

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 479**

51 Int. Cl.:

C08J 11/04 (2006.01)

C08K 5/5419 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2013** **E 13156798 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018** **EP 2770015**

54 Título: **Revalorización de residuos de poliéster con silanos y sus mezclas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.06.2018

73 Titular/es:

ARMACELL ENTERPRISE GMBH & CO. KG
(100.0%)
Zeppelinstrasse 1
12525 Schönnefeld OT Waltersdorf, DE

72 Inventor/es:

DOLEGA, JUSTYNA y
MELLER, MIKA

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 672 479 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Revalorización de residuos de poliéster con silanos y sus mezclas*Sumario de la invención*

- 5 Esta invención describe un proceso para la revalorización de residuos de poliéster mediante un tratamiento químico con silanos y sus mezclas y el producto final revalorizado se caracteriza por una estructura semicristalina y una estabilidad térmica e hidrolítica mejorada que resulta del reducido contenido general de carboxilo.

10 *Descripción de la invención*

- El tereftalato de polietileno (PET) es uno de los polímeros de policondensación más ampliamente utilizado gracias a sus excelentes propiedades mecánicas y térmicas, su resistencia química, así como su capacidad de ser reciclado. El reciclaje de residuos de poliéster, en particular de PET, es un importante tema para el medio ambiente dada su extendida utilización, su abundancia y disponibilidad. El PET se utiliza en el moldeo por soplado de botellas, embalajes (bandas, láminas, blísteres y espumas) y para producir fibras de productos textiles. Desafortunadamente, cada ciclo de procesamiento por fusión conduce a un deterioro de las propiedades del PET, que resulta en una degradación térmica, hidrolítica y termooxidativa. Esta fuerte tendencia a la degradación durante el proceso de fusión es específica de todos los polímeros de policondensación y se observa siempre durante una síntesis en estado sólido (SSP) o en el primer ciclo de procesamiento de material nuevo. Además, incluso aunque actualmente se ha impuesto el reciclaje mecánico del PET, no se garantiza una eliminación completa de todos los contaminantes, tales como otros residuos plásticos (PVC, PS, PE, EVA, PA), colorantes, adhesivos, polvo, sustancias químicas absorbidas (aceite, aromas, agua, químicos domésticos), lo que reduce aún más el grado de calidad post-consumo.

- El mecanismo de despolimerización del PET está ampliamente descrito en la técnica (J. Scheits y T.E., Long, *“Modern Polyester: Chemistry and Tehcnology of Polyesters and Copolyesters”*, John Wiley & Sons (2003), F. Awaja y D. Pavel *“Review, Recycling of PET”*, European Polymer Journal, 41 (2006) p. 1453-1477). Es sabido que tanto la degradación térmica-oxidativa como la hidrolítica conducen a una mayor concentración de grupos carboxílicos terminales (-COOH). Las

- reacciones de degradación provocan una fuerte caída del peso molecular medio del polímero como resultado de la formación de macromoléculas más cortas. Este fenómeno se refleja en la práctica por una menor viscosidad intrínseca (IV), una resistencia a la fusión deteriorada y una peor posibilidad de fusión del PET reciclado (rPET). Debido al mayor contenido de grupos terminales carboxilo, la posterior degradabilidad del PET post-consumo se hace cada vez más y más pronunciada. En casos límite, el grado de degradación puede limitar significativamente los campos de aplicación a aquellos que requieren propiedades de bajo rendimiento o puede excluir por completo el reprocesamiento posterior.
- 10 Las soluciones estándar para prevenir la pérdida de propiedades durante el procesamiento de fusión del PET incluyen añadir diversos estabilizadores térmicos e hidrolíticos. Tal enfoque se muestra en la US4075263, donde se utilizan polímeros con unidades cetel cíclicas y acetal cíclicas como absorbentes de la humedad. Se recomiendan algunos productos comerciales para el procesamiento y la
- 15 estabilización térmica del PET: por ejemplo Irganox® HP 2215, Irganox® B 561 e Irganox® 1425, de Ciba Specialty Chemicals. También se pueden utilizar ciertos compuestos organofosforados tales como 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil dietilfosfato (Irganox® 1222) y trifenilfosfato, que facilitan una reducción de la concentración de grupos carboxilo terminales del PET, lo que conduce a una mejor
- 20 estabilidad hidrolítica. Otro grupo de modificadores ampliamente utilizado es el de las carbodiimidias y policarbodiimidias (citadas en los documentos US5885709 y US38521010), conocidas por su reactividad frente a los grupos carboxilo terminales del PET y que aportan una notable mejora de la estabilidad hidrolítica. Lamentablemente este tipo de estabilizadores son muy costosos, así que, incluso
- 25 a niveles bajos de carga, aumentan significativamente el coste del PET reciclado. Además, su mecanismo de trabajo está basado en la reacción con grupos carboxilo terminales, pero sin ningún aumento significativo del peso molecular del polímero, por tanto tampoco ningún cambio de la IV. Es conocido que las operaciones mecánicas de reciclaje y subsiguiente granulación del PET post-consumo
- 30 conducen a una reducción de la viscosidad intrínseca de los gránulos resultantes y la simple adición de estabilizadores de procesamiento y térmicos no puede evitar este fenómeno. La solución más común hasta la fecha es utilizar la polimerización en estado sólido después del proceso de reciclaje mecánico, pero constituye un reto comercial debido a la inversión relativamente importante y al tiempo y consumo
- 35 de energía del proceso.

En esta invención se propone el uso de organosilanos como método para mejorar la estabilidad térmica e hidrolítica de los residuos de poliéster, en particular del PET post-consumo. Habitualmente, los silanos funcionales se utilizan como agente de compatibilización o acoplamiento, ligando las cargas de refuerzo (por ejemplo

5 cargas inorgánicas como partículas de mica, de talco, de caolina, de dióxido de sílice o acrilla, pero también fibras de vidrio, silsesquioxano oligomérico poliédrico (POSS) o metales) con la matriz portadora polimérica. En los documentos KR20100065130, KR20070104014 y KR20020062403 se mencionan algunos ejemplos. Los derivados de silicio pueden aportar una nueva funcionalidad a la

10 superficie del PET (nuevos tipos de sitios reactivos), permitiendo una coloración más fácil de las fibras y superficies planas de poliéster o una mejora de su capacidad de impresión, resistencia a la suciedad y de su repelencia al agua. Esta función de los silanos está descrita en los documentos US5759685, US4311760 y US4247592. Ragan y col. explica en el documento US4551485 que pequeñas

15 cantidades de silano organofuncional pueden mejorar significativamente la resistencia a los impactos de las mezclas de tereftalado de polietileno. En la US 20060094793 se proponen dos métodos de tratamiento de residuos de PET empleando (1) una mezcla de polisiloxano y plastificantes ftalato y (2) una mezcla de silazano y silano. Se indica que los productos reciclados resultantes tienen una

20 mejor elasticidad, una mayor temperatura de cristalización y una mejor estabilidad hidrolítica. En la WO 200606006064 se describe el método de modificar PET que lleva a un enlace del silicio en la estructura molecular del polímero. Desafortunadamente, el proceso de modificación se lleva a cabo en el polímero fundido – se añade por goteo el silicio con contenido en agente de modificación

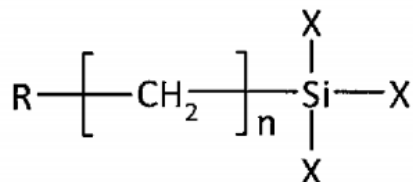
25 sobre el polímero fundido y se deja reaccionar con el PET. Así, este proceso conduce a reacciones secundarias no deseadas, que se producen por la descomposición hidrolítica o térmica de los aditivos de silicio, liberando alcohol en el caso del ortosilicato de tetraetilo (TEOS) o amoníaco en el caso de hexametildisilazano (HMDS). Ambos productos secundarios provocan la

30 despolimerización del PET en una fase temprana del procesamiento, bien por alcoholólisis o amonólisis.

La estructura general de los organosilanos utilizados para la modificación de residuos de PET se muestra en la Fórmula 1, donde X es un grupo fácilmente hidrolizable, tal como alcoxi (por ejemplo $-\text{OCH}_3$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$, etc.), polialcoxi (por

35 ejemplo $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, etc.) o halógeno (por ejemplo Cl,

Br, I) y donde R representa un grupo organofuncional unido al silicio por un puente alquilo.



Formula 1.

Los organosilanos recientemente utilizados de la estructura mostrada en la Fórmula 1 y ensayados en esta invención se relacionan en la Tabla 1. Estos componentes se utilizaron de modo independiente o mezclados con aditivos según se indica en la Tabla 2.

Tabla 1: Estructura química de silanos organofuncionales utilizados para la modificación de residuos de PET

Abreviatura	Nombre completo	CAS	R	X	n
MOPTMS	3-metacriloxipropiltrimetoxisilano	2530-85-0		OCH ₃	3
GOPTMS	3-glicidoxipropiltrimetoxisilano	2530-83-3		OCH ₃	3

Tabla 2: Estructura química de derivados de silicio utilizados para modificar residuos de PET

Abreviatura	Nombre completo	CAS	Fórmula
TEOS	ortosilicato de tetraetilo	78-10-4	Si(OCH ₂ CH ₃) ₄
HMDS	hexametildisilazano	999-97-3	NH(Si(CH ₃) ₃) ₂
DPSD	difenilsilanodiol	947-42-2	Si(OH) ₂ (C ₆ H ₅) ₂

El reciclaje del PET post-consumo se llevó a cabo de acuerdo con el esquema estándar de reciclaje mecánico continuo de botellas con un paso adicional de modificación química en presencia de modificador(es) basado(s) en silicio. El término “post-consumo” se define como un material que se ha retornado al proceso – es decir reciclado – después de haber sido utilizado previamente, por ejemplo como botellas de PET. Las botellas de PET en prensadas y compactadas se abren

y clasifican por color y tipo de material. Las fracciones de color y materiales como papel y metal no deseados se separan.

Antes del proceso de clasificación, se pueden desmenuzar y lavar inicialmente las botellas para eliminar las etiquetas. A continuación, se pueden picar finamente las botellas previamente clasificadas en escamas, las cuales flotan separadas de otros plásticos por diferencias de densidad. Las escamas de PET se lavan a continuación en una solución de limpieza, se aclaran, secan y modifican a temperatura elevada en presencia de los modificadores seleccionados. A continuación, las escamas obtenidas se granulan y se analizan sus propiedades. Se determinó la concentración de grupos carboxilo terminales (CEG) por titulación fotométrica según la norma ASTM D 7409-07. Se examinó la viscosidad intrínseca (IV) por medida de la viscosidad en solución diluida, según la norma ASTM D 2857. Se determinó el grado de cristalinidad (X_c), la temperatura de fusión (T_m) y la de cristalización (T_c) por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de acuerdo con las recomendaciones ISO 11357-3:2011.

En esta solicitud, el término revalorización se refiere al proceso de modificación química de los residuos de poliéster empleando silanos organofuncionales y/o mezclas de los mismos para obtener una mejor estabilidad térmica e hidrolítica del producto modificado, en comparación con los no tratados, como resultado de una menor concentración de grupos carboxilo terminales (CEG). En este contexto, el producto revalorizado es aquel que resulta de esta modificación y tiene tales propiedades.

Ejemplos

Modificación de botellas transparentes de PET de grado

Con el fin de obtener valores de referencia (ejemplo comparativo 1 (CE1)) se ensayaron escamas desmenuzadas, lavadas y secas de PET transparente reciclado sin procesamiento posterior (como mejoramiento químico o granulación). A continuación, se extruyó la misma muestra y se granuló para evaluar la influencia de un ciclo de procesamiento térmico adicional sobre las propiedades del PET reprocesado (ejemplo comparativo 2 (CE2)). Se ajustó el perfil de temperatura en 4 secciones de HAAKE PolyLab® equipado con una extrusora de doble husillo CTW100 desde 220°C en la zona de dosificación hasta 255°C en la parte superior de la extrusora. Se peletizaron, a continuación, los cordones refrigerados por aire y se enfriaron lentamente sobre una tabla vibratoria.

Las escamas de PET transparentes del ejemplo CEI se modificaron también químicamente empleando diferentes derivados de silicio y mezclas de los mismos. En el ejemplo comparativo 3 (CE3) se introdujeron escamas transparentes en un pequeño tambor giratorio a una temperatura de 130°C y se trataron durante 1 h con un 1% en peso de TEOS, con respecto al peso del residuo de poliéster. Después de este tiempo, se granularon las escamas de PET y se examinaron las propiedades del CE3 resultante. En el Ejemplo 2 del documento WO2006006064 se describe una modificación similar pero con una cantidad de TEOS ligeramente inferior (de aproximadamente un 0,93% en peso) y un procesamiento de fusión por extrusión directa.

Los compuestos ahora propuestos utilizados para la modificación de escamas de PET transparente son MOPTMS, ensayados en un ejemplo de la invención 1 (IE1), y GOPTMS, usado en un ejemplo de la invención 2 (IE2). Ambos componentes se cargaron en un tambor giratorio a una concentración del 5% en peso con respecto a la masa del PET modificado, se mezclaron con las escamas durante 1 hora a una temperatura de 160°C para una formulación con contenido en MOPTMS y a 80°C para una formulación con contenido en GOPTMS. La diferencia en las temperaturas de modificación se debe a la diferente estabilidad térmica y el rango de temperaturas de volatilización de ambos silanos organofuncionales. Las escamas modificadas de IE1 y IE2 se granularon y examinaron de acuerdo con el procedimiento utilizado para evaluar la eficacia de la modificación.

La última parte de la modificación de las escamas transparentes incluyó el tratamiento del PET con mezclas de TEOS y diferentes derivados de silicio a una carga constante de la mezcla del 5% en peso con respecto al peso de los residuos de poliéster. En el ejemplo comparativo 8 (CE8) se utilizó la mezcla de TEOS y HMDS (en una relación del 40/60% en peso), en el ejemplo de la invención 4 (IE4) se mezcló TEOS con GOPTMS en la misma relación de peso y, por último pero no menos importante, en el ejemplo de la invención 5 (IE5) se llevó a cabo la combinación de TEOS y MOPTMS (también en una relación del 40/60% en peso). La temperatura de tratamiento era en todos los procesos de modificación de 130°C y la reacción se continuó durante 1 h. Después de este tiempo se granularon y ensayaron las muestras.

Modificación de botella de PET verde de grado

La modificación y granulación de una botella de PET verde de grado se llevó a cabo exactamente de la misma forma que todos los ensayos arriba mencionados para la

corriente de escamas transparentes. Las escamas sin modificar (ejemplo comparativo 4, CE4) y las escamas granuladas pero sin tratamiento químico (ejemplo comparativo 5, CE5) se ensayaron como muestras de referencia para evaluar los valores iniciales y la influencia del tratamiento térmico durante la
5 granulación.

La modificación química mostrada en el ejemplo comparativo 6 (CE6) es básicamente una repetición del Ejemplo 2 del documento US20060094793. Se reivindicó que el producto resultante tenía una mejor flexibilidad y estabilidad térmica. El proceso incluía el tratamiento de las escamas verdes con la mezcla de
10 DPSD y HMDS en una relación del 40/60% en peso utilizando un 5% en peso de carga de una mezcla de modificadores, con respecto a la cantidad de escamas verdes, a 130°C, durante 1 h. A continuación se granularon y ensayaron las escamas tratadas. En el ejemplo comparativo 7 (CE7) se utilizó exclusivamente TEOS como único ingrediente modificador en una concentración del 5% en peso
15 con respecto al peso del residuo de poliéster. Las condiciones de modificación y el posterior proceso de granulación eran las mismas que en el CE6 arriba descrito.

Se repitió el mismo procedimiento de modificación en los ejemplos de la invención 6 (IE6) a 9 (IE9); la carga de modificadores se fijó en un 5% en peso con respecto al peso del residuo de poliéster, el tiempo y la temperatura de la modificación se
20 ajustaron a 1 h y 130°C. La única diferencia era la composición de los modificadores utilizados. En el IE6 se utilizó exclusivamente GOPTMS como único ingrediente modificador, mientras que en los ejemplos IE7, IE8 e IE9 se utilizaron mezclas de estos dos componentes (TEOS/GOPTMS) en proporciones del 30/70% en peso, 50/50% en peso y 70/30% en peso respectivamente. Se granularon todas las
25 muestras y el rPET en forma de aglomerado resultante se caracterizó en términos de las propiedades físicas y químicas elegidas.

Resultados y discusión

Las Tablas 3 y 4 muestran la influencia del procesamiento y de la modificación empleando diferentes derivados de silicio o mezclas de los mismos en las
30 características de escamas de PET transparentes (véanse CE1 – CE3 y CE8 e IE1, IE2, IE4 e IE5) y verdes (véanse CE4 – CE7 e IE6-IE9), respectivamente.

Tabla 3: Eficacia de la modificación de PET transparente producido a partir de restos de botellas

Ejemplo	Modificador	CEG [mmol/kg]	IV
CE1	escamas transparentes sin modificador	32,4	0,66
CE2	escamas granuladas sin modificador	37,6	0,65
CE3	TEOS	34,4	0,69
IE1	MOPTMS	35,7	0,68
IE2	GOPTMS	29,8	0,68
CE8	TEOS/HMDS 40/60 en peso	35,8	0,68
IE4	TEOS/GOPTMS 40/60% en peso	30,2	0,70
IE5	TEOS/MOPTMS 40/60% en peso	35,9	0,69

Tabla 4: Eficacia de la modificación y las propiedades elegidas de PET verde obtenido de restos de botellas

Ej.	Modificador	CEG [mmol/kg]	IV	X _c (%)	T _f (°C)	T _c (°C)
CE4	escamas verdes sin modificador	26,7	0,76	26,1	242	186
CE5	escamas granuladas sin modificador	39,8	0,63	27,3	245	193
CE6	DPSD/ HMDS 40/60% en peso	39,5	0,60	27,3	245	196
CE7	TEOS	39,2	0,61	30,2	245	194
IE6	GOPTMS	22,5	0,54	36,2	246	202
IE7	TEOS/GOPTMS 30/70% en peso	26,4	0,57	26,2	247	198
IE8	TEOS/GOPTMS 50/50% en peso	27,5	0,59	28,6	247	197
IE9	TEOS/GOPTMS 70/30% en peso	32,0	0,61	31,2	246	196

Los valores obtenidos para las escamas granuladas sin modificación adicional (CE2 y CE5) muestran el efecto de la degradación del PET causada por el ciclo de procesamiento de fusión adicional. Ambos tipos de escamas muestran una degradación clara por la mayor concentración de CEG y una IV reducido (véase CE1 comparado con CE2 y CE4 comparado con CE5, respectivamente), sin embargo hay una diferencia clara entre las corrientes de residuos transparentes (CE1) y (CE2) y verdes (CE4 y CE5). El material verde reciclado es más sensible al tratamiento térmico y más susceptible a la degradación térmica durante el procesamiento posterior que el correspondiente transparente.

- TEOS, utilizado en el CE3 con una concentración realmente baja según se indica en el Ejemplo 2 del documento WO2006006064, muestra una muy buena eficacia de modificación – la IV aumenta en aproximadamente un 6% frente al valor observado en el granulado sin tratar (véase CE3 comparado con CE2), mientras
- 5 que CEG se reduce en aproximadamente un 8,5%, lo que demuestra la reacción entre los grupos terminales carboxilo del PET y el modificador. Sin embargo, surge la pregunta si se podrían obtener resultados buenos similares con un procesamiento de fusión reactiva en presencia de TEOS según se propone en la patente a la que se hace referencia. Se sabe que la reacción con TEOS conduce a
- 10 la formación de productos secundarios, como agua o alcohol. Ambos tipos de sustancias químicas son bien conocidas como agentes fuertes de despolimerización para polímeros de crecimiento escalonado (por tanto también PET) y se utilizan para el reciclaje químico de poliésteres por alcoholísis o hidrólisis (J. Scheirs y T.E. Long “*Modern Polyesters: Chemistry y Technology of Polyesters and Copolyesters*” John Wiley & Sons (2003), Capítulo 16 *Recycling Polyesters by Chemical Depolymerization*). En el entorno cerrado de extrusión utilizado para el
- 15 tratamiento de silanos del documento WO2006006064, la mayoría de productos secundarios reaccionará con PET, lo que resulta en una calidad inferior. En la zona de desgasificación se elimina cierta cantidad de volátiles, pero este volumen se
- 20 verá limitado por la difusión inferior y superficial (difusión de productos secundarios de reacción desde el interior del polímero fundido hasta la superficie y desde la superficie a la masa de la fase gaseosa, respectivamente), así como la cinética de reacciones de PET con los volátiles. Con un tambor giratorio o un tipo similar de mezclador-reactor existen varios factores que indican la mejor eficacia del proceso
- 25 de modificación si se compara con la extrusión en masa fundida. En primer lugar, el polímero modificado todavía sigue en forma sólida, no fundida, que contiene la fracción cristalina muy compactada, mucho más resistente a un ataque químico que la amorfa presente en la masa fundida. Además, la forma de las escamas refuerza la cinética del proceso de difusión de los productos secundarios debido a que su
- 30 superficie es mucho mayor (mejor difusión superficial) y el espesor de las escamas individuales es mucho menor (recorrido de difusión mas corto y una mejor difusión interior). Y, finalmente, el reactor no está sellado por completo, por lo que los productos secundarios evaporados de la reacción pueden eliminarse desde el entorno de la reacción.
- 35 La mezcla DPSD/HMDS utilizada en el CE6 que es, como se ha mencionado, una repetición del Ejemplo 2 del documento US20060094793, no muestra ninguna

- mejora significativa de las propiedades del PET (CE6 comparado con CE5). El CEG permanece prácticamente sin cambios, mientras que la IV es ligeramente inferior (lo que ocurre en todos los productos modificados de escamas verdes). El uso de DPSD bifuncional en una mezcla con un agente de silanización HMDS que reacciona principalmente con los grupos terminales hidroxilo (HEG) no puede conducir a una mejor resistencia térmica y estabilidad hidrolítica del PET resultante. De hecho, la proporción CEG/HEG en el producto resultante debería ser superior debido a la reducción de la concentración de HEG, la estabilidad hidrolítica del poliéster modificado será, por tanto, incluso peor. La desventaja adicional de esta modificación es la posible formación de amoníaco, resultando en una degradación adicional del PET por amonólisis. Se repitió un experimento similar utilizando una mezcla TEOS/HMDS en el CE8 y, de nuevo, con presencia de HMDS, los resultados eran peores en comparación con el CE3 donde se utilizó solamente TEOS bajo las mismas condiciones de modificación.
- Dos componentes nuevos propuestos para la modificación de residuos de PET pertenecen al grupo de silanos organofuncionales. MOPTMS contiene el grupo funcional metacrilato, que puede formar enlaces carbono-carbono por poliadición, y grupos metoxi hidrolizables, que reaccionan por policondensación hidrolítica para formar cadenas siloxano. Se realizó un ensayo con este componente como modificador individual en IE1 y en forma de mezcla con TEOS en IE5. En ambos casos se demuestra una potencial mejora de la estabilidad hidrolítica inferior a lo esperado – la concentración de CEG era apenas un 5% inferior si se compara con el granulado sin tratar y el potencial de aumento de IV inmediato - hasta un 6% frente a la referencia. El principal obstáculo en el uso eficaz de este producto químico parece ser su elevado punto de ebullición, cerca de 255°C. Esto significa que, a una temperatura de modificación fijada en 160° C, la velocidad de evaporación sigue siendo baja y la cinética de policondensación y las reacciones de poliadición son limitadas. El proceso de modificación química continua después durante la extrusión de las escamas todavía secas, pero este tipo de modificación por fusión tiene todas las desventajas arriba descritas para el procesamiento por fusión con TEOS.

El segundo silano organofuncional, GOPTMS, contiene el grupo epoxi reactivo (funcionalidad glicidoxi) que reacciona por poliadición de apertura del anillo con nucleófilos y, de modo similar a MOPTMS, grupos metoxi hidrolizables que reaccionan por policondensación. Se comprobó que GOPTMS tiene el mejor rendimiento como agente modificador de residuos de PET, con la mayor reducción

de concentración en CEG y el mayor incremento de la IV. En IE2 e IE6 se utilizó GOPTMS como modificador individual de escamas de PET transparentes y verdes respectivamente, pero con diferentes ajustes de la temperatura. En el primer caso la temperatura de modificación era de 80°C y los resultados obtenidos bajo estas condiciones de proceso eran realmente las mejores – la concentración de CEG se redujo en un 20% frente a la del granulado sin tratar (IE2 comparado con CE2) y alcanzó incluso el valor inferior al previsto para las escamas iniciales antes de la granulación (una reducción del 8%) (IE2 comparado con CE1). La segunda modificación basada en las escamas verdes y realizada a 130°C resultó en una reactividad todavía mejor con los CEG, es decir una reducción superior al 40% de grupos COOH en el rPET en comparación con el granulado sin tratar (IE6 comparado con CE5) y casi un 16% frente a las escamas iniciales (IE6 comparado con CE4); sin embargo, las reacciones secundarias de la alcoholólisis provocaron la separación de cadenas y la reducción del peso molecular medio de las cadenas, por lo que se redujo la IV. Este fenómeno es fácil de explicar si se tiene en cuenta que el punto de ebullición de GOPTMS está cerca de 138°C, pero la descomposición térmica, especialmente en presencia de trazas de agua, comienza ya a una temperatura por encima de 75°C. Por tanto, en el caso de las formulaciones que contienen GOPTMS, se requiere un buen equilibrio de la concentración del modificador, del tiempo y de la temperatura de modificación.

Se ensayaron mezclas de TEOS/GOPTMS con la misma temperatura de 130°C pero con diferentes proporciones de componentes (IE4, IE7, IE8, IE9). Se modificaron las escamas de PET transparente descritas en IE4 utilizando una mezcla 40/60% en peso de TEOS/GOPTMS y éstas mostraron de nuevo una buena eficacia de modificación: se redujo la concentración de CEG en un 20% si se compara con el granulado (IE4 comparado con CE2) y un 6% frente a las escamas iniciales (IE4 comparado con CE1) y se incremento la IV hasta el nivel más alto, de 0,70. Se modificaron las escamas de PET verde utilizando tres concentraciones variables de TEOS/GOPTMS (IE7, IE8, IE9), comenzando con una proporción del 30/70% en peso en IE7, después un 50/50% en peso en IE8 y finalmente un 70/30% en peso para IE9. Los resultados demuestran una clara tendencia a una reducción proporcional de la concentración de CEG con cargas superiores de GOPTMS (20%, 31% y 33% de reducción para IE9, IE8 e IE7 respectivamente comparado con CE5) y al mismo tiempo resultaron valores peores para la IV (10%, 6% y 3% respectivamente) (IE9, IE8 e IE7 comparados con CE5, respectivamente).

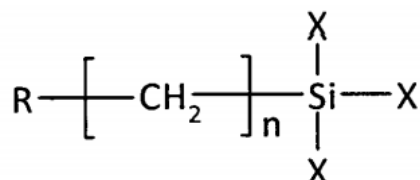
Además de los cambios de IV y CEG, también se evaluaron las propiedades térmicas de los granulados resultantes. En la Tabla 4 se muestran los resultados (véase T_f y T_c). Los puentes de silicio integrados en la molécula de PET juegan el rol de especies nucleantes, ya que proporcionan un mayor grado de cristalinidad, un punto de fusión superior de la fase cristalina del PET y una temperatura de cristalización superior. Los granulados modificados con TEOS y DPSD/HMDS mostrados en CE7 y CE6, respectivamente, tienen propiedades muy similares a las de la muestra CE5 sin tratar. Los mejores valores se anotaron para GOPTMS y sus mezclas y, de entre éstos, el promedio de IV. CEG y el comportamiento de la cristalinidad se obtiene para los rPET del IE9 e IE8.

Así, el proceso para la mejora de los residuos de poliéster, particularmente PET, conduce a una mejor estabilidad térmica e hidrolítica del producto modificado, es decir reciclado. El producto final revalorizado tiene una estructura semicristalina que contiene más del 20% de fase cristalina, lo que permite su precalentamiento y/o secado antes de seguir con el procesamiento posterior sin adherencia ni aglomeración de las partículas de poliéster. Por otro lado, preferentemente la concentración de CEG del producto revalorizado es como mínimo un 4% inferior a la del producto sin modificar, es decir del residuo de poliéster no revalorizado. Dependiendo de la composición del modificador o de la mezcla de modificadores utilizados para la revalorización, así como la concentración inicial de CEG de los residuos de poliéster sin modificar, el resultado final de CEG de la modificación química propuesta en esta invención aumenta según el siguiente orden:

- Para botellas transparente de PET de grado
CE2 (referencia) > IE5 (4,5% reducción de CEG) > CE8 (4,8% reducción de CEG) > IE1 (5,1% reducción de CEG) > IE4 (19,7% de reducción de CEG) > IE2 (20,7% reducción de CEG);
- Para botellas verdes de PET de grado
CE5 (referencia) > IE9 (19,6% reducción de CEG) > IE8 (30,9% reducción de CEG) > IE7 (33,7% reducción de CEG) > IE6 (43,5% reducción de CEG).

Reivindicaciones

1. Proceso para revalorizar residuo de tereftalato de polietileno donde los residuos de tereftalato de polietileno se mezclan con uno o más modificadores basados en silicio y donde los modificadores basados en silicio son silanos organofuncionales de fórmula



donde X es un grupo fácilmente hidrolizable seleccionado entre alcoxi, polialcoxi o halógeno y R representa un grupo organofuncional unido a silicio por un puente alquilo, y sus mezclas con derivados de silicio seleccionados del grupo de siloxanos, silazanos, silicatos o silanos, tanto lineales como ramificados, incluyendo sus formas monoméricas, oligoméricas, poliméricas o copoliméricas, en una forma mono- y multifuncional, así como macrómeros de los mismos, en una concentración total del 0,01-10% en peso con respecto al peso de los residuos de tereftalato de polietileno y donde el proceso comprende los siguientes pasos:

- reciclaje mecánico de la corriente de residuos de tereftalato de polietileno, incluyendo operaciones estándar de triturado, clasificado, lavado, aclarado y secado para obtener escamas,
- revalorización química de las escamas en un reactor mezclando las escamas de poliéster en presencia de dicho/s modificador/es basado/s en silicio a una temperatura alta inferior a 200°C y con un tiempo de permanencia de una hora o menos,
- extrusión seguida por granulación para producir el producto cristalino final,

donde el paso de revalorización química de las escamas resulta en una mejor estabilidad térmica e hidrolítica del producto modificado en comparación con su contrapartida sin tratamiento como resultado de una concentración reducida de grupos carboxilo terminales (CEG).

2. Proceso según la reivindicación 1, donde los silanos organofuncionales se seleccionan del grupo de silanos terminados en vinilo o divinilo, silanos terminados en alilo, silanos terminados en 3-aminopropilo ó bis(2-hidroxietil)-3-aminopropilo como derivados de amina, silanos terminados en 2-(3,4-

epoxiciclohexil)etilo y 3-glicidoxipropilo como derivados epoxi, silanos terminados en isocianatopropilo como derivados de isocianato, silanos terminados en 3-metacriloxipropilo como derivados de metacrilato y silanos terminados en 2-(difenilfosfino)etilo como derivados de fosfina.

- 5 **3.** Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la concentración total de modificador/modificadores basado/s en silicio es del 0,1 al 5% en peso con respecto al peso de los residuos de tereftalato de polietileno.
- 4.** Proceso según la reivindicación 3, donde la temperatura es inferior a 150°C.