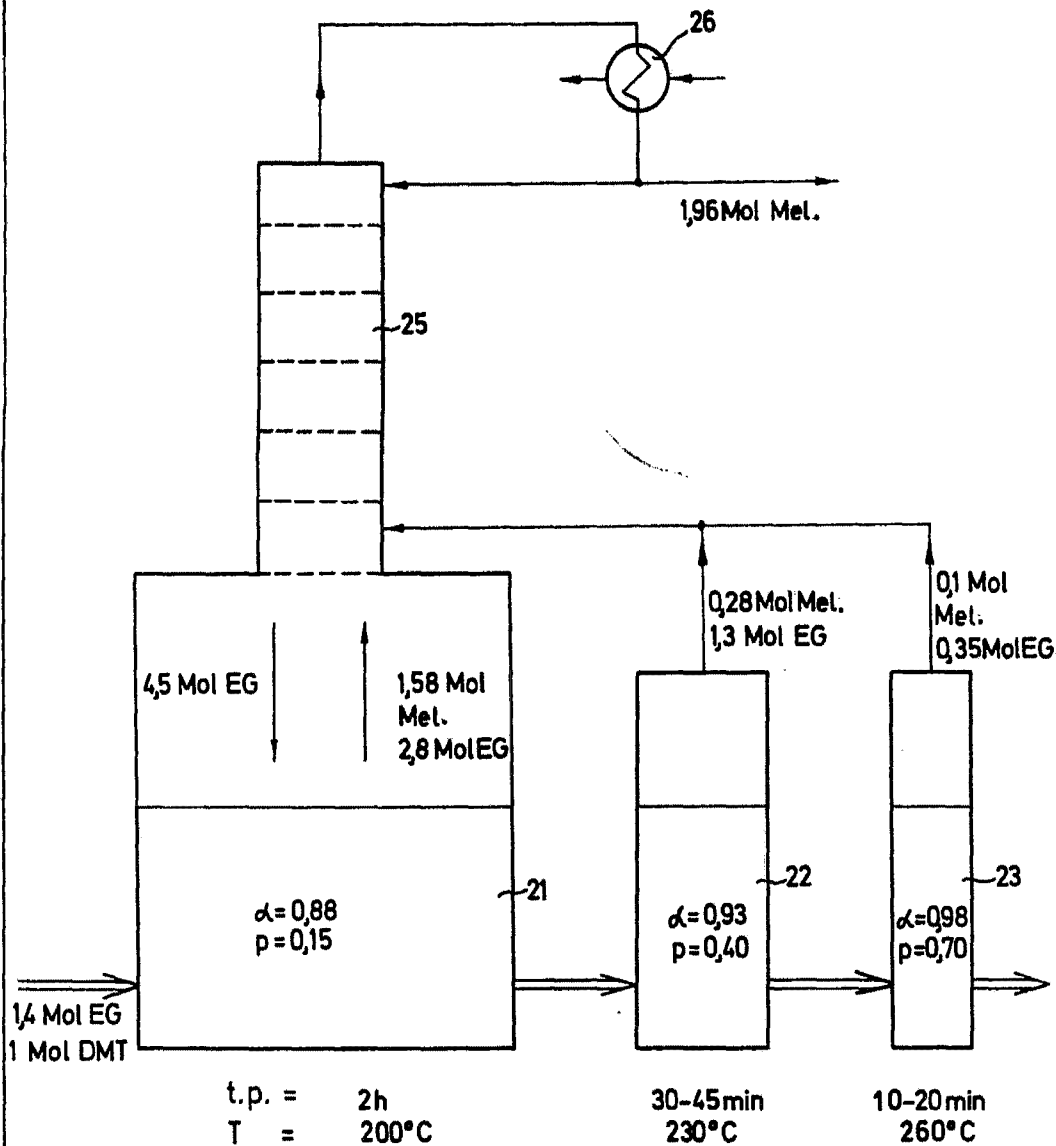
maf/mp/MLB.

*[Handwritten mark]*



388047

Fig. 2<sup>26</sup>



BARCELONA, 26 ENE. 1971

F. A. M. C. S. S. S. S. S.

*[Handwritten signature]*

25 JUL 1971  

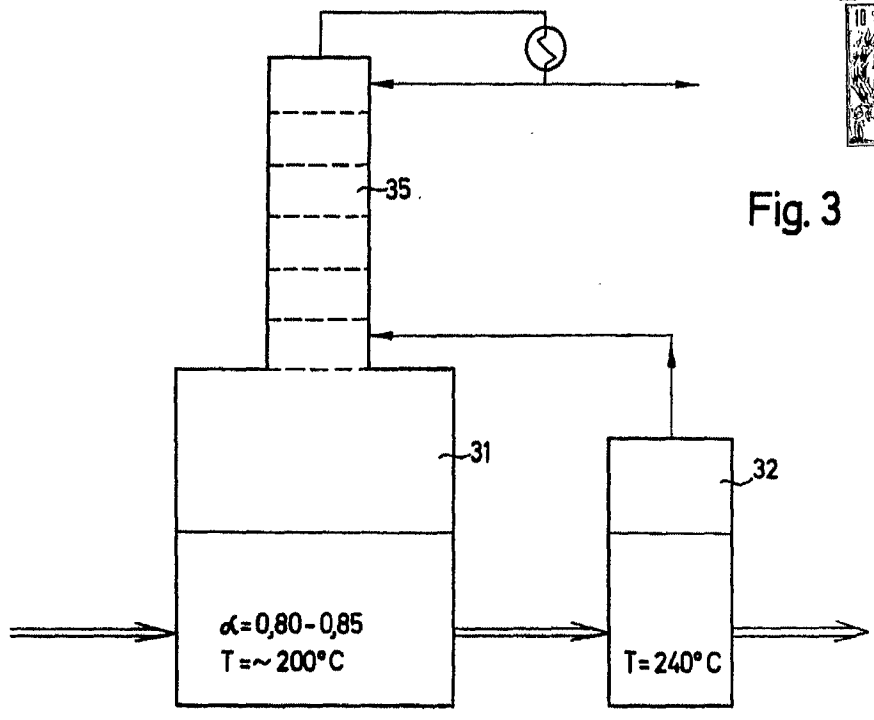



Fig. 3

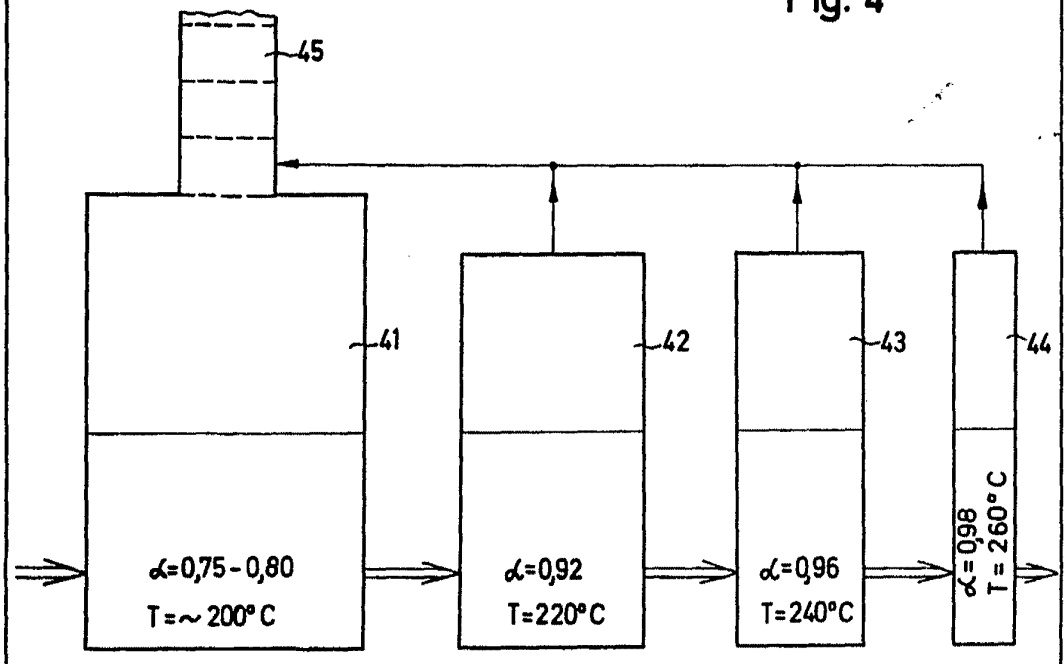


Fig. 4

BARCELONA, 29 ENO 1971  
 S. A. DE INGENIEROS

*[Handwritten signature]*