



ESPAÑA

22 JUL 1977

PATENTE DE INVENCION

NUMERO	454282
FECHA DE PRESENTACION	16 DIC. 1976

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
75/38775	16 de diciembre de 1.975	FRANCIA
PV76/32484	26 de octubre de 1.976	FRANCIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE TEREFTALATO DE DIMETILO

71 SOLICITANTE (S)

RHONE-POULENC-TEXTILE

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

5, Avenue Percier, 75008 Paris, Francia.

72 INVENTOR (ES)

Jacques DELATTRE, Roland RAYNAUD, Claude THOMAS.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JAIME GOMEZ-ACEBO

La invención se refiere a un nuevo procedimiento de regeneración de los desechos de politereftalatos ó copolitereftalatos, en particular la transformación del tereftalato de diglicol (DGT) ó de otros bis dioles en tereftalato de dimetilo (DMT) por intercambio metanólico.

Para la fabricación de politereftalato de etileno, se hace generalmente reaccionar tereftalato de dimetilo (DMT) sobre etilenglicol para formar, por intercambio glicólico, el tereftalato de diglicol que se policondensa luego en politereftalato de etileno.

Asimismo, para la fabricación de otros politereftalatos ó copolitereftalatos, se hace generalmente reaccionar DMT con uno ó varios dioles y eventualmente con el éster dimetilico de otro ácido copolimerizable.

Cuando se desea recuperar desechos de politereftalato de etileno por ejemplo en forma de hilos, películas ú objetos, se efectúa en primer lugar una despolimerización por glicolisis para la obtención de DGT que no se recicla directamente, por ser demasiado difícil su purificación, pero que se transforma por intercambio metanólico en DMT.

Asimismo, para la despolimerización de un politereftalato de otro diol, efectúase la despolimerización por diolisis por medio del mismo diol formando el polímero, lo que conduce a un tereftalato de bis (diol).

La utilización de varios metales, y en particular de magnesio en diversas formas, como catalizadores de intercambio glicólico para la transformación de DMT en DGT en la fabricación de poliésteres es conocida. Este intercambio puede efectuarse en presencia de óxido de magnesio según la patente francesa 1 240 184, en presencia de óxido, de carbonato ó de glico-

lato de magnesio según la patente francesa 1 227 089, por fin en presencia de metilato de metales alcalinos ó alcalino-terrosos según la patente francesa 919 729.

5 Por otra parte, se conoce por la patente soviética 146 736 la transformación de los desechos de fibras de politereftalato de etileno en DGT por glicolisis en presencia como catalizadores de carbonatos ó acetatos de magnesio, sodio u otros metales. Pero si tales compuestos tienen una actividad catalítica notable para la despolimerización de los poliésteres en medio glicólico alrededor de 180°C, no presentan sin embargo ninguna actividad para el intercambio metanólico del DGT en DMT
10 que se efectúa generalmente en presencia de sosa.

Además, la patente francesa 1 081 681 se refiere a la despolimerización seguida de la metanolisis del tereftalato de diglicol en presencia principalmente de sosa cáustica, alcoholato sódico ó eventualmente de potasa cáustica, alcoholato u metales alcalino-terrosos.
15

Por fin, la patente francesa 1 164 112 describe la descomposición de politereftalato de etileno por calefacción bajo fuerte presión (presión relativa de 10 a 19 atmósferas), en presencia de tereftalato de dimetilo, de metanol y de un catalizador escogido entre zinc, óxidos y acetatos de zinc y de plomo, magnesio, óxido de magnesio y el hierro.
20

La invención se refiere a un procedimiento de transformación en tereftalato de dimetilo, por intercambio en medio metanólico /sensiblemente anhidro, en presencia de metilato de magnesio como catalizador, de un tereftalato de bis (diol) obtenido por diolisis de un politereftalato o copolitereftalato.
25

Se procede al intercambio metanólico sobre el tereftalato de bis (diol) en solución en el diol obtenido por diolisis
30

sis de los desperdicios de poliésteres eventualmente previamente triturados. Si se desea, se puede concentrar el diolizado obtenido en esta operación por destilación de un poco de diol para obtener, por ejemplo, una solución de tereftalato de bis (diol), llamado BDT en el resto del texto, a razón de un 70 % en peso en el diol.

El procedimiento de intercambio metanólico según la presente invención se efectúa con un muy fuerte exceso de metanol que tiene a la vez una función química de transformación del BDT en DMT y una función de puesta en suspensión del DMT formado. Se prefiere generalmente utilizar una cantidad en peso de metanol por lo menos igual a la cantidad de BDT hallándose en la solución diólica a tratar, pudiendo esta cantidad alcanzar e incluso sobrepasar el doble e incluso el triple del peso de BDT para obtener una suspensión más fácilmente transportable.

El metilato de magnesio utilizado según la presente invención se puede introducir en el medio reaccional en forma sólida ó en solución preferentemente metanólica. Se puede preparar por reacción del magnesio metal con el metanol a temperatura ordinaria ó más elevada eventualmente en presencia de cantidades mínimas de catalizadores, por ejemplo cloruro mercuríco y iódico. La reacción puede ser acelerada por elevación de la temperatura hasta ebullición del metanol, siendo sin embargo escogido el límite de temperatura en función de la velocidad de alimentación del hidrógeno reaccional.

Para más facilidad en la continuación del texto, dadas las diversas formas de cristalización ó de solvatación del metacrilato de magnesio, las cantidades de catalizador se expresarán en peso de magnesio metal, aunque solo la forma metilato

convenga para la realización de la presente invención.

La cantidad de catalizador utilizable según la presente invención es de por lo menos 250 ppm de magnesio en relación con el peso de BDT a transformar y preferentemente de por lo me-
5 nos 1000 ppm y puede alcanzar e incluso sobrepasar los 3000 ppm y eventualmente los 7000 ppm. Sin embargo, es de notar que la cantidad de catalizador a utilizar depende también de otras condiciones de la reacción y en particular del tenor de agua del me-
tanol que debe quedar bajo, y preferentemente que no pase de 3000
10 ppm.

La temperatura de la reacción de intercambio metanólico según la presente invención puede variar dentro de grandes lí-
mites en particular entre la temperatura ambiente y la tempera-
tura de ebullición de la mezcla reaccional (aproximadamente 70°C
a presión atmosférica). Sin embargo, la transformación de BDT
15 en DMT se hace con formación intermedia de tereftalato o de metilo y de diol (MDT). La primera fase de transformación de BDT en MDT se efectúa más rápidamente a temperatura bastante ele-
vada por ejemplo del orden de 70°C, mientras que la segunda fase
de transformación del MDT en DMT se efectúa más rápidamente a
20 una temperatura inferior a 50°C e incluso a 30°C, por ejemplo a
25°C.

Será también preferible empezar la reacción a una temperatura relativamente elevada, por ejemplo alrededor de 70°C, y
mantener esta temperatura durante unas horas, luego bajar la tem-
25 peratura hasta 25-30°C por ejemplo también en 1 a 2 horas y por
fin mantener esta temperatura durante aún unas horas hasta casi
completa transformación de BDT en DMT.

Aunque tecnológicamente sea ventajoso trabajar a presión atmosférica, es también posible trabajar a presión en la
30 primera fase de la reacción y conseguir resultados análogos.

El procedimiento según la invención se puede efectuar en continuo ó en discontinuo.

5 Al terminar la reacción, sepárase el DMT de su suspensión por medios conocidos, tales como filtración, centrifugación, decantación, etc., luego, se puede también purificar este, si es necesario, por medios conocidos, tales como lavado, recristalización en el metanol, destilación, etc.

10 El procedimiento según la invención conduce a un DMT que tras purificación presenta una calidad igual ó superior a la de un DMT obtenido por otros procedimientos industriales.

Los filtrados metanólicos contienen un diol reaccional, residuos tereftálicos (DMT disuelto, MDT y otros intermediarios reaccionales) y diversas impurezas ya presentes en los desperdicios.

15 En el caso de la metanolisis del DGT, se puede recuperar el metanol por destilación de estos filtrados a presión reducida, y obtener una suspensión glicólica de la cual se separa el DMT por filtración.

20 Se puede también efectuar esta recuperación del metanol por destilación de estos filtrados a presión ordinaria, provocando la temperatura entonces alcanzada la transformación del DMT en ésteres glicólicos disueltos en el etilenglicol.

25 Este etilenglicol cargado de ésteres se puede reciclar antes de la purificación para la glicolisis de nuevos desperdicios. Contiene residuos de magnesio en cantidad suficiente para catalizar esta glicolisis y ésteres glicólicos que se añaden al DGT formado en la nueva glicolisis y pueden ser transformados en DMT durante una nueva operación de intercambio metanólico. Conducen así a un aumento del rendimiento.

30 El etilenglicol se puede también purificar por desti-

lación.

El etilenglicol así obtenido se puede utilizar sin inconveniente para la fabricación de un politereftalato de etileno de muy buena calidad.

5 En el caso de la metanolisis de otros tereftalatos de bis (diol), se adaptarán las técnicas de recuperación a los productos en presencia.

10 El procedimiento según la presente invención puede aplicarse sin dificultad a los desechos de todos los poliésteres y copoliésteres tereftálicos, tales como por ejemplo, politereftalato de propileno, butileno, hexileno, ciclohexildimetileno, ó los copoliésteres tereftálicos-isoftálicos también de etileno, propileno, butileno, hexileno, ciclohexildimetileno, etc.

15 Comparativamente a los procedimientos conocidos de intercambio metanólico a catalisis alcalina (sosa, metilato sódico, etc.), el procedimiento según la invención presenta un rendimiento más elevado e incluso generalmente cuantitativo. En efecto, la sosa transforma de manera irreversible, por ejemplo DGT, GMT (tereftalato de glicol y de metilo) y DMT en tereftalatos mono- y disódicos, mientras que no se produce ninguna reacción equivalente con el metacrilato de magnesio en las condiciones del procedimiento según la invención.

25 Por fin, el procedimiento según la invención es más limpio desde el punto de vista ecológico, pues conduce a una cantidad más baja de subproductos a destruir. Además, mientras que la incineración de materias conteniendo sales orgánicas de magnesio no presenta serias dificultades, la de sales sódicas es delicada, pues pueden destruir los refractarios y necesitar la utilización de técnicas de incineración particulares ó el re-
30 curso a una destrucción por vía biológica.

Los ejemplos siguientes en los cuales las partes y los porcentajes se indican en peso, dándose para ilustrar la invención sin limitarla.

Ejemplo 1 -

5 Efectuáse la glicolisis de desechos de poliéster con teniendo un 97 % de politereftalato de etileno a razón de 1 parte de etilenglicol para 1 parte de poliéster en presencia de 100 ppm de magnesio en forma de acetato de magnesio cristalizado (890 g de $(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{Mg}, 4 \text{H}_2\text{O}$) como catalizador de glicolisis 10 a presión atmosférica y a la temperatura de ebullición del glicol. Se obtienen dos partes de un glicolisado conteniendo un 65,8 % de DGT que se concentra para obtener 1,91 partes de una solución glicólica al 70 % de DGT.

15 Añádese a esta solución 4,035 partes de metanol rectificado, anhidro, y 0,0048 partes de metilato de magnesio, o sea 1000 ppm de magnesio en relación con el DGT.

Se calienta la masa reaccional a la temperatura de 70° C a presión atmosférica y se mantiene esta temperatura durante 2 horas. Bájase esta temperatura a 25° C en 1 hora y luego 20 se mantiene la masa a esta temperatura durante 4 horas a presión atmosférica.

Tras filtración y lavado con metanol, el DMT producido se disuelve a 110° C bajo una presión de 3 bares en 3,08 partes de metanol. La solución obtenida se cristaliza bajando la 25 temperatura en primer lugar de 110° C a 65° C en 50 minutos, luego de 65° C a 20° C en 70 minutos.

La suspensión DMT-metanol obtenida se centrifuga.

El DMT centrifugado se seca, se funde y se rectifica.

30 Con 1 kg de desechos, se obtienen 940 g de DMT presentando las características siguientes:

- . incoloro al estado fundido
- . punto de solidificación (PS) : 140,7°C
- . porcentaje de acidez (expresado en ácido acético) :
0,003 %.

5 Ejemplo 2 -

Se emplea un glicolizado conteniendo 410 partes de DGT en forma de un glicolizado fundido al 62 % de DGT, a 100°C.

10 Se añaden 1200 partes de metanol anhidro y 2000 ppm de magnesio en forma de metilato recién preparado. Luego el medio reaccional se enfría hasta 30°C y se mantiene esta temperatura durante 9 horas.

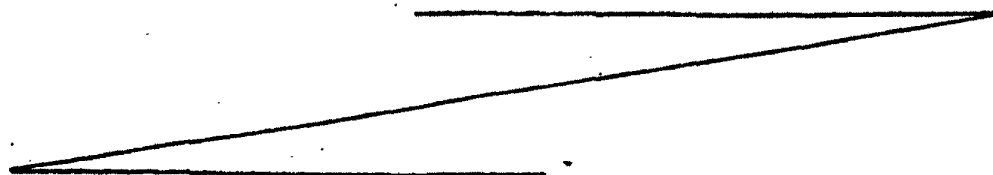
Se obtienen 394 partes de DMT correspondiendo a un 96 % del DGT utilizado.

Ejemplo 3 -

15 Repítese el ejemplo 1, pero con 250 ppm de magnesio en forma de metilato recién preparado. El DMT aparece al cabo de 71 minutos y el rendimiento en DMT al terminar la reacción es de un 81,5 %, expresado en relación con los desechos utilizados. Este rendimiento se calcula a partir del DMT formado durante la
20 reacción de intercambio metanólico sin tener en cuenta los residuos tereftálicos no transformados y reciclables en una operación ulterior, presentes en los filtrados metanólicos.

Ejemplos 4 a 7 -

25 Repítese el ejemplo 1, pero con un metanol conteniendo un 0,1 % de agua y con varios porcentajes de metilato contados en magnesio. Se consiguen los resultados siguientes:



T A B L A II

Ejemplos	Catalizador en ppm de Mg	Aparición de DMT en minutos	Rendimiento en DMT % (x)
4	2 000	72	81,6
5	1 500	60	81,4
6	1 000	71	83,7
7	500	110	68,4

(x) Rendimiento calculado como en el ejemplo 3.

Ejemplo 8 -

Se repite el ejemplo 1 en cuanto se refiere a la preparación del glicolisado y a las proporciones de los reactivos a todos los estadios del procedimiento, pero se realiza el intercambio en continuo en un aparejo constando de 4 reactores dispuestos en serie. El medio reaccional glicolisado/metanol/catalizador se realiza en el primer reactor, luego este pasa en continuo de un reactor en otro por desbordamiento hasta producción de una suspensión metanólica de DMT.

Las condiciones de funcionamiento de cada reactor son las siguientes:

	<u>Temperatura</u>	<u>Tiempo de estancia</u>
Reactor 1 : mezcla	70-72°C	120 minutos
Reactor 2 : enfriamiento	25°C	60 minutos
Reactor 3 : estancia	25°C	120 minutos
Reactor 4 : estancia	25°C	120 minutos

La suspensión obtenida se trata como en el ejemplo 1.

Los cristales de DMT obtenidos en continuo son más homogéneos que los cristales conseguidos en discontinuo, lo que simplifica los tratamientos ulteriores.

Con 1 kg de desechos empleados, se consiguen 945 g de DMT presentando las características siguientes:

- incoloro al estado fundido
- Ps : 140,7°C
- acidez (en ácido acético) : 0,0025 %

5

Ejemplo 9 -

Se efectúa la glicolisis de desechos de copoliéster conteniendo un 50 % molar de unidades tereftalato de etileno y un 50 % de unidades isoftalato de etileno.

10

Con este propósito, trátanse 310 g de copoliésteres con 360 g de etilenglicol en presencia de 0,5 g de acetato de magnesio cristalizado como catalizador de glicolisis.

Se calienta a 205°C en una hora a presión atmosférica.

15

Se obtiene un glicolisado al 60 % que se concentra al 70 % de ftalatos de diglicol por destilación de 100 g de etilenglicol.

Se trata este glicolisado con 920 g de metanol conteniendo 300 ppm de agua y 0,6 g de magnesio en forma de metilato (ó sea 1500 ppm de magnesio en relación con ftalatos de diglicol).

20

Se calienta la masa reaccional a la temperatura de 70°C a presión atmosférica y se mantiene esta temperatura durante una hora. Se baja la temperatura a 25°C en una hora, luego se mantiene la masa a esta temperatura durante dos horas a presión atmosférica. El DMT cristaliza lentamente y se recupera por filtración. Una segunda parte se recupera en el metanol madre después de unas horas de reposo.

25

El DMT obtenido presenta un punto de solidificación de 139°C.

30

El isoftalato de dimetilo queda en solución en el metanol.

Ejemplo 10 -

Se efectúa la hexanodiolisis de un politereftalato de hexanometileno. Para ello, se tratan 248 g del poliéster con 362 g de hexanodiol-1,6 en presencia de 0,5 g de acetato de magnesio cristalizado, a presión atmosférica durante 1 h 30 minutos. El diolisado obtenido contiene un 60 % de tereftalato de bis-hexanodiol (BHT). Se concentra este al 70 % por destilación de 87 g de hexanodiol.

El diolisado obtenido se trata con 840 g de metanol conteniendo 20 ppm de agua y con 55 g de una solución catalítica al 1 % de metilato de magnesio en el metanol (o sea 1500 ppm de magnesio en relación con el BHT). Se lleva la temperatura de la masa reaccional a 70°C y se mantiene esta durante una hora. Se baja la temperatura a 25°C en una hora, luego se deja reposar la masa durante una noche. Se filtra, se lava con metanol y se recrystaliza el DMT obtenido que presenta un 86,7% de DMT puro.

Ejemplo 11 -

Se repite la hexanodiolisis del ejemplo 10 bajo una presión de 150 torrs. Tras concentración al 70 % de BHT del diolisado obtenido, se trata este con 840 g de metanol conteniendo 20 ppm de agua y con 110 g de la misma solución catalítica que en el ejemplo 10, o sea 3000 ppm de magnesio con respecto al BHT.

Se calienta la masa reaccional a la temperatura de 70°C, se mantiene esta temperatura durante una hora, luego se baja la temperatura de 70 a 25°C en una hora y se deja a esta temperatura durante dos horas a presión atmosférica.

Se filtra, se lava, se recrystaliza y se seca el DMT obtenido que contiene un 90,7 % de DMT puro.

Ejemplo 12 -

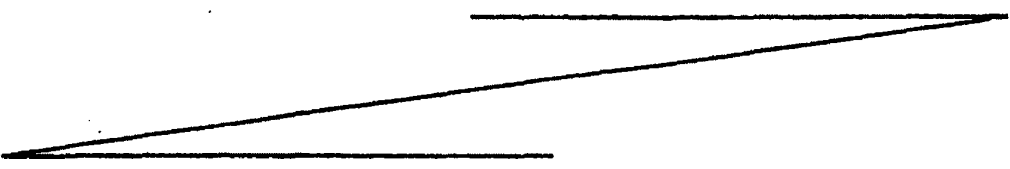
5 Se efectúa la butanodiólisis de un politereftalato de butileno. Para ello, se tratan 220 g de politereftalato de butileno con 296 g de butanodiol en presencia de 0,5 g de acetato de magnesio cristalizado bajo una presión de 150 torrs, durante 2 horas 15 minutos a una temperatura comprendida entre 180 y 190°C. Se obtienen 516 g de un diólisisado conteniendo un 60 % de tereftalato de bis (butanodiol) (BBT) que se concentra al 70 % por destilación de 74 g de butanodiol.

10 El diólisisado al 70 % se trata con 900 g de metanol conteniendo 200 ppm de agua en presencia de 200 g de una solución catalítica al 1 % de metilato de magnesio en el metanol, ó sea 7000 ppm de magnesio con respecto al BBT.

15 Se calienta la masa reaccional a la temperatura de 70°C y se mantiene esta temperatura durante una hora. Se baja la temperatura de 70° a 25°C en una hora, luego se mantiene la masa a esta temperatura, a presión atmosférica durante una noche.

20 Tras filtración, lavados con metanol, cristalización y secado, se obtienen 103 g de DMT al 84 % de producto puro cuyo punto de solidificación es 137,6°C antes de toda otra purificación.

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1ª.- Procedimiento de obtención de tereftalato de dimetilo, caracterizado porque comprende someter a reacción de intercambio, en medio metanólico sensiblemente anhidro, en presencia de metilato de magnesio como catalizador, un tereftalato de bis (diol) obtenido por diólisis de un politereftalato o copolitereftalato.

10 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de metanol es de por lo menos una vez y preferentemente comprendida entre dos y tres veces el peso del tereftalato de bis (diol) a transformar.

15 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de por lo menos 250 ppm de magnesio en forma de metilato con respecto al peso del tereftalato de bis (diol) a transformar.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de por lo menos 1000 ppm de magnesio en forma de metilato, con respecto al peso del tereftalato de bis (diol) a transformar.

20 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre la temperatura ordinaria y la temperatura de ebullición de la mezcla eventualmente bajo presión.

25 6ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre la temperatura ordinaria y la temperatura de ebullición de la mezcla.

30 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la primera fase de la reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y la tem-

peratura de ebullición de la mezcla eventualmente bajo presión y la segunda fase se efectúa a temperatura ordinaria ó durante un enfriamiento hasta esta temperatura.

5 8^a.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la primera fase se efectúa a presión atmosférica y a una temperatura vecina de 70°C, terminando la segunda fase a 25°C.

10 9^a.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la reacción se efectúa en varios reactores, por ejemplo cuatro, dispuestos en serie, siendo mantenido el primer reactor a temperatura de ebullición, los tres otros a temperatura ordinaria pasando en cascada la mezcla reaccional efectuada en continuo en el primer reactor de un aparato en el siguiente.

15 10^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tereftalato de bis (diol) es el tereftalato de bis (etilenglicol).

20 11^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tereftalato de bis (diol) es el tereftalato de bis (propanodiol).

12^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tereftalato de bis (diol) es el tereftalato de bis (butanodiol).

25 13^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tereftalato de bis (diol) es el tereftalato de bis (hexanodiol).

14^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tereftalato de bis (diol) es el tereftalato de bis (ciclohexildimetanol).

30 15^a.- Procedimiento de obtención de tereftalato de di

metilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

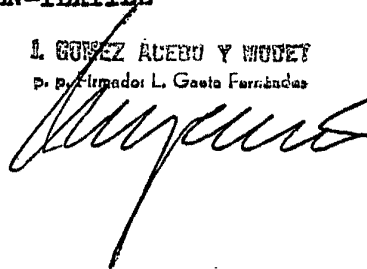
Esta Memoria consta de 15 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 16 DIC. 1976

RHONE-POULEN-TEXTILE

L. GÓMEZ ACERO Y MOJET

D. P. Firmado: L. Gasto Ferrández



5