

273029

P - 22.079

Pos. VGF 1083

273029.2



12 ENE 1962

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 18 de Diciembre de 1961, con el N<sup>o</sup> 273.029

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN AG., entidad alemana, establecida en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld, República Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA DESCONDENSAR TEREFTALATO DE POLIETILENO A ESTER DIMETILICO DEL ACIDO TEREFTALICO".

Es conocido el despolimerizar el tereftalato de polietileno mediante reacción con glicoles en ebullición, para obtener éster diglicólico del ácido tereftálico. Como casi siempre se emplean desperdicios de poliester en forma de hilos, fibras o también masas compactas sucias como material a despolimerizar, resulta que se obtiene éster diglicólico del ácido tereftálico que, como es sabido por experiencia, es



273029

12 EN

extremadamente difícil de purificar.

De acuerdo con otro procedimiento se degrada el tereftalato de polietileno con fuertes ácidos minerales hasta conseguirse el ácido tereftálico. También este procedimiento es poco económico y muy complicado. El ácido tereftálico obtenido se halla asimismo impurificado y tiene que ser esterificado en otra fase de trabajo con alcohol metílico, para ser separado en forma de éster.

Ha sido propuesto ya asimismo degradar el tereftalato polietilénico mediante reacción con metanol, para obtener éster dimetílico del ácido tereftálico. La reacción se llevaba a cabo ya bajo presión normal, así como también bajo presión aumentada. Como aceleradores de la reacción se agregaban los catalizadores usuales para la transesterificación. De acuerdo con otro procedimiento se describe además la adición de compuestos orgánicos de elevado punto de ebullición para hinchar el polímero. Todos estos procedimientos hasta ahora conocidos adolecen del defecto, de obtenerse un éster dimetílico del ácido tereftálico, que sigue estando tan impurificado que no resulta apropiado para la fabricación de poliésteres aptos para la hilatura. Las operaciones de purificación, por lo tanto precisas, tales como la recristalización o la destilación fraccionada, son muy caras y, únicamente produciendo pérdidas de rendimiento, proporciona un éster dimetílico del ácido tereftálico suficientemente puro.

Ante la natural sorpresa se ha descubierto ahora, que en una sola fase de trabajo se puede despolimerizar el tereftalato de polietileno para obtener un éster dimetílico del ácido tereftálico muy puro, si el tereftalato de polietileno es tratado, primero con vapor de agua recalentado, a continua-

273029

12



ción de lo cual, y en forma finamente distribuida se mezcla con metanol y la mezcla se hace reaccionar a temperaturas de 280 a 340°C -preferentemente de 300 a 320°C- y a sobrepresiones de 80 a 140 atmósferas -preferentemente de 100 a 120 atmósferas- es decir, en condiciones en que el metanol se encuentra en un estado hipercrítico, todo ello en un recipiente de presión que, a efectos de llevar eventualmente a cabo una mezcla adicional, puede contener dispositivos para seguir mezclando el material de la reacción, después de lo cual, y una vez expandidos los productos de la reacción mediante aportación de calor y a presión atmosférica o una pequeña sobrepresión, se liberan de sustancias sólidas o nebulosas arrastradas y se enfrían fraccionadamente.

La reacción despolimerizadora de acuerdo con el invento puede realizarse con tereftalato de polietileno puro, pero asimismo se pueden someter a la reacción desperdicios de tereftalato polietilénico, que pueden tener por ejemplo forma de hilazas o de mechones.

El vapor de agua, sobre todo en forma recalentada, es excelentemente apropiado para un calentamiento intensivo del tereftalato de polietileno. Al mismo tiempo provoca el tratamiento con vapor de agua que el tereftalato de polietileno se haga quebradizo, facilitando así su trituración mecánica. Aparte de esto se aprovecha la propiedad de los avivajes y sustancias de preparación oleosos adheridas casi siempre a los desperdicios de hilazas, propiedad que consiste en ser volátiles con el vapor de agua. Estos productos se extraen mediante el tratamiento con el vapor de agua y ya no pueden impurificar el producto final.

Con objeto de alcanzar en la reacción de despolimeri-



273029

zación de acuerdo con el invento una gran velocidad de reac-  
ción y una transformación completa, es necesario que el terefta-  
lato de polietileno sea introducido en el reactor en forma fi-  
namente distribuida y conseguir una mezcla íntima con el meta-  
nol en calidad de participante de la reacción. De acuerdo con  
5 una forma de realización del procedimiento se deja enfriar el  
tereftalato de polietileno después del tratamiento con vapor  
de agua y se tritura el material quebradizo por vía mecánica  
hasta un tamaño de partícula de preferentemente 0,025 - 0,1  
10 mm. El tereftalato de polietileno de este tamaño de partícu-  
la puede suspenderse de manera excelente en metanol, pudien-  
do ser introducido, en esta forma de suspensión en metanol,  
en el reactor. Ahora bien, es asimismo posible atomizar el  
tereftalato de polietileno en el reactor, eventualmente des-  
15 pués de un tratamiento con vapor de agua, en estado de fu-  
sión, no preparándose la mezcla con metanol, hasta que no  
se encuentra en el reactor.

La reacción entre el tereftalato de polietileno y el  
metanol en las condiciones de acuerdo con el invento, se pue-  
20 de llevar a cabo, por ejemplo, en recipientes o tubos de pre-  
sión que, convenientemente, pueden contener dispositivos agi-  
tadores u otros dispositivos mezcladores. Con preferencia se  
hacen reaccionar cuatro partes en peso de metanol con una  
parte en peso de tereftalato de polietileno. Se obtiene en-  
25 tonces una transformación casi total del tereftalato de po-  
lietileno en éter dimetílico del ácido tereftálico. A pesar  
del elevado exceso de metanol se puede hacer que el proce-  
dimiento resulte económico, recuperando el metanol no consu-  
mido en la reacción por un procedimiento de refrigeración  
30 fraccionada y volviéndolo a emplear, o sea que se conduce

273029

12



en ciclo. El exceso de metanol tiene además la ventaja de que, en calidad de agente de arrastre, acelera la extracción de los productos de la reacción de la cámara de reacción. Naturalmente se tiene en la mano, mediante variación  
5 de la proporción entre las cantidades de tereftalato de polietileno y metanol empleadas, influir en la reacción de polimerización de acuerdo con las leyes que regulan todas las reacciones. En condiciones técnicas no se hará la proporción entre el tereftalato de polietileno y el metanol inferior a  
10 1 : 2,5 ni superior a 1 : 5.

En el procedimiento de acuerdo con el invento es la velocidad de la reacción tan elevada que, en un trabajo continuo, ya tampoco pueden tener importancia las reacciones concurrentes de la descomposición térmica. Esto es tanto más  
15 sorprendente, cuanto que es sabido que el tereftalato de polietileno se descompone a temperaturas superiores a 300°C, incluso bajo atmósfera de nitrógeno, pudiéndose comprobar hasta ahora como productos de reacción, óxido de carbono, dióxido de carbono y formaldehído, por lo que seguramente  
20 los procedimientos de hasta ahora siempre han permanecido por debajo de las condiciones de acuerdo con el invento. No era de esperar que, a las elevadas temperaturas de trabajo y condiciones hipercríticas, se produjera una reacción rápida entre el metanol en estado de vapor y la fase líquida del polvo  
25 de poliéster, que al principio de la reacción se encuentra en estado fundido. Ensayos piloto en condiciones normales, o sea, no hipercríticas, en los que el metanol en forma de vapor fué hecho reaccionar con poliéster fundido proporcionaron, frente a esto, rendimientos muy incompletos junto a tiempos de  
30 reacción muy largos.

273029

12 ENC



Se ha comprobado que el procedimiento de despolimerización de acuerdo con el invento puede ser realizado sin la adición de catalizadores. Ahora bien, es de suponer que los catalizadores para la transesterificación y condensación, que ya existen siempre en el tereftalato de polietileno, desarrollan su acción catalítica durante la reacción.

Para contrarrestar la pérdida de calor de los productos de la reacción que tiene lugar en la expansión, recorren los productos de la reacción, una vez reducida la presión a presión atmosférica o una pequeña sobrepresión, una zona de calentamiento, a efectos de impedir una condensación prematura.

Las impurezas del tereftalato de polietileno, que a las temperaturas de la reacción de acuerdo con el invento son sólidas, tales como, por ejemplo, dióxido de titanio, catalizadores de metal o de óxido de metal, son extraídas del reactor por la corriente de los productos de la reacción y, una vez realizada la expansión, se eliminan convenientemente de los productos de la reacción por separadores, tales como, por ejemplo, chapas de choque, cuerpos de relleno o ciclones. Estos separadores pueden estar contruidos de tal modo, que, por ejemplo, mediante la inserción de tejidos metálicos sean separadas también las sustancias distribuidas en forma de niebla en los productos de la reacción.

Una vez que las impurezas sólidas o nebulosas han sido extraídas del material de la reacción, se le somete a un enfriamiento fraccionado. A este respecto se enfrían los productos de la reacción, por lo pronto, de modo que únicamente el metanol, el glicol y el éster dimetílico del ácido tereftálico permanezcan en estado gaseoso, mientras que los productos secundarios de más elevado punto de ebullición, tales como

273029

12



los tereftalatos etilénicos oligómeros son condensados y separados. Esta separación se realiza ya en tubos sencillos pero convenientemente se puede provocar en columnas de separación o de lavado normales. La elección de la temperatura de esta primera zona de enfriamiento depende de la proporción entre los pesos del tereftalato de polietileno y el metanol empleados. Para una proporción de 1 : 4 ha demostrado ser conveniente una temperatura de 200-240°; si, por el contrario, se elige una proporción de 1 : 3, entonces hay que elevar la temperatura a 220-260°, ya que de acuerdo con el invento hay que evitar en esta zona primera una descomposición del sistema en vapor de metanol, vapor de tereftalato dimetílico y vapor de glicol.

En una zona a continuación se enfrían entonces los tres componentes restantes, metanol, dimetiltereftalato y glicol, hasta una temperatura correspondiente al punto de ebullición del metanol. El enfriamiento debe gobernarse a este respecto de tal modo, que el tereftalato dimetílico precipite en la mezcla líquida de metanol y glicol, formando lentamente cristales bastante grandes que, como se ha comprobado, no contienen entonces incluídas cantidades de glicol dignas de mención. Los cristales precipitados se separan de la mezcla de glicol y metanol, lo que, por ejemplo, se puede conseguir mediante centrifugado o absorción. El glicol posiblemente adherido todavía se elimina mediante un lavado con metanol. El glicol disuelto en el metanol puede ser separado del metanol por medio de una destilación sencilla, pudiendo ser empleado el metanol obtenido nuevamente para la despolimerización.

También se puede separar parte del metanol del producto de la reacción con anterioridad a la cristalización del terefta-

273029

12



lato dimetílico. Ahora bien, esto únicamente se hará cuando se haya empleado un gran exceso de metanol en la despolimerización, puesto que se ha comprobado que el éster dimetílico del ácido tereftálico contiene tanto menos glicol, mientras más metanol se agregó en la cristalización fraccionada del tereftalato dimetílico.

El método de trabajo de acuerdo con el invento se realiza convenientemente de manera continua. El éster dimetílico del ácido tereftálico obtenido por este proceso poco costoso y de manejo sencillo, se obtiene tan puro que sin otras operaciones de purificación puede ser trabajado para obtener tereftalato de polietileno que, al ser hilado, proporciona hilos de gran calidad.

Ejemplo:

100 k de desperdicios de tereftalato de polietileno se tratan en un tubo con vapor de agua recalentado, a contra corriente y a una temperatura de aproximadamente 400°. El vapor de agua cede parte de su capacidad térmica al tereftalato de polietileno y abandona el tubo con una temperatura de alrededor de 200°. Los medios textiles auxiliares oleosos adheridos a los desperdicios de tereftalato de polietileno, destilan con el vapor de agua. El tereftalato de polietileno es caldeado por el vapor de agua recalentado hasta por encima de su punto de fusión, recogándose como fusión por debajo del tubo. La fusión, de una temperatura de aproximadamente 280°, es vertida continuamente sobre una cinta de acero sin fin y se solidifica por enfriamiento. El tereftalato de polietileno se ha hecho ahora ya tan quebradizo, que puede ser molido con un molino usual y convertido en polvo de un tamaño

270039 12 ENE



de partícula 0,025-0,1 mm de diámetro. Este polvo se vierte  
en 400 k de metanol para preparar una suspensión finamente  
distribuida. La suspensión es impulsada con una bomba a un  
serpentín de 8 m de largo y 20 mm de diámetro, calentado a  
5 300°. La cantidad impulsada de la suspensión se regula de  
tal modo, que en el transcurso de una hora 1 k de polvo de  
tereftalato de polietileno llega a la cámara de reacción.  
En la cámara de reacción se establece una sobrepresión de  
100-110 atmósferas. Directamente detrás del serpentín de  
10 presión se distienden los productos de reacción, a través  
de una válvula, hasta presión normal, a continuación de lo  
cual se conducen a través de un tubo de camisa doble, en cu-  
ya camisa doble fluye un agente de caldeo caliente a 315°. Por  
medio de este caldeo se compensa la pérdida de tempera-  
15 tura de los productos de reacción que se produce en la dis-  
tensión. Después de pasar por el tubo de camisa doble se con-  
ducen los productos de la reacción a un separador, cuyas pa-  
redes están calentadas a 300°. En el separador se acumula el  
dióxido de titanio, así como los catalizadores de metal o de  
20 óxido de metal, que han sido arrastrados por el tereftalato  
de polietileno en la reacción. Seguidamente fluyen los vapo-  
res, que al principio tienen una temperatura de aproximada-  
mente 300°, a través de un grupo de refrigeración, que redu-  
ce la temperatura de los vapores a 210°. El grupo refrigera-  
25 dor está equipado con cuerpos de relleno, para aumentar la  
superficie de contacto entre el refrigerador y los vapores.  
Por debajo del grupo refrigerador se encuentra un recipien-  
te de recogida, en el que se recogen las sustancias que a  
210° se hacen líquidas, principalmente los tereftalatos eti-  
30 lénicos oligómeros. Las sustancias que permanecen en forma

273029

12



de vapor son conducidas a continuación a un segundo grupo re-  
frigerador donde son enfriadas a 65°. Se obtiene una mezcla  
líquida de glicol y metanol y, después de una cristaliza-  
ción relativamente lenta, tereftalato dimetílico muy puro,  
5 que se extrae mediante centrifugado y que se lava con metanol.

Se obtienen 90 k de tereftalato dimetílico que, de acuer-  
do con los procedimientos usuales, se puede condensar para ob-  
tener tereftalato polietilénico y que proporciona un terefta-  
lato de polietileno que puede ser hilado para producir hilos  
10 de elevada calidad.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en la  
República Federal Alemana el 12 de Enero de 1961, bajo el  
Núm. V 19.978 IVb/12 o, se acoge a los beneficios del artícu-  
lo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

#### N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presen-  
20 tan para que sean objeto de esta Patente de Invención en  
España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º. - Un procedimiento para descondensar tereftalato  
de polietileno a éster dimetílico del ácido tereftálico, ca-  
racterizado porque el tereftalato de polietileno se somete  
25 a un tratamiento con vapor de agua recalentado, a continua-  
ción de lo cual, y en forma finamente dividida, se mezcla  
con metanol en exceso -preferentemente una cantidad en peso  
de 2,5 a 5 veces mayor referida al tereftalato de polietile-  
no-, la mezcla se lleva a reacción a temperatura de 280 a  
30 340° C -preferentemente de 300 a 320°C- y a sobrepresiones

273029

12



de 80 a 140 atmósferas -preferentemente de 100 a 120 atmósferas-, los productos de reacción se expanden, eventualmente con aportación de calor, y después de separar los componentes sólidos o nebulosos, se enfrían fraccionadamente.

5           2º. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el tereftalato de polietileno tratado con vapor de agua, se enfría, se muele a partículas con un tamaño de 0,025 a 0,1 mm, se suspende en metanol y esta suspensión se introduce en la cámara de reacción.

10           3º. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el tereftalato de polietileno se inyecta finamente dividido en forma fundida y se mezcla con metanol.

15           4º. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material de reacción se mezcla adicionalmente durante la reacción.

20           5º. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los productos de la reacción se enfrían primero a una temperatura, a la que el sistema de tres componentes, metanol-glicol-tereftalato dimetilico, permanece gaseoso y finalmente se enfría al punto de ebullición del metanol.

25           6º. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se trabaja de manera continua.

7º. - Un procedimiento para descondensar tereftalato

273029

12 EN



de polietileno a ester dimetílico del ácido tereftálico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de doce hojas escritas por una sola cara.

5

Madrid,

12 EN E. A. 1962

Alberto de Elzaburu  
Por Poder