

16 OCT. 1963



P- 25.118

Pos VGF 1142 Sp

290532
290532

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCION

formulada el 7 de Agosto de 1963, con el Número 290.632

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA DEGRADACION SIN PRESION DEL TEREFALATO POLIETILENICO O TEREFALATO DIMETILICO"

=====

El invento se refiere a la degradación del tereftalato polietilénico a tereftalato dimetílico, evitando condiciones de presión.

5 Es conocido el degradar el tereftalato polietilénico a temperaturas elevadas y empleando metanol a presión muy alta, para transformarlo en tereftalato dimetílico. Es cierto que estas reacciones discurren con un rendimiento relativamente bueno. Ahora bien, el gobierno de la reacción bajo presiones elevadas, resulta difícil y precisa una gran instalación. Basta ya la más ligera fuga, para

10

290632



que sea necesario interrumpir la reacción degradadora.

La paralización y nueva puesta en funcionamiento de la instalación reactiva que entonces resultan precisas, llevan siempre inherentes pérdidas materiales en poliéster y metanol, provocando una reducción considerable de rendimiento y un empeoramiento de la calidad.

Se ha intentado ya también degradar el tereftalato polietilénico en forma de fusión, sin emplear presión, haciendo pasar a través o por encima de esta fusión vapores de metanol, para así obtener el tereftalato dimetílico. Ahora bien, en las formas de reacción hasta ahora dadas a conocer, deja mucho que desear la velocidad de la reacción y el rendimiento de tereftalato dimetílico, llegando a preponderar las reacciones de descomposición.

Se ha descubierto ahora que, sin emplear presión, se puede degradar el tereftalato polietilénico en tereftalato dimetílico con rendimientos muy altos y a una velocidad de reacción muy grande, si primeramente se trata el tereftalato polietilénico con vapor de agua a una temperatura de aproximadamente 400°C, convenientemente a contracorriente, triturándolo después hasta convertirlo en un polvo con un tamaño medio de partícula de 0,001 mm, para a partir de este polvo y vapor de metanol y gases inertes, o bien de una mezcla de metanol en forma de vapor y gases inertes, preparar un aerosol, aerosol que, en forma fluyente turbulenta, es hecho reaccionar con un exceso de vapor de metanol, sin el empleo de presión, a una temperatura de 250 a 300°C, para después separar los productos de la reacción de los componentes sólidos o nebulizados y enfriarlos fraccionadamente.

290632



Bajo la influencia de vapor de agua sobrecalentado a una temperatura de aproximadamente 400°C, que convenientemente se hace llegar al tereftalato polietilénico a contracorriente, se hace este último rápidamente quebradizo y puede ser triturado mecánicamente con los medios conocidos. De acuerdo con el invento, la trituración del tereftalato polietilénico se prolonga hasta que se produce un polvo con un tamaño medio de partícula de 0,001 mm. De acuerdo con la experiencia poseen las partículas más grandes de un polvo de tereftalato polietilénico así triturado, un diámetro de 0,005 mm.

El tereftalato polietilénico así triturado puede ser convertido en un aerosol con ayuda de gases inertes fluyentes o de vapores de metanol fluyentes, o bien con una mezcla que contenga ambas cosas, arremolinándolo por vía mecánica. Se ha comprobado que, mediante la conducción de los gases o vapores a través del polvo, se acelera la formación del aerosol. De acuerdo con una forma preferente de realización, el gas inerte empleado para la formación del aerosol o el vapor de metanol, o bien la mezcla de ambos, se aceleran hasta hacerlos fluir de manera turbulenta ya antes de ponerlos en contacto con el polvo de tereftalato polietilénico, lo que asimismo se puede conseguir fácilmente con medios mecánicos, por ejemplo, con ventiladores.

Una segunda posibilidad para preparar un aerosol que contenga tereftalato polietilénico, estriba en suspender el polvo de tereftalato polietilénico por lo pronto en metanol. La suspensión obtenida, que es muy estable, puede ser atomizada fácilmente para ser convertida en un

29063216



aerosol, con ayuda de medios conocidos, por ejemplo, toberas nebulizadoras regulables, con las que se atomiza en gases inertes fluyentes o vapores de metanol fluyentes, o bien en una mezcla de ambas cosas. De acuerdo con una forma de realización preferente de este procedimiento, los gases o vapores fluyen ya de manera turbulenta. Asimismo pueden estar ya precalentados a la temperatura de 250 a 300°C, necesaria para la reacción de transformación.

La reacción de transformación propiamente dicha entre el tereftalato dimetílico y el metanol tiene lugar a continuación de la preparación del aerosol. De acuerdo con las leyes de reacción conocidas, se trabaja con un exceso de alcohol metílico que, preferentemente, debe ascender a 2,5 veces la cantidad de tereftalato polietilénico empleada. El aerosol de tereftalato polietilénico y el metanol en forma de vapor, son conducidos a una cámara de reacción en la que, sin emplear presión, son puestos a una temperatura de 250 a 300°C. Se ha comprobado que la transformación del tereftalato distribuido en forma de aerosol, en tereftalato dimetílico, se realiza a una velocidad de reacción muy grande, y que no se presentan reacciones secundarias en medida digna de mención. Ahora bien, para ello es necesario excluir ampliamente la entrada de oxígeno en la zona de la reacción.

De acuerdo con una forma de realización preferente del procedimiento según el invento, se hacen entrar el aerosol, bien sea conjuntamente con el exceso de vapor de metanol, o bien ambos por separado, tangencialmente en la cámara de la reacción. Esta medida provoca que se imponga

290632



16 OCT

un movimiento circular al aerosol que fluye de manera
turbulenta. El movimiento circular puede ser intensi-
ficado todavía más con ayuda de medios mecánicos, tales
como agitadores que giren rápidamente y con placas de
5 choque, dispuestos en la cámara de la reacción. Prefe-
riblemente se hace entrar el aerosol y el exceso de va-
por de metanol en la parte inferior de una cámara de
reacción vertical, con objeto de que el aerosol y el va-
por de metanol que van entrando, impongan a las sustan-
10 cias que ya giran en la cámara de la reacción, un movi-
miento ascendente adicional. Los productos de la reac-
ción, que salen por la parte superior de la cámara de la
reacción, son conducidos a separadores que, por ejemplo,
pueden tener una forma de columna. Asimismo es conve-
15 niente hacer pasar la mezcla de la reacción por separa-
dores centrífugos, con el fin de separar los componen-
tes sólidos o nebulizados contenidos en los productos de
la reacción. Si durante el proceso de separación, o bien
inmediatamente a continuación de éste, se enfrían los
20 productos de la reacción hasta temperaturas de entre 165
y 175°C, entonces se pueden separar ya ampliamente en
este lugar, aparte del tereftalato dimetílico no trans-
formado y de los restos del catalizador, también los
oligómeros del tereftalato dimetílico contenidos en los
25 productos de la reacción.

Seguidamente se siguen enfriando los productos res-
tantes de la reacción. También este enfriamiento puede
realizarse de manera fraccionada. Los productos de la
reacción, licuados finalmente por el enfriamiento, son
30 sometidos a una cristalización fraccionada, en la que

290632



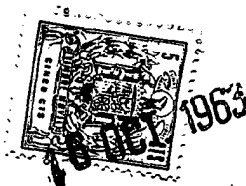
5 cristaliza y puede ser aislado el tereftalato dimetílico, muy puro, con rendimientos elevados. El tereftalato dimetílico obtenido después de separado de las aguas madres, se lava, convenientemente antes de ser secado, con metanol frío.

10 Las cantidades de tereftalato polietilénico sin reaccionar, que son recogidas en los separadores, pueden ser nuevamente pulverizadas después de enfriadas, transformadas en un aerosol y ser sometidas a la reacción de degradación. Igualmente se puede recuperar por vía de destilación el metanol que resta en las aguas madres después de la cristalización fraccionada, y emplearse de nuevo en la reacción de degradación. Con ello trabaja el procedimiento según el invento de manera muy económica, haciendo posible una transformación casi completa del tereftalato polietilénico, sobre todo si la reacción de degradación se lleva a cabo de manera continua. Naturalmente pueden ser empleados también nuevamente los gases inertes eventualmente utilizados, si bien entonces hay que cuidar de que durante el enfriamiento fraccionado de los productos de la reacción, no se mezclen con el oxígeno del aire.

25 El procedimiento de acuerdo con el invento puede ponerse en práctica sin adición de catalizadores. En algunos casos, no obstante, es recomendable agregar dosificadamente catalizadores en la cámara de la reacción, especialmente catalizadores gaseosos, tales como, por ejemplo, gas de ácido clorhídrico. Si como material a degradar se emplean desperdicios textiles de tereftalato polietilénico que contengan preparados en cuyos componentes

30

290632



existan compuestos de ácidos tribásicos, especialmente del ácido fosfórico, entonces se recomienda llevar a cabo la reacción de degradación en presencia de compuestos de zinc, con ácidos inorgánicos u orgánicos, o de óxido de zinc.

5 Es conveniente que estos compuestos de zinc se agreguen ya al tereftalato poletilénico en forma de polvo de partícula fina. Si se agregan después de la pulverización del tereftalato polietilénico, entonces el tamaño de partícula de los compuestos de zinc debe ser del mismo orden que el del tereftalato polietilénico.

10 Los ejemplos siguientes servirán para explicar el procedimiento de acuerdo con el invento:

Ejemplo 1º

15 1000 g de tereftalato polietilénico se tratan en un tubo vertical con vapor de agua sobrecalentado a una temperatura de aproximadamente 400°C, que fluye a contracorriente. El vapor de agua cede parte de su capacidad térmica al tereftalato polietilénico y abandona el tubo con una temperatura de aproximadamente 200°C. Los grasientos
20 medios textiles auxiliares que están adheridos a los desperdicios de tereftalato polietilénico, salen destilados con el vapor de agua. El tereftalato polietilénico es calentado por el vapor de agua hasta por encima de su punto de fusión, acumulándose en forma de fusión por debajo del
25 tubo. La fusión, que se halla a aproximadamente 280°C, es vertida continuamente sobre una cinta de acero sin fin, solidificándose mediante enfriamiento. Debido al tratamiento con el vapor de agua, se ha convertido entonces el tereftalato polietilénico tan quebradizo, que puede ser
30 molido con ayuda de molinos usuales para ser convertido

290532



en un polvo con un tamaño medio de partícula de 0,001 mm. Este polvo se remueve con 4 l de metanol para obtener una suspensión. La suspensión se atomiza en nitrógeno turbulento con ayuda de una tobera nebulizadora regulable, en sí conocida, introduciéndose al mismo tiempo 0,1% en peso de gas seco de ácido clorhídrico, en relación al tereftalato polietilénico empleado. El nitrógeno fluye a una velocidad de 15 cm/segundo. Se determinó un coeficiente Reynolds de 2.630. El aerosol de tereftalato polietilénico en la mezcla de vapor de metanol y nitrógeno, que ahora ya fluye de manera turbulenta, es introducido tangencialmente en el extremo inferior de una cámara de reacción de 3 m de largo y 50 cm de diámetro. La cámara de la reacción es caldeada por una camisa de calefacción y calienta el material turbulento de la reacción a una temperatura de 270°C. Los componentes de la reacción, que giran en la cámara de la reacción, salen por el extremo superior del tubo asimismo tangencialmente, pasando a un recipiente, que está calentado a 250°C. Una columna con deflector, montada sobre el recipiente, provoca otro enfriamiento de los productos de la reacción, y es gobernada de tal modo, que únicamente pasan productos de la reacción que, a una temperatura de 165 a 175°C, todavía permanecen en estado de vapor. Los productos separados, se enfrían, se vuelven a pulverizar y se aprovechan de nuevo. Los productos de la reacción que permanecen en forma de vapor, se enfrían a 65°C con ayuda de un segundo grupo de refrigeración. Se obtiene una mezcla líquida de glicol y metanol y, después de una cristalización relativamente lenta, tereftalato dimetilico muy puro, que se extrae

5

10

15

20

25

30

290632

16



por centrifugado y se lava con metanol. Se obtienen 920 g de tereftalato dimetílico que, por los procedimientos usuales, puede ser condensado para proporcionar tereftalato polietilénico y al mismo tiempo proporciona un polímero de grado elevado de polimerización, con el que pueden hilarse hilos de gran calidad por el procedimiento de hilatura en fusión.

Ejemplo 2º

10 1000 g de desperdicios de tereftalato polietilénico se tratan, de la manera descrita en el Ejemplo 1º, con vapor de agua sobrecalentado y se muelen mecánicamente, con ayuda de un micromolino neumático tamizador, para obtener partículas de un tamaño medio de 0,001 mm.

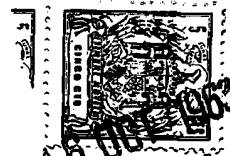
15 A través de este polvo se hace pasar una corriente de nitrógeno que fluye de manera turbulenta. El nitrógeno sale por 3 aberturas de tobera y fluye a una velocidad de 17 cm/segundo. El aerosol de polvo de tereftalato dimetílico en nitrógeno, que se forma, es alimentado a

20 un tubo reactor redondo vertical, de un largo de 3 m y un diámetro de 50 cm, por su extremo inferior. Se evaporan 4000 c.c. de metanol y se ponen a una temperatura de 300°C. El vapor de metanol es introducido en la cámara de la reacción por debajo de la entrada para el

25 aerosol de tereftalato polietilénico. La alimentación de ambas corrientes se realiza tangencialmente, como consecuencia de lo cual, los componentes de la reacción llevan a cabo un movimiento giratorio en el tubo reactor e, impulsados por las nuevas cantidades de componentes de

30 la reacción que van entrando, ascienden hacia arriba.

290632



Los productos de la reacción salientes son conducidos a un separador calentado a 250°C, sobre cuyas paredes de choque se depositan sustancias sólidas y nebulizadas, tales como tereftalato dimetílico sin reaccionar y restos de catalizador y agentes mateantes. A continuación de ésto son conducidos los productos restantes de la reacción a otro recipiente, en el que son enfriados a 170°C. Ahora ya se separan también tereftalatos dimetílicos oligómeros. En un tercer recipiente, al que llegan a continuación los productos de la reacción, tienen lugar el enfriamiento hasta 65°C y una cristalización fraccionada, en la que precipita tereftalato dimetílico muy puro en forma cristalina, que puede ser aislado del modo descrito en el Ejemplo 1º. También el rendimiento es del orden del del Ejemplo 1º.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Alemania, con fecha 17 Agosto 1962, bajo el número V 22.920 IV^b/12 o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

1º.-Un procedimiento para la degradación sin presión del tereftalato polietilénico a tereftalato dimetílico, caracterizado por que el tereftalato polietilénico es tratado con vapor de agua, preferiblemente a

290632

16 OCT 1954

contracorriente, a una temperatura de aproximadamente
400°C, transformándolo seguidamente a la forma de pol-
vo con un tamaño medio de partícula de 0,001 mm, para
a partir de este polvo y de vapor de metanol o gases
5 inertes o de mezclas de metanol en forma de vapor y ga-
ses inertes, confeccionar un aerosol, aerosol que, en
forma de flujo turbulento, es hecho reaccionar con un
exceso de vapor de metanol, sin emplear presión y a una
temperatura de 250 a 300°C y separándose los productos
10 de la reacción de los componentes sólidos o nebulizados,
para después enfriarlos fraccionadamente.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 1, caracterizado por que el aerosol se obtiene
con ayuda de vapores de metanol o gases inertes o una
15 mezcla de ambos, que son hechos pasar por el polvo de
tereftalato polietilénico.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-
ción 1, caracterizado por que el polvo de tereftalato
polietilénico se suspende primeramente en metanol ato-
20 mizándose la suspensión en gases inertes fluyentes o
en vapor de metanol, o bien en una mezcla de ambos.

4.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindi-
caciones 1 a 3, caracterizado por que para la prepara-
ción del aerosol se emplea un gas inerte fluyente en
25 forma turbulenta o vapor de metanol, o bien una mezcla
de ambos.

5. Procedimiento de acuerdo con las reivindica-
ciones 3 y 4, caracterizado por que el gas inerte, que
fluye de manera turbulenta, o el metanol en forma de
30 vapor, o bien una mezcla de ambos, se calientan a una

290532



temperatura de 250 a 300°C ya antes de prepararse el aerosol.

5
6. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que al aerosol, que en la reacción con un exceso de vapor de metanol fluye de manera turbulenta, se le impone un movimiento circular.

10
7.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el aerosol y el exceso de vapor de metanol se introducen, por separado o conjuntamente, tangencialmente en la cámara de la reacción.

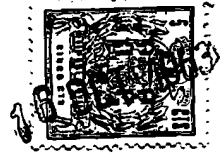
15
8.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que los componentes sólidos o nebulizados separados, una vez que han sido triturados a polvo con un tamaño medio de partícula de 0,001 mm, se emplean para la preparación del aerosol y se conducen nuevamente a la reacción.

20
9.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que se reduce a 165 a 175°C la temperatura de los productos de la reacción mientras se separan los componentes sólidos o nebulizados.

25
10.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por licuarse mediante enfriamiento los productos de la reacción liberados de los componentes sólidos o nebulizados, sometiénolos seguidamente a una cristalización fraccionada.

30
11.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por acelerarse la reac-

290632



ción mediante la adición de un catalizador gaseoso, tal como ácido clorhídrico.

5
12.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por agregarse al tereftalato polietilénico, antes o después de su transformación en un aerosol, óxido de zinc o compuestos de zinc con ácidos inorgánicos u orgánicos.

10
13.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por trabajarse de manera continua.

14.- Un procedimiento para la degradación sin presión del tereftalato polietilénico o tereftalato dimetilico.

15
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de trece hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

16 OCT. 1963

P.A.

Alfredo de Elizalde
Por Por