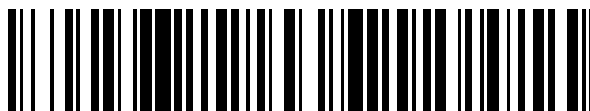


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 736**

51 Int. Cl.:

C08J 11/16 (2006.01)

C08J 11/24 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2016 PCT/US2016/062682**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2017 WO17087752**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2016 E 16806406 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 3377569**

54 Título: **Reciclaje químico de tereftalato de polietileno por irradiación de microondas**

30 Prioridad:

20.11.2015 US 201562258116 P

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

23.03.2020

73 Titular/es:

**THE UNIVERSITY OF NORTH CAROLINA AT
CHAPEL HILL (100.0%)
109 Church Street
Chapel Hill, North Carolina 27516, US**

72 Inventor/es:

PARROTT, MATTHEW

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 749 736 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

Reciclaje químico de tereftalato de polietileno por irradiación de microondas

Declaración sobre la investigación o desarrollo federalmente patrocinado

5 Esta invención se realizó con el apoyo del gobierno bajo la Subvención No. TR001111 otorgada por los Institutos Nacionales de Salud. El gobierno tiene ciertos derechos en la invención.

Antecedentes de la invención

10 El tereftalato de polietileno (PET, PETE o símbolo de reciclaje "1") es uno de los plásticos de consumo más utilizados. Los productos cotidianos hechos de PET incluyen: botellas de agua, botellas de refrescos, envases de alimentos, ropa, alfombras y rellenos para muebles. Solo los Estados Unidos consume más de dos millones de toneladas de plástico PET anualmente, y la demanda aumenta cada año. Esta demanda ejerce una presión creciente sobre los vertederos locales y una carga cada vez mayor para el medio ambiente, ya que el PET se produce a partir de productos petroquímicos.

15 Para abordar la creciente demanda de PET mientras se reduce el impacto ambiental de la producción de PET, se han empleado esfuerzos para reciclar el PET. Aunque las técnicas de reciclaje de PET más comunes son los métodos mecánicos y en la planta, el reciclaje químico se considera la única opción sostenible para el reciclaje de PET.

20 El reciclaje químico es el acto de descomponer el polímero en sus materiales de partida originales o sus intermedios reactivos. Descomponer el PET en moléculas pequeñas permite a los recicladores la capacidad de eliminar contaminantes (colorantes, adhesivos, tapas de botellas) utilizando prácticas de la química industrial (precipitación, decantación, solvatación, etc.). Al descomponer el PET en monómeros y oligómeros que se purifican fácilmente, el polímero terminado es adecuado para el contacto con alimentos sin ningún tratamiento adicional.

25 La glucólisis del PET es uno de los procesos de reciclaje químico más estudiados. La despolimerización de PET por glucólisis implica calentar PET y etilenglicol en presencia de un catalizador. Esto da como resultado la degradación del PET a un monómero bis(2-hidroxietil)tereftalato reactivo (BHET) que luego se puede purificar y volver a polimerizar para formar un PET virgen nuevo.

30 Debido a que el reciclaje químico de PET a través de la glucólisis requiere catalizadores exóticos y cantidades significativas de energía (calor), la investigación actual se ha centrado en descubrir nuevos catalizadores, optimizar las condiciones de reacción e implementar nuevos procesos para lograr una degradación más eficiente del PET. Un área de particular interés es la utilización de la radiación de microondas para degradar el PET. El calentamiento por microondas conduce a tiempos de reacción extremadamente cortos con una conversión de energía a calor mucho mayor en comparación con los medios de calentamiento convencionales. Sin embargo, incluso con el uso de irradiación de microondas, el reciclaje de PET a través de la glucólisis sigue siendo un coste prohibitivo debido a los requisitos de energía.

35 El documento WO 2009/010435 se relaciona con un método para la despolimerización química de residuos de tereftalato de polietileno (PET) mediante la fusión de la mezcla de residuos de PET y un activador de absorción de microondas al exponerse a la radiación de microondas y someterlo a solvolisis en presencia de catalizador y bajo radiación de microondas continua y presión atmosférica que producen ácido tereftálico, sales o ésteres de los mismos y etilenglicol. La glucólisis se lleva a cabo en presencia de etilenglicol. Los activadores se definen como carburo de silicio, carburo de tungsteno, ferrita, magnetita, carbono activo o líquidos polares.

40 Resumen de la invención

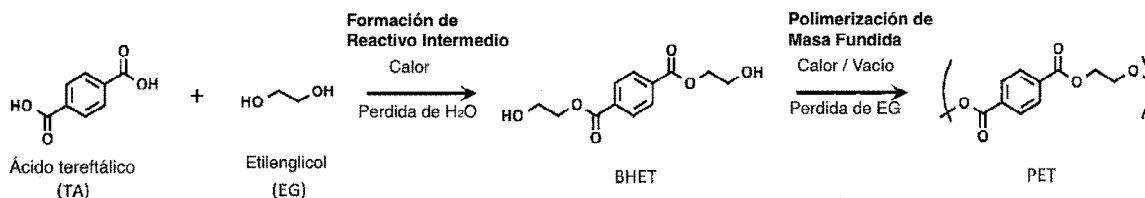
45 La invención divulgada aquí se dirige a un método de reciclar químicamente tereftalato de polietileno (PET) usando irradiación de microondas y un sistema catalítico mixto que comprende un catalizador y un absorbente de microondas. Al utilizar un sistema catalítico mixto que cuenta con un absorbente de microondas, la despolimerización glicolítica de PET a través de la irradiación de microondas se puede optimizar para proporcionar un proceso que sea significativamente más eficiente energéticamente que las técnicas actuales de reciclaje químico.

50 En una realización particular que ejemplifica los principios de la invención, un método de degradar químicamente PET a su intermedio reactivo, bis(2-hidroxietil)tereftalato (BHET), se lleva a cabo mediante: (a) combinando PET con etilenglicol y un sistema catalítico que comprende un catalizador y un absorbente de microondas para producir una mezcla de reacción heterogénea; y luego (b) calentando la mezcla de reacción por irradiación de microondas a una temperatura suficiente para producir un producto de reacción que comprende BHET. Los monómeros BHET resultantes y los oligómeros BHET se pueden purificar y volver a polimerizar para formar PET virgen nuevo.

El resumen anterior no pretende describir cada realización ilustrada o cada implementación posible. Estas y otras características, aspectos y ventajas de la presente invención se entenderán mejor con respecto a la siguiente descripción, las reivindicaciones adjuntas y los dibujos adjuntos.

Descripción detallada

Aquí se divulga un método mejorado de despolimerización glicolítica de tereftalato de polietileno (PET) mediante irradiación de microondas. El PET es una resina semicristalina formada por la polimerización por condensación de ácido tereftálico (TA) y etilenglicol (EG). La polimerización requiere dos pasos: 1) formación de intermedios reactivos, típicamente monómeros BHET y/u oligómeros de PET, y 2) polimerización por fusión de los intermedios reactivos:



El agua se elimina durante el primer paso, y el exceso de etilenglicol se elimina durante el segundo paso. La presencia de agua y etilenglicol dificulta significativamente la claridad, la resistencia, el peso molecular y la viscosidad intrínseca. La viscosidad intrínseca es la característica más vital, y las viscosidades intrínsecas de PET pueden variar de 0.4 decilitros por gramo (dl/g) a 1.0 dl/g. Las diferentes viscosidades intrínsecas conducen a diferentes grados de PET para numerosos productos que incluyen: fibra, textiles, películas y productos alimenticios. El PET de grado alimenticio (botellas de agua, botellas de refrescos y envases) tiene una viscosidad intrínseca entre 0.70 – 0.85 dl/g. Esto equivale a un polímero con un peso molecular promedio entre 18,000 - 30,000 g/mol que contiene entre 100-150 unidades repetidas.

El reciclaje químico a través de la glucólisis implica calentar PET y etilenglicol en la presencia de un catalizador. Esto da como resultado la degradación del PET a monómero bis(2-hidroxietil)tereftalato ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$) (BHET) y/o oligómeros de PET:



Debido a que el monómero BHET es el intermediario reactivo creado durante el paso inicial de la síntesis de PET virgen, el paso inicial en la síntesis de PET puede evitarse al formar un nuevo PET a partir de PET despolimerizado glucolítico. Además, BHET se puede agregar directamente a la infraestructura de fabricación existente al sintetizar PET nuevo, permitiendo así el uso de nuevas materias primas petroquímicas y materias primas de PET recicladas.

En una realización que ejemplifica los principios de la invención, el reciclaje químico del PET se lleva a cabo mediante la despolimerización glucolítica del PET mediante irradiación de microondas. El proceso de formación de BHET a partir de PET comprende la combinación de PET, etilenglicol y un sistema catalítico para formar una mezcla de reacción, con el sistema catalítico que comprende tanto un catalizador como un absorbente de microondas. La mezcla de reacción se calienta luego por irradiación de microondas para degradar el PET a sus intermedios reactivos, formando un producto de reacción que comprende monómeros BHET. En ciertas realizaciones, la mezcla de reacción se puede calentar por microondas irradiando la mezcla de reacción a una temperatura mayor que el punto de ebullición del etilenglicol. En otras realizaciones, la mezcla de reacción se puede calentar a una temperatura de al menos el punto de fusión del PET. El calentamiento puede llevarse a cabo a presión atmosférica, u opcionalmente a una presión elevada, por ejemplo, 0 o 1 a 30 bar, o más. La reacción puede llevarse a cabo abierta a la atmósfera, o puede estar en un recipiente cerrado, opcionalmente bajo una capa o atmósfera inerte (por ejemplo, nitrógeno, argón, etc.)

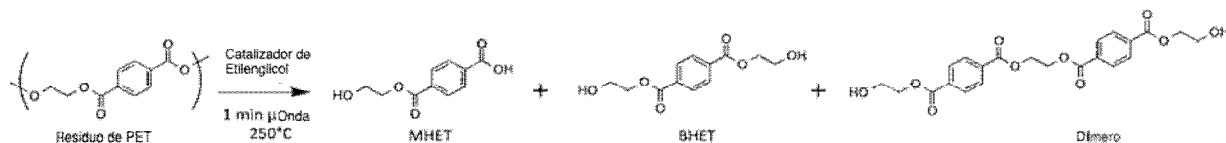
De acuerdo con una realización adicional que ejemplifica los principios de la invención, y una vez que el PET se ha degradado a sus intermedios reactivos, el BHET puede precipitarse y separarse del producto de reacción para producir BHET sólido y un producto de reacción agotado. El producto de reacción agotado comprenderá etilenglicol y BHET residual que no se precipitó, junto con cualquier catalizador residual y/o absorbente de microondas. En una realización, el proceso de precipitar el BHET del producto de reacción se puede llevar a cabo enfriando el etilenglicol a una temperatura inferior a 60°C. En algunas realizaciones, el agua puede mezclarse opcionalmente en la reacción para facilitar la precipitación. En una realización, el proceso de separación del BHET del producto de reacción se puede llevar a cabo mediante sedimentación, centrifugación, filtración o una combinación de los mismos. En

realizaciones adicionales, el paso de precipitación puede llevarse a cabo en etapas. En una primera etapa, el etilenglicol se puede enfriar a una primera temperatura (por ejemplo, 50°C) para que se precipite una primera porción del BHET. Luego, en una segunda etapa, el etilenglicol se puede enfriar a una segunda temperatura menor que la primera temperatura (por ejemplo, por debajo de 10°C) para hacer que una segunda porción del BHET se precipite. Cuando la precipitación se lleva a cabo en múltiples etapas, la etapa de separación puede llevarse a cabo solo una vez después de la última etapa de precipitación, o puede llevarse a cabo en varias etapas, después de cada etapa de precipitación. Los monómeros BHET resultantes (y los oligómeros de PET, en ciertas realizaciones) se pueden purificar y volver a polimerizar para formar PET virgen nuevo.

De acuerdo con una realización adicional que ejemplifica los principios de la invención, el producto de reacción agotado puede reciclarse destilando primero al menos una porción del producto de reacción agotado para producir un producto de etilenglicol reciclado. El producto de reacción agotado y/o el producto de etilenglicol reciclado pueden usarse como componentes de una nueva mezcla de reacción, con la nueva mezcla de reacción. Por ejemplo, la nueva mezcla de reacción puede comprender el producto de reacción agotado, el producto de etilenglicol reciclado y el sistema catalítico descrito aquí (por ejemplo, un catalizador y un absorbente de microondas). Opcionalmente, o según sea necesario, la mezcla de reacción se puede suplementar con PET nuevo, etilenglicol nuevo y componentes del sistema catalítico nuevos según sea necesario. La nueva mezcla de reacción se puede calentar luego por irradiación de microondas con el fin de degradar el PET dentro del producto de reacción agotado a sus intermedios reactivos, formando un producto de reacción BHET.

El producto de reacción es preferiblemente un producto homogéneo, donde el BHET se disuelve en el etilenglicol. Se apreciará que puede quedar algo de PET en exceso en el producto de reacción en forma sólida después de completar el proceso de despolimerización, dependiendo de las condiciones de reacción específicas y la cantidad de PET por litro de etilenglicol añadido. El PET remanente puede incluirse en un lote posterior del proceso de despolimerización, o puede descartarse.

La despolimerización glucolítica de PET típicamente da como resultado la creación de tres subproductos: mono(2-hidroxietil)tereftalato (MHET), bis(2-hidroxietil)tereftalato (BHET) y dímero BHET:



MHET es menos reactivo que BHET debido a la presencia de un grupo pendiente de ácido carboxílico, que requiere la formación de intermedios reactivos antes de que la reacción de polimerización en estado fundido pueda iniciarse para crear nuevo PET virgen. Por lo tanto, para maximizar la eficiencia general del reciclaje de PET, es deseable reducir el rendimiento de MHET y maximizar el rendimiento de BHET en el subproducto despolimerizado colectivo.

En ciertas realizaciones, se selecciona un catalizador que es capaz de producir más del 80% en peso de BHET (en forma monomérica u oligomérica; por ejemplo, forma dimérica, trimérica, tetramérica, pentamérica u oligomérica superior) y menor que 20% en peso de MHET. Sin embargo, preferiblemente, se selecciona un catalizador que sea capaz de producir más del 90% en peso de BHET y menos del 10% en peso de MHET, y lo más preferiblemente, más del 95% en peso de BHET y menos del 1% a 5% en peso de MHET. En algunas realizaciones, entre el 60% y el 98% en peso del PET se convierte en BHET en forma monomérica en el producto de reacción, con no más del 5% y el 20% en peso del PET convirtiéndose en BHET en una forma oligomérica más grande que la forma trimérica, tetramérica o pentamérica en el producto de reacción. En realizaciones preferidas, se usan sales de zinc como catalizador. Lo más preferiblemente, se usa acetato de zinc como catalizador. En otras realizaciones, el catalizador se puede seleccionar del grupo que consiste en: carbonato de sodio; bicarbonato de sodio; acetato de sodio; acetato de manganeso; acetato de magnesio; acetato de zinc; cloruro de zinc; 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD); 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU); 4-dimetilaminopiridina (DMAP) y combinaciones de los mismos.

Incluso con el uso de irradiación de microondas, el reciclaje de PET a través de la glucólisis históricamente ha sido un coste prohibitivo debido a los requisitos de energía para efectuar la reacción de despolimerización. Por lo tanto, cuando se intenta maximizar la eficiencia general del reciclaje de PET, la cantidad de energía que requiere un catalizador particular para efectuar la despolimerización glucolítica del PET también es un factor importante en la selección del catalizador. Paradójicamente, se determinó que los catalizadores más efectivos para maximizar el rendimiento de BHET, tal como el acetato de zinc, requieren la mayor cantidad de energía.

Para reducir el consumo de energía mientras se mantiene la velocidad y la eficiencia de la reacción de despolimerización, se descubrió que un sistema catalítico mixto que comprende tanto un catalizador como un absorbente de microondas podría utilizarse para proporcionar un proceso que sea significativamente más eficiente en energía que las técnicas de reciclaje químicas actuales. Preferiblemente, se selecciona un absorbente de microondas que sea capaz de absorber eficientemente la irradiación de microondas mientras es inerte durante la reacción de degradación de PET. En realizaciones preferidas, se usan sales de sodio como absorbente de

microondas. Lo más preferiblemente, se usa cloruro de sodio como el absorbente de microondas. En otras realizaciones, el absorbente de microondas se puede seleccionar del grupo que consiste en: sales de sodio, sales de litio, sales de potasio, sales de calcio, sales de magnesio, o una combinación de los mismos (por ejemplo, cloruro de sodio, bromuro de sodio, yoduro de sodio, fluoruro de sodio, cloruro de litio, cloruro de potasio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio o una combinación de los mismos).

En una realización preferida de la presente invención, el catalizador se incluye en la mezcla de reacción en una cantidad de 0,01, 0,02, 0,1 o 0,2 gramos por litro de etilenglicol hasta 5, 10, 50 o 100 gramos por litro de etilenglicol; el absorbente de microondas se incluye en la mezcla de reacción en una cantidad de 0,02, 0,04, 0,2 o 0,4 gramos por litro de etilenglicol hasta 40, 100 o 400 gramos por litro de etilenglicol; y el PET se incluye en la mezcla de reacción en una cantidad adecuada, tal como 10, 50 o 100 gramos por litro de etilenglicol, hasta 250, 300 o 350 gramos por litro de etilenglicol.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos, que incluyen los experimentos realizados y los resultados obtenidos, se proporcionan solo con fines ilustrativos y no deben interpretarse como limitantes de la presente invención.

Todos los productos químicos para los siguientes ejemplos se compraron de Sigma-Aldrich o Fisher Scientific y se usaron sin ninguna purificación, a menos que se indique lo contrario. El tereftalato de polietileno posconsumo (pcPET) se obtuvo de botellas de agua usadas. Las botellas de PET se trituraron en escamas de 3 mm x 5 mm utilizando una trituradora de papel de oficina. La escama de PET se lavó con agua corriente y se secó en un horno mantenido a 120°C durante un mínimo de 4 horas. Todas las reacciones se llevaron a cabo en un Biotage Initiator Classic con un magnetrón de 400 vatios. La Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento (HPLC) se ejecutó en un sistema HPLC Agilent serie 1200. La fase móvil consistió en mezclas de H₂O con 0.1% de TFA (solvente A) y acetonitrilo con 0.1% de TFA (solvente B). El protocolo de elución consistió en un gradiente que comenzaba a 95:5 (A a B) y terminaba a 0:100 (A a B) durante 20 minutos. El analito se eluyó a una rata de flujo de 1 ml/min y se controló a una longitud de onda de 250 nm. El consumo de electricidad se controló utilizando un monitor de uso de electricidad "Kill-A-Watt" P3-International o ThinkTank Energy Products "watts up?". Los espectros de RMN se recolectaron en un espectrómetro Varian de 400 MHz. Los espectros de RMN H se registraron a 400 MHz y los espectros de RMN C se registraron a 100 MHz.

Ejemplo 1

El ejemplo 1 demuestra el efecto de la selección del catalizador y la concentración del catalizador sobre la eficiencia de la reacción de la despolimerización glucolítica de PET a BHET. Desde el punto de vista de la reacción, la despolimerización glucolítica de PET es más eficiente cuando se maximiza el rendimiento de BHET y se minimiza el rendimiento de MHET. Los siguientes catalizadores se analizaron por su eficiencia para despolimerizar PET en BHET: imidazol, trietilamina (TEA), piridina, óxido de antimonio, acetato de cobre, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, acetato de sodio, acetato de manganeso, 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), acetato de magnesio, 4-dimetilaminopiridina (DMAP), cloruro de zinc y acetato de zinc. Como se muestra a continuación, se descubrió que el rendimiento de BHET de la despolimerización glucolítica de PET depende del catalizador particular que se utiliza, la concentración del catalizador y la duración de la irradiación de microondas.

Para esta investigación, se suspendieron escamas de pcPET (0.500 g, 2.60 mmol de unidad de repetición) y un catalizador (50 mg) en etilenglicol (5 ml) para formar una mezcla heterogénea dentro de un vial de microondas de 5 ml equipado con una barra de agitación magnética. Cada mezcla de reacción se insertó en el reactor de microondas y se calentó a 250°C y se mantuvo a 250°C durante 1 minuto. El reactor de microondas se ajustó a alta absorción a menos que se indique lo contrario. Al finalizar, se determinó una reacción de degradación exitosa mediante: 1) una solución transparente e incolora y/o 2) análisis cuantitativo por HPLC de los productos de reacción. Todas las reacciones se completaron por triplicado para determinar rendimientos precisos de BHET, MHET y dímero BHET. El PET y el etilenglicol se utilizaron en una relación peso a volumen de 1:10 (PET:EG), con un tiempo de reacción de 1 minuto y una temperatura de reacción de 250°C.

Los catalizadores que degradaron con éxito el PET en 1 minuto bajo irradiación de microondas se informan en la Tabla 1:

Tabla 1				
Catalizador	% de Catalizador (p/p de PET)	% de Rendimiento de BHET	% de Rendimiento de MHET	% de Rendimiento de Dímero

Carbonato de sodio	10%	66.68 ± 2.38%	28.84 ± 2.25%	2.28 ± 0.02%
Bicarbonato de sodio	10%	76.73 ± 3.52%	19.47 ± 3.37%	2.61 ± 0.10%
Acetato de sodio	10%	80.63 ± 1.86%	15.70 ± 1.79%	2.56 ± 0.05%
Acetato de manganeso	10%	84.89 ± 1.18%	10.93 ± 1.21%	2.85 ± 0.03%
TBD-super base	10%	85.05 ± 0.82%	11.86 ± 0.82%	2.38 ± 0.05%
DBU-super base	10%	86.93 ± 1.05%	10.32 ± 0.62%	1.94 ± 0.12%
Acetato de magnesio	10%	91.11 ± 0.41%	5.10 ± 0.33%	2.91 ± 0.03%
DMAP-base orgánica	10%	94.10 ± 0.97%	1.75 ± 0.17%	4.61 ± 0.85%
Cloruro de zinc	10%	95.13 ± 0.09%	0.60 ± 0.04%	3.52 ± 0.09%
Acetato de zinc	10%	95.59 ± 0.06%	0.97 ± 0.09%	3.45 ± 0.09%

Se demostró que las sales de zinc son los catalizadores más efectivos para la despolimerización glucolítica de PET a BHET mediante irradiación de microondas, con cloruro de zinc y acetato de zinc que proporcionan el subproducto BHET en exceso del 95%. Además, se demostró que la cantidad total de material de partida reactivo adecuado para (re)polimerización de masa fundida, es decir, la concentración combinada de BHET y el dímero BHET, era superior al 99%.

A continuación, se investigó la concentración de catalizador para determinar la cantidad mínima de catalizador necesaria para instigar la reacción de despolimerización. Se usaron las siguientes condiciones de reacción estándar: 0.5 g de PET postconsumo, 5 ml de etilenglicol, reacción de microondas de 1 minuto (alta absorción) a 250°C y cantidades variables de acetato de zinc. Específicamente, se utilizó dihidrato de acetato de zinc a las siguientes concentraciones: 50 mg, 10 mg, 5 mg, 4 mg, 3 mg, 2 mg, 1 mg y 0.5 mg. El PET y el etilenglicol se utilizaron en una relación peso a volumen de 1:10 (PET:EG). Cada concentración catalítica se realizó por triplicado y cada reacción se analizó por HPLC. Los resultados se presentan en la Tabla 2:

Tabla 2					
Tiempo de Rxn (min)	Catalizador	% de Catalizador (p/p de PET)	% de Rendimiento de BHET	% de Rendimiento de MHET	% de Rendimiento de Dímero
1	Acetato de zinc	10%	95.59 ± 0.06%	0.97 ± 0.09%	3.45 ± 0.09%
1	Acetato de zinc	2%	95.04 ± 0.06%	0.93 ± 0.01%	3.45 ± 0.06%
1	Acetato de zinc	1%	95.10 ± 0.23%	0.65 ± 0.03%	3.61 ± 0.08%
1	Acetato de zinc	0.8%	95.44 ± 0.20%	0.55 ± 0.05%	3.51 ± 0.11%
1	Acetato de zinc	0.6%	95.49 ± 0.29%	0.54 ± 0.05%	3.49 ± 0.17%

1	Acetato de zinc	0.4%	95.32 ± 0.07%	0.48 ± 0.01%	3.51 ± 0.03%
1	Acetato de zinc	0.2%	86.73 ± 0.49%	0.65 ± 0.04%	9.56 ± 0.34%
1	Acetato de zinc	0.1%	49.16 ± 2.57%	1.09 ± 0.04%	28.21 ± 0.55%
2	Acetato de zinc	0.2%	94.96 ± 0.91%	0.44 ± 0.02%	3.64 ± 0.06%
5	Acetato de zinc	0.1%	94.29 ± 0.39%	0.57 ± 0.04%	4.03 ± 0.14%

Como se muestra en la Tabla 2, el acetato de zinc podría reducirse del 10 por ciento en peso (% en peso, p/p de PET) hasta el 0.4% en peso (2 mg) sin ninguna disminución significativa en el rendimiento de BHET. Esta fue una reducción de 25 veces en la cantidad de catalizador que se utiliza sin un efecto sobre el rendimiento de BHET. Además, se demostró que el acetato de zinc podía reducirse al 0.2% en peso (50 veces) e incluso al 0.1% en peso (100 veces) siempre que el tiempo de reacción aumentara a 2 minutos y 5 minutos, respectivamente.

Ejemplo 2

El Ejemplo 2 demuestra el efecto de la concentración de etilenglicol sobre la eficiencia de reacción de la despolimerización glucolítica de PET a BHET. Se usaron condiciones de reacción genéricas para identificar la cantidad mínima de solvente requerida para la despolimerización rápida y eficiente de pcPET. Se utilizaron las siguientes condiciones de reacción estándar: 0.4% en peso de catalizador (es decir, 2 mg de catalizador por 0.5 g de PET o 4 mg de catalizador por 1 g de PET), 5 ml de etilenglicol, reacción de microondas de 1 minuto (alta absorción) a 250°C y cantidades variables de PET postconsumo. Específicamente, se investigaron las siguientes relaciones de etilenglicol (volumen) a PET (peso): 20:1 (5 mL de EG: 250 mg de PET), 10:1 (5 mL de EG: 500 mg de PET), 8:1 (5 mL de EG: 625 mg de PET), 6:1 (5 mL de EG: 833 mg de PET), 5:1 (5 mL de EG: 1 g de PET), 4:1 (5 mL de EG: 1.25 g de PET). Cada relación se realizó por triplicado y cada reacción se analizó por HPLC. El efecto de la concentración de etilenglicol sobre el rendimiento de BHET, MHET y dímero BHET se informa en la Tabla 3:

Etilenglicol: PET (p/p)	% de Rendimiento de BHET	% de Rendimiento de MHET	% de Rendimiento de Dímero
20:1	95.26 ± 0.60%	0.70 ± 0.07%	3.28 ± 1.06%
10:1	95.32 ± 0.07%	0.48 ± 0.01%	3.51 ± 0.03%
8:1	94.25 ± 0.05%	0.42 ± 0.01%	4.59 ± 0.02%
6:1	92.68 ± 0.12%	0.47 ± 0.03%	6.01 ± 0.05%
5:1	91.89 ± 0.06%	0.44 ± 0.01%	6.75 ± 0.03%
4:1	89.87 ± 0.15%	0.45 ± 0.02%	8.51 ± 0.13%

Estos resultados demuestran que la relación solvente a PET podría reducirse a 4:1 (p:p) sin ningún aumento significativo en la producción de MHET.

Ejemplo 3

El Ejemplo 3 demuestra el efecto de la selección del catalizador tanto en la eficiencia de reacción como en el consumo de energía general durante la despolimerización glucolítica de PET. Se investigó la potencia, el tiempo y las vatios-hora de la reacción de despolimerización glicolítica utilizando los siguientes catalizadores: imidazol, trietilamina (TEA), piridina, óxido de antimonio, acetato de cobre, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, acetato

de sodio, acetato de manganeso, 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), acetato de magnesio, 4-dimetilaminopiridina (DMAP), cloruro de zinc y acetato de zinc. El uso de electricidad se controló usando un monitor de electricidad P3-International "Kill-A-Watt". Las condiciones de reacción incluyeron una relación 1:10 de PET a EG (0.5 g de pcPET, 5 ml de etilenglicol), 10% p/p de cada catalizador (50 mg de cada catalizador), con el tiempo de reacción establecido en una (1) reacción de microondas por minuto (alta absorción) a 250°C. Los resultados del estudio comparativo se presentan en la Tabla 4 a continuación:

Tabla 4				
Catalizador	% de Rendimiento de BHET	% de Rendimiento de MHET	% de Rendimiento de Dímero	Potencia (vatios*hora)
Carbonato de sodio	66.68 ± 2.38%	28.84 ± 2.25%	2.28 ± 0.02%	10.09 ± 0.63%
Bicarbonato de sodio	76.73 ± 3.32%	19.47 ± 3.37%	2.61 ± 0.10%	12.85 ± 0.18%
Acetato de sodio	80.83 ± 1.86%	15.70 ± 1.79%	2.56 ± 0.05%	14.38 ± 1.46%
TBD-super base	85.05 ± 0.82%	11.86 ± 0.82%	2.38 ± 0.05%	15.66 ± 1.04%
DBU-super base	86.93 ± 1.05%	10.32 ± 0.62%	1.94 ± 0.12%	21.36 ± 0.03%
Cloruro de zinc	95.13 ± 0.09%	0.60 ± 0.04%	3.52 ± 0.09%	34.90 ± 1.16%
Acetato de magnesio	91.11 ± 0.41%	5.10 ± 0.33%	2.91 ± 0.03%	40.40 ± 1.25%
Acetato de manganeso	84.89 ± 1.18%	10.93 ± 1.21%	2.85 ± 0.03%	43.33 ± 1.43%
DMAP-base orgánica	94.10 ± 0.09%	1.75 ± 0.17%	4.61 ± 0.85%	44.40 ± 3.91%
Acetato de zinc	95.59 ± 0.06%	0.97 ± 0.09%	3.45 ± 0.09%	56.40 ± 2.03%

Como se muestra en la Tabla 4, el acetato de zinc proporcionó la mayor eficiencia de reacción (es decir, la más eficiente para acelerar la despolimerización glicolítica de PET a BHET), pero fue la menos eficiente energéticamente. Por el contrario, los catalizadores más eficientes energéticamente fueron sales de sodio, pero exhibieron una eficiencia de reacción marginal.

Ejemplo 4

El Ejemplo 4 demuestra el efecto beneficioso de usar un sistema catalítico que comprende un absorbente de microondas sobre el consumo de energía global de la despolimerización glucolítica de PET. En el Ejemplo 3, se demostró que las sales de sodio son los catalizadores más eficientes energéticamente. Sin embargo, el carbonato de sodio, el bicarbonato de sodio y el acetato de sodio funcionan para degradar el PET y generar un alto porcentaje de MHET durante el proceso de despolimerización glucolítica. Por lo tanto, se asumió que el cloruro de sodio -una sal de sodio inerte- era un absorbente de microondas ideal porque es inerte durante la reacción de degradación, pero podría absorber eficientemente la irradiación de microondas.

Para esta investigación, se suspendieron escamas de pcPET (0.500 g, 2.60 mmol de unidad de repetición), catalizador de dihidrato de acetato de zinc (5 mg, 0.023 mmol) y un absorbente de microondas (25 mg) en etilenglicol (5 ml) para formar una mezcla heterogénea dentro de un vial de microondas de 5 ml equipado con una barra de agitación magnética. La mezcla de reacción se insertó en el reactor de microondas y se calentó a 250°C y se mantuvo a 250°C durante 2 minutos. El reactor de microondas se ajustó a alta absorción. Al finalizar, se determinó una reacción de degradación exitosa mediante: 1) una solución transparente e incolora y/o 2) análisis cuantitativo por HPLC del producto de reacción. Todas las reacciones se completaron por triplicado para determinar rendimientos precisos de BHET, MHET y dímero BHET. Para todas las reacciones, se controló el consumo de potencia utilizando un monitor de electricidad P3-International "Kill-A-Watt". Los resultados se informan en la Tabla 5:

Tabla 5					
Absorbente	% de Absorbente (p/p de PET)	Potencia (vatios*hora)	% de Rendimiento de BHET	% de Rendimiento de MHET	% de Rendimiento de Dímero
Cloruro de sodio	0%	52.96 \pm 3.82%	95.32 \pm 0.18%	0.65 \pm 0.03%	3.62 \pm 0.09%
Cloruro de sodio	5%	14.01 \pm 0.21%	93.31 \pm 0.10%	2.32 \pm 0.02%	3.83 \pm 0.04%

Esta investigación demostró que agregar 25 mg (5% en peso) de cloruro de sodio redujo el consumo de energía de 53 vatios*hora a 14 vatios*hora. Esta fue una disminución del 75% (3.8 veces) en el consumo de energía, con una disminución correspondiente del rendimiento de BHET de solo el 2%.

5 Ejemplo 5

El Ejemplo 5 demuestra el efecto de la concentración del absorbente de microondas tanto en la eficiencia de reacción como en la eficiencia energética de la despolimerización glucolítica de PET a BHET. Para esta investigación, se suspendieron las escamas de pcPET (0.500 g, 2.60 mmol de unidad repetida), un catalizador de dihidrato de acetato de zinc (5 mg, 0.023 mmol) y cantidades variables de cloruro de sodio (5, 10, 15, 20 y 25 mg) en etilenglicol (5 ml) para formar una mezcla heterogénea dentro de un vial de microondas de 5 ml equipado con una barra de agitación magnética. La mezcla de reacción se insertó en el reactor de microondas y se calentó a 250°C y se mantuvo a 250°C durante 2 minutos. El reactor de microondas se ajustó a alta absorción. Al finalizar, se determinó una reacción de degradación exitosa mediante: 1) una solución transparente e incolora y/o 2) análisis cuantitativo por HPLC del producto de reacción. Todas las reacciones se completaron por triplicado para determinar rendimientos precisos de BHET, MHET y dímero BHET. Para todas las reacciones, se controló el consumo de potencia utilizando un monitor de electricidad P3-International "Kill-A-Watt". Los resultados se informan en la Tabla 6:

Tabla 6					
Absorber	% de Absorbente (p/p de PET)	Potencia (vatios*hora)	% de Rendimiento de BHET	% de Rendimiento de MHET	% de Rendimiento de Dímero
Cloruro de sodio	0%	52.96 \pm 3.82%	95.32 \pm 0.18%	0.65 \pm 0.03%	3.62 \pm 0.09%
Cloruro de sodio	1%	27.57 \pm 0.68%	94.49 \pm 0.34%	1.55 \pm 0.20%	3.71 \pm 0.15%
Cloruro de sodio	2%	22.73 \pm 0.60%	94.03 \pm 0.22%	1.99 \pm 0.12%	3.68 \pm 0.05%
Cloruro de sodio	3%	18.27 \pm 0.16%	93.98 \pm 0.35%	1.97 \pm 0.18%	3.73 \pm 0.09%
Cloruro de sodio	4%	14.37 \pm 0.14%	93.14 \pm 0.25%	2.24 \pm 0.11%	4.06 \pm 0.18%
Cloruro de sodio	5%	14.01 \pm 0.21%	93.31 \pm 0.10%	2.32 \pm 0.02%	3.83 \pm 0.04%

Esta investigación demostró que solo se necesitaba una pequeña cantidad de cloruro de sodio para reducir el consumo de energía. La adición de 5 mg (1% en peso) de cloruro de sodio redujo el consumo de energía en un 52% (1.9 veces), con el consumo de energía que continúa disminuyendo hasta alcanzar una meseta (una disminución de 3.8 veces en el consumo de energía) con aproximadamente 20-25 mg (4-5% en peso) de cloruro de sodio. El ensayo de HPLC reveló que la adición de cloruro de sodio redujo el rendimiento de BHET y aumentó el rendimiento de MHET, pero solo se observó una pequeña disminución del 2% (de 95.32 \pm 0.183% a 93.31 \pm 0.103%) para BHET, y se observó un pequeño aumento de 1.6% (de 0.65 \pm 0.031% a 2.24 \pm 0.107%) para MHET. Además, la

cantidad de material de partida viable (BHET + Dímero) presente en la mezcla de reacción fue >97% y solo disminuyó 1.75% (de $98.95 \pm 0.269\%$ a $97.20 \pm 0.430\%$).

Ejemplo 6

El Ejemplo 6 demuestra el consumo de energía asociado con la despolimerización glicolítica de pcPET usando un sistema catalítico mixto que comprende uno de varios absorbentes de microondas diferentes. Se probaron los siguientes absorbentes de microondas: cloruro de sodio, bromuro de sodio, yoduro de sodio, fluoruro de sodio, cloruro de litio, cloruro de potasio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio y cloruro de cobre. Para esta investigación, se suspendieron escamas de pcPET (0.500 g, 2.60 mmol de unidad repetida), catalizador de dihidrato de acetato de zinc (5 mg, 0.023 mmol) y un absorbente de microondas (20 mg) en etilenglicol (5 ml) para formar una mezcla heterogénea dentro de un vial de microondas de 5 ml equipado con una barra de agitación magnética. Cada mezcla de reacción se insertó en el reactor de microondas y se calentó a 250°C y se mantuvo a 250°C durante 2 minutos. El reactor de microondas se ajustó a alta absorción. Al finalizar, se determinó una reacción de degradación exitosa mediante: 1) una solución transparente e incolora y/o 2) análisis cuantitativo por HPLC de los productos de reacción. Todas las reacciones se completaron por triplicado para determinar rendimientos precisos de BHET, MHET y dímero BHET. Para todas las reacciones, el consumo de potencia se controló utilizando un medidor de vatios/analizador de potencia ThinkTank Energy Products "Watts up?".

Primero, se comparó un sistema catalítico que comprende una variedad de sales de sodio (cloruro de sodio, bromuro de sodio, yoduro de sodio y fluoruro de sodio) contra un sistema catalítico que comprende solo un catalizador para determinar si se puede lograr una eficiencia mejorada mediante el uso de un sistema catalítico mixto. Los resultados de este estudio comparativo se presentan en la Tabla 7 a continuación:

Tabla 7		
Absorber	% de Absorbente (p/p de PET)	Potencia (vatios*hora)
Cloruro de sodio	4%	17.50 + 0.10%
Bromuro de sodio	4%	20.73 + 0.84%
Yoduro de sodio	4%	23.43 + 0.51%
Fluoruro de sodio	4%	26.50 + 0.60%
Sin absorbente	0%	77.40 + 8.12%

Este experimento mostró que el cloruro de sodio era el absorbente más eficiente que requería solo 17.5 vatios*hora de potencia. Esto fue seguido por bromuro de sodio (20.7 vatios*hora), yoduro de sodio (23.4 vatios*hora) y fluoruro de sodio (26.5 vatios*hora). En comparación, la degradación de pcPET sin el uso de un absorbente de microondas requirió 77.4 vatios*hora, o 4.4 veces la potencia para completar la reacción.

A continuación, se comparó un sistema catalítico que comprende una variedad de sales de cloruro (cloruro de litio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio y cloruro de cobre) contra un sistema catalítico que comprende solo un catalizador para determinar si podría lograrse cualquier eficiencia mejorada mediante el uso de un sistema catalítico mixto. Los resultados de este estudio comparativo se presentan en la Tabla 8 a continuación:

Tabla 8		
Absorbente	% de Absorbente (p/p de PET)	Potencia (vatios*hora)
Cloruro de litio	4%	16.80 ± 0.56%
Cloruro de sodio	4%	17.50 ± 0.10%

Cloruro de potasio	4%	17.73 ± 0.40%
Cloruro de magnesio	4%	22.80 ± 0.52%
Cloruro de calcio	4%	23.40 ± 1.13%
Sin absorbente	0%	77.40 ± 8.12%

Se descubrió que el cloruro de litio es el absorbente de microondas más eficiente y requiere solo 16.8 vatios*hora de potencia. Le siguieron cloruro de sodio (17.5 vatios*hora), cloruro de potasio (17.7 vatios*hora), cloruro de magnesio (22.8 vatios*hora) y cloruro de calcio (23.4 vatios*hora). Se observó una despolimerización incompleta para las reacciones que utilizan cloruro de cobre.

Ejemplo 7

El Ejemplo 7 demuestra el efecto de utilizar uno de varios absorbentes de microondas diferentes sobre el rendimiento de BHET y el rendimiento de MHET durante la despolimerización glucolítica de pcPET. Se usó un ensayo de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) para esta investigación. Se descubrió que la adición de los absorbentes de microondas solo redujo marginalmente el rendimiento de BHET y solo aumentó ligeramente el rendimiento de MHET. Los resultados se informan en la Tabla 9 a continuación:

Tabla 9				
Absorbente	% de Absorbente (p/p de PET)	% de Rendimiento de BHET	% de Rendimiento de MHET	% de Rendimiento de Dímero
Yoduro de sodio	4%	97.50 ± 0.32%	1.42 ± 0.04%	1.09 ± 0.32%
Bromuro de sodio	4%	96.30 ± 0.74%	1.65 ± 0.10%	2.05 ± 0.84%
Cloruro de calcio	4%	96.15 ± 0.14%	2.26 ± 0.04%	1.23 ± 0.10%
Cloruro de litio	4%	95.44 ± 0.72%	2.83 ± 0.07%	1.73 ± 0.78%
Cloruro de potasio	4%	95.00 ± 0.22%	2.24 ± 0.04%	2.77 ± 0.24%
Cloruro de sodio	4%	94.74 ± 0.30%	2.46 ± 0.09%	2.80 ± 0.21%
Cloruro de magnesio	4%	94.32 ± 0.55%	3.20 ± 0.02%	2.48 ± 0.54%
Fluoruro de sodio	4%	94.03 ± 0.21%	3.32 ± 0.09%	2.65 ± 0.17%
Sin absorbente	0%	96.48 ± 0.78%	0.53 ± 0.05%	2.99 ± 0.82%

En todos los absorbentes potenciales, hubo poco cambio en el rendimiento de BHET de la reacción sin absorbente (96.5%) a fluoruro de sodio (94.0%). El rendimiento porcentual para BHET varió entre estos 94-98% para todos los absorbentes restantes, con yoduro de sodio dando el mayor rendimiento de BHET con 97.5%. Por el contrario, el porcentaje de rendimiento del MHET aumentó de la reacción sin absorción (0.5%) a fluoruro de sodio (3.3%). El rendimiento porcentual para MHET varió entre 1.4-3.3% para todos los absorbentes restantes con yoduro de sodio dando el rendimiento más bajo de MHET en 1.4%.

Los experimentos anteriores demuestran que, cuando se usan en un sistema catalítico mixto, sales de sodio, sales de litio, sales de potasio, sales de calcio y sales de magnesio son efectivas para reducir el consumo de energía de la despolimerización glicolítica de pcPET mediante irradiación de microondas mientras se tiene un efecto mínimo sobre

la propia reacción de degradación. Se descubrió que un absorbente de cloruro de litio reducía el consumo de energía al máximo, mientras que un absorbente de yoduro de sodio tenía el menor efecto en la reacción.

- 5 La descripción y los ejemplos anteriores demuestran los principios, las realizaciones a manera de ejemplo y los modos de funcionamiento de la invención. Sin embargo, la invención no debe interpretarse como limitada a las realizaciones particulares discutidas anteriormente. Muchas modificaciones de las realizaciones descritas aquí le vendrán a la mente a un experto en la técnica que tiene el beneficio de la enseñanza presentada en las descripciones anteriores y los dibujos asociados. Por consiguiente, debe apreciarse que aquellos expertos en la técnica pueden hacer variaciones a esas realizaciones sin apartarse del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un método para elaborar bis(2-hidroxietilo)tereftalato de (BHET) a partir de tereftalato de polietileno (PET), que comprende:
 - (a) combinar PET con etilenglicol y un sistema catalítico para producir una mezcla de reacción heterogénea, en el que el sistema catalítico comprende un catalizador y un absorbente de microondas, seleccionándose el absorbente de microondas del grupo que consiste en una sal de sodio, sal de litio, sal de potasio, sal de calcio, una sal de magnesio o una combinación de las mismas; y entonces
 - (b) calentar por irradiación de microondas la mezcla de reacción para producir un producto de reacción que comprende BHET.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el absorbente de microondas se selecciona del grupo que consiste en: cloruro de sodio, bromuro de sodio, yoduro de sodio, fluoruro de sodio, cloruro de litio, cloruro de potasio, cloruro de magnesio y cloruro de calcio.
3. El método de la reivindicación 2, en el que el catalizador se selecciona del grupo que consiste en: acetato de zinc, cloruro de zinc, acetato de manganeso, 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 1,8-diazabicyclo [5.4.0]undec-7-eno (DBU), acetato de magnesio, 4-dimetilaminopiridina (DMAP) y combinaciones de los mismos.
4. El método de la reivindicación 1, en el que el absorbente de microondas comprende cloruro de sodio.
5. El método de la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende acetato de zinc.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el paso de calentamiento (b) comprende calentar por microondas irradiando la mezcla de reacción a una temperatura mayor que el punto de ebullición del etilenglicol.
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el paso de calentamiento (b) comprende calentar por microondas irradiando la mezcla de reacción a una temperatura de al menos el punto de fusión del PET.
8. El método de la reivindicación 3, en el que al menos 90 por ciento en peso del PET se convierte en BHET.
9. El método de la reivindicación 3, en el que no más del 10 por ciento en peso del PET se convierte a mono(2-hidroxietil)tereftalato (MHET) en el producto de reacción.
10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además los pasos de:
 - (c) precipitar el BHET en el producto de reacción; y después
 - (d) separar el BHET del producto de reacción para producir BHET sólido y un producto de reacción agotado.
11. El método de la reivindicación 10, en el que el paso de precipitación se lleva a cabo enfriando el producto de reacción a al menos una primera temperatura inferior a 60°C.
12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 10 y 11, en el que el paso de precipitación (c) se lleva a cabo en etapas, donde las etapas comprenden:
 - (i) una primera etapa a una primera temperatura a la que se enfría el producto de reacción y durante la cual se precipita una primera porción del BHET, seguido de
 - (ii) una segunda etapa a una segunda temperatura menor que la primera temperatura durante la cual se precipita una segunda porción del BHET;
13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que el paso de precipitación (c) comprende además mezclar dicho producto de reacción con agua;
14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que el paso de separación (d) se lleva a cabo mediante sedimentación, centrifugación, filtración o una combinación de las mismas.
15. El método de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, que comprende además los pasos de:
 - (e) destilar al menos una porción del producto de reacción agotado para producir un producto de etilenglicol reciclado y BHET sólido, y luego:
 - (f) repetir los pasos (c) a (d) al menos una vez con el producto de reacción agotado, el producto de etilenglicol reciclado o una combinación de los mismos.
16. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y 10 a 15, en el que: el catalizador se incluye en la mezcla de reacción en una cantidad de 0.01, 0.02, 0.1 o 0.2 gramos por litro de etilenglicol, hasta 5, 10, 50 o 100 gramos

por litro de etilenglicol; el absorbente de microondas se incluye en la mezcla de reacción en una cantidad de 0.02, 0.04, 0.2, o 0.4 gramos por litro de etilenglicol, hasta 40, 100 o 400 gramos por litro de etilenglicol; y el PET se incluye en la mezcla de reacción en una cantidad de 10 o 50 gramos por litro de etilenglicol, hasta 250 o 300 gramos por litro de etilenglicol.

- 5 17. Una mezcla de reacción heterogénea útil para preparar bis(2-hidroxietil)tereftalato (BHET), que comprende: tereftalato de polietileno (PET) sólido, suspendido en etilenglicol y un sistema catalítico que comprende un catalizador y un absorbente de microondas, con el absorbente de microondas siendo seleccionado del grupo que consiste en una sal de sodio, sal de litio, sal de potasio, sal de calcio, una sal de magnesio, o una combinación de las mismas;
- 10 18. La mezcla de reacción heterogénea de la reivindicación 17, en la que el catalizador se selecciona del grupo que consiste en: acetato de zinc, cloruro de zinc, acetato de manganeso, 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) , 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), acetato de magnesio, 4 dimetilaminopiridina (DMAP) y combinaciones de los mismos.