

15 JUN 1960

257020



257020

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 1 de Abril de 1960, con el N° 257.020

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN A.G., entidad alemana, establecida en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld, Alemania, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA NUEVA CONDENSACION DIRECTA  
Y PARA LA HILATURA DE RESIDUOS DE TEREFALATO DE -  
POLIETILENO"



Se conoce una serie de procedimientos que se ocupan de la degradación de residuos de tereftalato de polietileno y del nuevo empleo de los productos de degradación para la obtención de polímeros. Por ejemplo, se puede realizar una hidrólisis con ácidos minerales enérgicos y recuperar con ello ácido tereftálico. Este, en el nuevo empleo, es esterificado primero con me-

257020



tanol, el tereftalato de dimetilo obtenido se transesterifica a continuación con glicol y se policondensa en forma conocida. Según otros procedimientos, la reacción de degradación se lleva a cabo con metanol en presencia de catalizadores apropiados.

5 Entonces se obtiene enseguida el tereftalato de dimetilo el cual, luego, se sigue elaborando en la forma descrita. Otra reacción de degradación conocida es la alcoholisis con glicoles. En estas condiciones se obtienen poliesteres de baja molecularidad o también tereftalato diglicólico, el cual, luego, se  
10 puede policondensar de nuevo.

Todos los procedimientos citados solo pueden realizarse de manera satisfactoria o dar productos de degradación que pueden emplearse nuevamente para la policondensación si se parte de un tereftalato de polietileno que no contenga sustancias extrañas de tipo orgánico. Los hilos que en la fabricación han sido tratados con preparaciones de hilatura, avivajes o aprestos solo pueden someterse a la reacción de degradación después de una purificación preliminar, pero también entonces los productos de degradación obtenidos deben trabajarse por cristalización  
15 destilación o ambas cosas para obtener productos químicamente puros.  
20

Se ha encontrado ahora de manera sorprendente que pueden tratarse residuos de tereftalato de polietileno, especialmente en forma fibrosa, en un proceso de trabajo de una sola fase o dividido en varias fases, de manera que puedan hilarse de modo  
25 inmediato. Los residuos, de acuerdo con el procedimiento del invento se exponen a vapor de agua recalentado según el principio de la contracorriente, descendiendo la temperatura de este vapor desde 450 a 220° C, después de lo cual la fusión así obtenida  
30 se condensa después de añadir dicetonas o cetonas aromáticas

257020



o hidroaromáticas y se hila inmediatamente.

En este procedimiento se puede trabajar cargando los residuos fibrosos de tereftalato de polietileno a través de un tubo calentado, en el cual se inyecta a contracorriente vapor de agua recalentado cuya temperatura asciende en el punto de entrada a 280-450°C. Por el contacto con los residuos fibrosos fríos que se cargan de modo continuo y con las partes más frías del dispositivo, la temperatura de la corriente de vapor de agua descende hacia el extremo de salida a unos 250° C. La temperatura de 250 a unos 270° C que reina por tanto en la parte superior del dispositivo basta para eliminar por completo los agentes auxiliares textiles volátiles usualmente en el vapor de agua que se adhieren a las fibras residuales. No son eliminados o no lo son por completo aquellos medios auxiliares textiles que se derivan de éteres del ácido fosfórico pero estos compuestos no perturban el proceso de trabajo que luego se describe. A la temperatura mayor que existe cerca de la entrada de vapor, las fibras de polímero funden y se recogen en una cubeta en la cual la fusión toma una temperatura de no más de 280° C. Sin embargo, hay que cuidar de que la abertura de entrada para la corriente de vapor esté dispuesta por encima del nivel de la fusión para que no pueda tener lugar una degradación excesiva del polímero por el vapor de agua recalentado. La fusión de polímero se retira continuamente de la cubeta y el nivel de la fusión en el aparato puede ser regulado por la velocidad de retirada. Mientras que -como lo demuestran fácilmente ensayos de laboratorio- por el tratamiento de residuos de fibras por vapor de agua recalentado de la temperatura indicada de 280 a 450° C tiene lugar una degradación hasta ácido tereftálico, con los tiempos de permanencia muy cortos que resultan en el trabajo

257020



continuo con arreglo al procedimiento de acuerdo con el inven-  
to, puede evitarse prácticamente por completo la degradación  
hasta ácido tereftálico. La elevada temperatura del vapor a  
que están expuestos los residuos sólo en el extremo inferior  
5 del aparato provoca en esencia únicamente una fusión con dis-  
minución pequeñísima de la viscosidad. Sobre la base de las  
mediciones de viscosidad puede determinarse por ejemplo que al  
emplear fibras de tereftalato de polietileno con una viscosi-  
dad relativa de 1,55 a 1,65, se produce una fusión cuya visco-  
10 sidad relativa está entre 1,4 y 1,2. (Viscosidades medidas en  
soluciones al 1% en metacresol a 25° C). De ello puede verse que  
sólo ha tenido lugar una degradación muy pequeña.

La fusión retirada de la cubeta, después de añadir ceto-  
nas o dicetonas aromáticas o hidroaromáticas se condensa de nue-  
15 vo en vacío. Si la nueva condensación se realiza sin adición de  
las citadas cetonas, entonces, ciertamente, se llega también  
a obtener un polímero hilable, pero éste está coloreado en ma-  
yor o menor medida desde gris oscuro a gris azulado. Este colo-  
reamiento ha de atribuirse a la presencia de metales, como el  
20 zinc o el antimonio, que se originan por reducción desde los  
catalizadores de transesterificación o de condensación (acetato  
de zinc o trióxido de antimonio). Como es natural, la reducción  
de los catalizadores trae consigo al propio tiempo una cierta  
inactivación, de manera que la nueva condensación transcurre  
25 con lentitud relativa. Por la adición de cetonas la velocidad de  
la reacción puede aumentarse considerablemente. Además, se ob-  
tiene una fusión incolora. Probablemente las cetonas forman con  
los metales compuestos incoloros solubles y determinan con ello  
al propio tiempo una reactivación de los catalizadores. Parece  
30 también que se evita por la adición de las cetonas una reducción

257020



ulterior de compuestos de catalizador contenidos todavía en los residuos de polímero.

Cetonas especialmente eficaces han demostrado ser la 4-metilciclohexanona y el bencilo.

5            Sorprendentemente, no es necesaria una adición de glicol, para la nueva condensación ulterior de la fusión retirada de la cubeta. Sin embargo, puede hacerse. En este caso, el glicol se añade adecuadamente al mismo tiempo que las cetonas. Además de glicol pueden añadirse también pigmentos o colorantes orgánicos  
10            solubles, estabilizadores, aclaradores ópticos y similares. Incluso es posible añadir compuestos sensibles ya que la nueva condensación transcurre rápidamente, por lo que estos compuestos sólo se exponen durante breve tiempo a temperaturas elevadas.

            Es natural que la elaboración de residuos de tereftalato  
15            de polietileno sólo resulta interesante cuando se logra transformar de nuevo los productos de degradación obtenidos en un poliéster de valor. Entre otros, el punto de ablandamiento es una característica de la calidad del polímero. Debe ser lo más alto posible, de aproximadamente 260° C o mayor. Es sabido que  
20            todo tereftalato de polietileno contiene ciertas cantidades de grupos de eter diglicólico que sólo se pueden eliminar con gran dificultad y que son los responsables de la disminución del punto de ablandamiento. En los procedimientos conocidos hasta ahora para la elaboración de tereftalato de polietileno, especialmente  
25            en aquellos en los cuales solo se realiza una degradación incompleta por alcoholisis por medio de glicol, no se consigue por lo común recuperar polímeros de valor completo, es decir, que se obtienen productos que tienen un punto de ablandamiento demasiado bajo, ya que no son extraídos los grupos de eter di-  
30            glicólico. Como especial ventaja del procedimiento de acuerdo

257020



con el invento, ha de estimarse el que, después de la nueva condensación, se obtengan polímeros cuyo punto de ablandamiento no se diferencia del del poliéster original cargado. Probablemente ésto ha de atribuirse al hecho de que, gracias al tratamiento brevísimo de los residuos con el vapor de agua recalentado, los grupos ester del eter diglicólico contenidos en los polímeros residuales son sustancialmente saponificados, grupos ester que en la nueva condensación están presentes como grupos terminales y, además, pueden ser fácilmente disociados.

10 El procedimiento se explicará con más detalle con referencia a un ejemplo:

En una instalación tal como puede apreciarse por la figura, se cargan de modo continuo residuos de fibras de tereftalato de polietileno, a saber, a razón de 10 kgs. por hora. La instalación consiste en un tubo 1 rodeado por una camisa de caldeo 2,3 subdividida. La temperatura en 2 alcanza a 220-240° C, en 3 a unos 270-300° C. El tubo 1 está estrechado en su extremo inferior y forma una cubeta 4. En 5 se inyecta vapor recalentado con una temperatura de 420° C. Recorre el tubo y sale por 6 con una temperatura de 200-220° C. Entonces arrastra consigo los agentes textiles auxiliares adheridos a los residuos de fibras. El descenso de la temperatura de la corriente de vapor es provocado por el contacto con los residuos de fibras alimentados en frío y por las paredes del tubo calentadas a temperaturas más bajas. Eventualmente, además, puede inyectarse por 7 una segunda corriente de vapor más fría, que puede tener una temperatura aproximada de 200 a 220°C. En la parte inferior del tubo funde el material fibroso. El material fundido se acumula en la cubeta 4. Gracias a la disposición de la abertura 5 de entrada de vapor por encima de la cubeta y del nivel de la fusión que, a lo su-

257020



mo, puede subir hasta la tubería 8, se evita una degradación  
ulterior del polímero, practicamente. Desde la cubeta 4, la fu-  
sión de polímero que en realidad sólo se ha degradado escasamen-  
te pero que ya no tiene el grado de polimerización preciso para  
5 la hilatura, es retirada por medio de una bomba 9 y, a través  
de un recipiente de reserva 10, es transportada por medio de una  
segunda bomba 12 al recondensador 13. Este recondensador está  
caldeado a una temperatura de 280 a 287° C y se encuentra a un  
vacío de menos de un Torr. En 11 se aporta continuamente 4-metil-  
10 ciclohexanona con agitación del contenido en 10, a saber, en  
una proporción de 0,02 a 0,06, referida a la cantidad alimenta-  
da por la bomba al recondensador. La fusión del policondensado  
se retira al extremo de la cubeta de condensación y puede hilar-  
se directamente. Es natural que la fusión se pueda retirar tam-  
15 bién en forma de cinta y, después de enfriarla y cortarla se pue-  
da seguir trabajando de la manera conocida.

Aun cuando el tratamiento con vapor de los residuos de  
tereftalato de polietileno debería realizarse en todo caso de  
una manera continua, caso de que las instalaciones disponibles  
20 lo hicieran adecuado, la nueva condensación puede realizarse de  
modo intermitente. Tal forma de trabajo continua-discontinua es  
económicamente desfavorable pero en ella no aparecen inconve-  
nientes de índole técnica.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania  
25 el 18 de Abril de 1959, bajo el Número V 16.401 IVc/29b, se aco-  
ge a lo establecido en el artículo 51 del vigente Estatuto so-  
bre Propiedad Industrial.

- N O T A -

257020



5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

10 1º.- Un procedimiento para la nueva condensación directa y para la hilatura de residuos de tereftalato de polietileno, caracterizado porque los residuos, especialmente en forma fibrosa, son expuestos según el principio de la contracorriente a una corriente de vapor de agua recalentado, cuya temperatura desciende desde 450 a 220º C, después de lo cual la fusión así obtenida, tras adición de cetonas o dicetonas aromáticas o hidroaromáticas se condensa y luego se hila directamente.

15 2º.- Un procedimiento para la nueva condensación directa y para la hilatura de residuos de tereftalato de polietileno.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

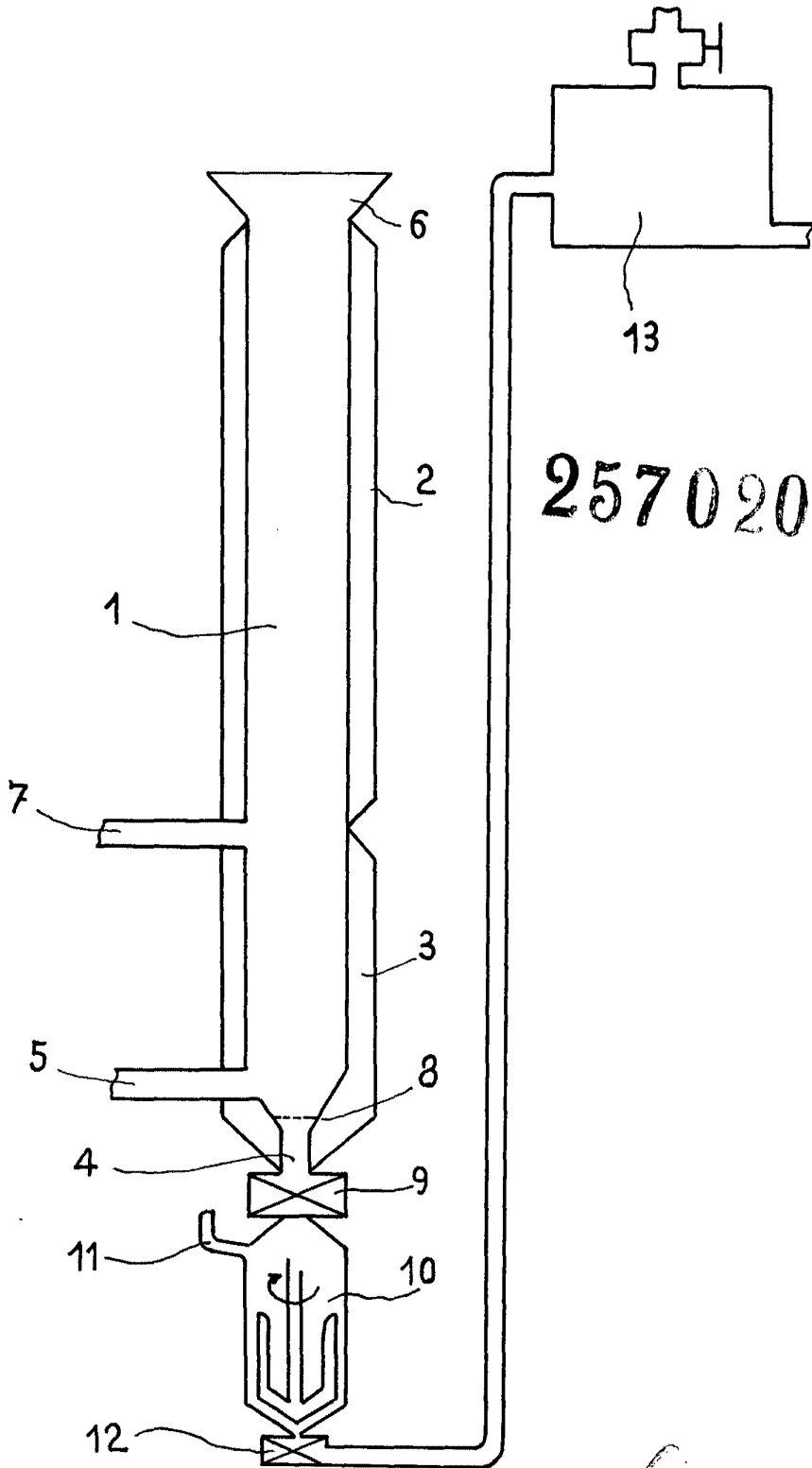
20 Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

15 JUN 1960

P.A.

Boletín de Patentes  
Folio 1 de 1



257020

*Aut.*