

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 830**

51 Int. Cl.:

**C08J 11/02** (2006.01)

**B01J 31/02** (2006.01)

**C08J 11/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2015 PCT/NL2015/050905**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2016 WO16105198**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2015 E 15841111 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 3237512**

54 Título: **Complejo de captura reutilizable mejorado**

30 Prioridad:

**23.12.2014 NL 2014048**

**23.12.2014 NL 2014050**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.05.2020**

73 Titular/es:

**IONIQA TECHNOLOGIES B.V. (100.0%)**  
**De Lismortel 31**  
**5612 AR Eindhoven, NL**

72 Inventor/es:

**VAN BERKUM, SUSANNE;**  
**PHILIPPI, VINCENT;**  
**VILAPLANA ARTIGAS, MARCEL;**  
**DE GROOT, RICK y**  
**HOOGHOUDT, TONNIS**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 761 830 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**

Complejo de captura reutilizable mejorado

**Campo de la invención**

5 La presente invención pertenece al campo de un complejo de captura reutilizable mejorado y un método de captar de manera que se pueda liberar un aditivo presente en un material polimérico. Los presentes uso y método proporcionan una alta reducción de aditivo libre.

**Antecedentes de la invención**

10 Un problema en muchos procesos químicos es la interferencia de contaminantes con el proceso. Por lo tanto, estos contaminantes se retiran preferiblemente antes de que el proceso empiece; es decir, es un objetivo empezar con materias primas tan puras como sea posible. Sin embargo, si los contaminantes están presentes en una de las materias primas que se van a procesar, tal como en un material polimérico, la eliminación de los mismos es al menos complicada y, en ciertos casos, es incluso virtualmente imposible, como en el caso de los aditivos que están presentes en polímeros. Cuando se degradan tales polímeros se liberan los aditivos en el material polimérico y pueden interferir, por ejemplo, en el proceso de degradación y pueden provocar reacciones secundarias. En tales casos, los aditivos se eliminan preferiblemente durante el proceso de degradación y, preferiblemente, se retiran de manera continua.

20 Una interferencia de los aditivos considerados se refiere a la interferencia con un catalizador. Típicamente, los catalizadores, y especialmente los complejos, y en función del catalizador, son sensibles a los contaminantes presentes; en otras palabras, solo funcionan adecuadamente en condiciones de relativa pureza y limpieza. Como resultado de su contaminación, es necesario sustituir de manera regular los catalizadores y, típicamente, se tiene un cuidado extremo en no introducir contaminantes. Esta puede ser también la razón por la cual no se consideran los catalizadores, en los procesos de degradación, por ejemplo en los de los polímeros, ya que estos procesos introducen, de forma casi inherente, contaminantes, por ejemplo, en forma de aditivos presentes en el material polimérico, como agentes de curado, plastificantes, modificadores de propiedades, estabilizantes, tensioactivos, rellenos o cargas, colorantes, pigmentos, antioxidantes, productos antiestáticos, antifúngicos, antibactericidas, bloqueadores de la radiación UV, estabilizantes frente a la radiación UV y lubricantes. Estos aditivos constituyen un importante obstáculo cuando se buscan métodos para la degradación de polímeros.

30 Se sabe cómo usar materiales finamente divididos, como negro de carbono y nanopartículas, para eliminar contaminantes de sistemas acuosos, tales como las aguas residuales. Tales materiales pequeños típicamente no se pueden usar en sistemas no acuosos y típicamente tampoco son compatibles con los procesos de degradación de polímeros, por ejemplo, debido a la interferencia con el proceso, debido a propiedades de mezcla inadecuadas y a su no capacidad de dispersión en los disolventes típicamente usados.

35 El documento de la patente WO2014/142661A1 describe una nanopartícula magnética funcionalizada o dispersión magnética funcionalizada con un grupo químico adecuado para la recuperación del catalizador, funcionalizada con un catalizador activo, funcionalizada con un polielectrolito, funcionalizada con un polímero y funcionalizada con un grupo químico reactivo.

40 La solicitud de patente no prepublicada PCT/NL2014/050418, publicada como WO2014/209117A1 describe un complejo catalizador que comprende una partícula magnética, un grupo funcional o fracción puente y una entidad catalizadora, estando unido dicho grupo puente mediante enlace covalente a la nanopartícula y estando unida la entidad catalizadora al grupo puente. La entidad catalizadora comprende un grupo o fracción aromática cargada positivamente, preferiblemente un heterociclo que comprende al menos un átomo de nitrógeno, y un grupo negativo. El complejo catalizador se usa para la degradación de materiales poliméricos, como poliésteres y poliéteres. El método de degradación del material polimérico comprende además la etapa de eliminar aditivos del disolvente en el cual se degrada el material polimérico, habiendo sido añadidos dichos aditivos al polímero cuando éste se produce.

45 Por lo tanto, todavía existe la necesidad de una eliminación adecuada de contaminantes, en particular en procesos de degradación de polímeros, de modo que la eliminación no interfiera con el propio proceso.

La presente invención proporciona un método mejorado para eliminar aditivos de materiales poliméricos y un captador de aditivos, por ejemplo, para degradar polímeros, que supera al menos una de las desventajas previas, sin poner en peligro su funcionalidad y sus ventajas.

**Compendio de la invención**

50 La presente invención se refiere, en un primer aspecto, al uso de un complejo de captura reutilizable mejorado para captar de manera que se pueda liberar un aditivo presente en un material polimérico según la reivindicación 1, y en un segundo aspecto, a un método según la reivindicación 7, que presenta en parte mejoras importantes respecto de la técnica anterior, por ejemplo, en términos de una cantidad de complejo muy baja usada por cantidad de aditivo (0,2 – 18 % en peso frente a 17 – 80 % en peso [peso de catalizador / peso de polímero]), insensibilidad a los

contaminantes, tales como sustancias medioambientales, insensibilidad a la composición de la materia prima (por ejemplo el tipo de material polimérico a degradar y el tipo de aditivo), etc. De manera cuantitativa, la presente invención proporciona una reutilización del captador (por encima de 50 veces, estando ausente en los procesos de degradación de la técnica anterior), que permite cualquier mezcla de polímeros residuales (no conocida en la técnica anterior, típicamente en los procedimientos de la técnica anterior se necesita que los materiales estén bien limpios, bien separados, de modo que se tenga solo un tipo o fuente de material), etc.

El presente complejo de captura comprende tres elementos distinguibles: una nanopartícula, un grupo puente unido, por ejemplo, mediante un enlace covalente, a la nanopartícula y una entidad catalizadora (químicamente, por ejemplo, mediante un enlace covalente) unida al grupo puente. El grupo puente está únicamente entre el catalizador y la nanopartícula, respectivamente; por ejemplo, no está presente sobre la partícula un "revestimiento" o cubierta. El presente complejo es, por ejemplo, diferente de un complejo que tiene un grupo puente que cubre completamente una nanopartícula, tal como en las partículas núcleo-cubierta. El complejo puede ser un complejo iónico.

Típicamente, el aditivo está presente en una pequeña cantidad, tal como en una cantidad de < 10.000 ppm (respecto de la cantidad total de polímero). El presente complejo de captura es especialmente adecuado para capturar aditivos coloreados, más particularmente colorantes, pigmentos, tintas, pinturas y compuestos químicos coloreados.

Se destaca que el complejo de captura está destinado a realizar diversas funciones, tales como la catálisis de la degradación de polímeros, la captura de aditivos, etc. De cara a los procedimientos de degradación de polímeros, preferiblemente, el presente complejo no se dispersa bien en agua o en una disolución acuosa, al contrario que, por ejemplo, las nanopartículas per se.

La nanopartícula según la presente invención es de naturaleza magnética. Como tales, se incluyen las nanopartículas que comprenden un material magnético, así como partículas que se pueden magnetizar suficientemente bajo campos magnéticos relativamente modestos, tales como los que se aplican en el presente método. El uso de nanopartículas magnéticas tiene la ventaja de que éstas se pueden recuperar, por ejemplo, mediante atracción magnética, una vez usadas. De forma adecuada, las nanopartículas magnéticas contienen un óxido de hierro, manganeso y/o cobalto. Se prefiere el óxido de hierro, por ejemplo, pero no exclusivamente en forma de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Otro ejemplo adecuado es  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Se ha encontrado que la nanopartícula debería ser suficientemente pequeña como para que el complejo de captura funcione como un catalizador degradando así el presente polímero en unidades más pequeñas, en donde el rendimiento de estas unidades más pequeñas, y especialmente de sus monómeros, es lo suficientemente alto por razones comerciales. Al respecto, se destaca que el valor comercial de los polímeros (residuales) a degradar es relativamente bajo, es decir, los costes de degradarlos deben ser también pequeños. Se ha encontrado que la nanopartícula debería ser suficientemente grande con el fin de poder reutilizar el presente complejo recuperando el presente complejo de captura. Es económicamente desfavorable que el complejo de captura se eliminara bien con el residuo o bien con el producto de degradación obtenido. Las nanopartículas adecuadas tienen un diámetro promedio de 2 – 500 nm. Se prefiere usar nanopartículas que comprenden óxido de hierro.

Se destaca que la presente nanopartícula no se considera que sea un soporte. En general, un soporte de la técnica anterior se refiere a entidades mucho más grandes, típicamente del orden de los mm o mayores. Se destaca que para el presente procedimiento se considera inadecuado un catalizador sobre un soporte, en particular porque el rendimiento en productos de degradación es demasiado bajo (o, igualmente, el tiempo y/o la temperatura para obtener tal rendimiento son desfavorables). Por ejemplo, Valkenberg et al. muestran en "Immobilisation of ionic liquids on solid supports" ("Inmovilización de líquidos iónicos sobre soportes sólidos"), Green Chemistry, 2002 (4) páginas 88-93, líquidos iónicos unidos a soportes sólidos, por ejemplo, un óxido metálico, tales como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc. Valkenberg, en la tabla 3, muestra una comparación entre un líquido iónico-Fe en un estado no soportado y en un estado soportado. Para anisol la conversión cae de 90 % a 6,5 % (o aproximadamente 30 % sobre carbón vegetal) y para m-xileno cae desde aproximadamente 34 % a 15 % (o aproximadamente 18 % sobre carbón vegetal). Se ha encontrado que es importante optimizar además las condiciones de reacción. De tal modo que típicamente un soporte no se considera para un líquido iónico, a la vista de la conversión.

La presente entidad catalizadora comprende al menos dos grupos o fracciones. Se ha encontrado que ello contribuye a al menos algunas de las presentes ventajas. Una primera se refiere a una fracción aromática que tiene una carga positiva (catión). Una segunda se refiere a una fracción, típicamente un complejo en forma de sal, que tiene una carga negativa (anión). Dentro de la descripción, el término "parcialmente", cuando se refiere a la entidad catalizadora, indica que una parte de la entidad catalizadora está cargada, por lo tanto, típicamente, no todas las entidades. Típicamente, la carga positiva y la negativa se equilibran entre sí. Se ha encontrado que las fracciones cargadas positiva y negativamente tiene un efecto sinérgico y de aumento del proceso de degradación del polímero en términos de conversión y selectividad, especialmente cuando se trata de degradar poliésteres y poliéteres.

La fracción aromática comprende un heterociclo, que tiene al menos un átomo de nitrógeno, preferiblemente al menos dos. La fracción aromática estabiliza una carga positiva. El heterociclo puede tener 5 o 6 átomos de carbono, preferiblemente 5 átomos. La fracción aromática lleva una carga positiva. Si está presente nitrógeno, la carga está sobre el nitrógeno. Heterociclos aromáticos adecuados son pirimidinas, imidazoles, piperidinas, pirrolidinas,

piridinas, pirazoles, oxazoles, triazoles, tiazoles, metimazoles, benzotriazoles, isoquinoles y compuestos tipo viológeno (que tienen, por ejemplo, dos estructuras de anillo piridina acopladas). Especialmente preferida es una estructura de imidazol que da como resultado un ion imidazolio.

5 La fracción cargada negativamente puede referirse a una fracción de un complejo en forma de sal, preferiblemente un grupo complejo de sal metálica que tiene un ion metálico cargado con dos o tres cargas positivas, tal como  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  y contraiones cargados negativamente, tales como iones haluro, por ejemplo,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$ . De manera alternativa, la fracción cargada negativamente puede ser un anión cargado negativamente, tal como un haluro.

10 Los presentes entidad catalizadora y nanopartícula se combinan mediante un grupo puente para unir la entidad catalizadora a la nanopartícula. Típicamente, la unión implica un enlace químico o físico entre una combinación del grupo puente y la entidad catalizadora por un lado y la nanopartícula por otro lado. En particular un conjunto de grupos puente se uno o enlaza al área superficial de la presente nanopartícula. Se destaca que es importante mantener la funcionalidad del complejo catalizador. No solo es importante proporcionar grupos puente adecuados (o una combinación suya) sino también ajustar el número de grupos puente respecto del área superficial de la nanopartícula magnética presente. A este respecto es también importante el tamaño (diámetro) de la presente nanopartícula.

20 Se ha encontrado que se unen bien a la nanopartícula, especialmente, sustancias como un ácido orgánico débil, silanol, grupos que comprenden sililo y silanol. Más particularmente, por lo tanto, la fracción puente comprende un grupo funcional para enlazar el óxido a la nanopartícula y un segundo grupo de enlace a la entidad catalizadora. El grupo funcional es, por ejemplo, un ácido carboxílico, un alcohol, un grupo de ácido silícico o una combinación de ellos. No se excluyen otros ácidos tal como los ácidos sulfónicos orgánicos. El grupo enlazante comprende por ejemplo una cadena de alquileo terminal unida a la fracción heterocíclica aromática, siendo la cadena de alquileo típicamente una cadena que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, propileno y etileno.

25 La fracción puente se proporciona, de forma adecuada, como reactivo, en la que el grupo de unión se funcionaliza para reacción química con la entidad catalizadora. Por ejemplo, una funcionalización adecuada del grupo de unión es su suministro como un cloruro de alquilo sustituido. Entre los reactivos adecuados se incluyen, por ejemplo, 3-propilcloruro-trialcoxisilano, 3-propilbromuro-trialcoxisilano, 2-propilcloruro-trialcoxisilano, 2-propilbromuro-trialcoxisilano. El grupo alcoxi es, preferiblemente un grupo etoxi, aunque no se excluyen los grupos metoxi o propoxi. Se prefiere el uso de trialcoxisilanos, aunque no se excluyen los dialquildialcoxisilanos y los trialquilmmonoalcoxisilanos. En los últimos casos, los grupos alquilo son preferiblemente grupos alquilo inferiores, tales como grupos alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ . Al menos uno de los grupos alquilo se funcionaliza entonces, por ejemplo, con un haluro, tal como se ha especificado previamente en el texto.

35 Dicho reactivo se hace reaccionar luego con la entidad catalizadora. Preferiblemente, esta reacción genera la carga positiva sobre la fracción aromática, más particularmente sobre un átomo de nitrógeno en la fracción aromática. La reacción es, por ejemplo, la reacción de un haluro de alquilo (sustituido) con la fracción aromática que contiene nitrógeno, lo que da como resultado un enlace entre el átomo de nitrógeno y el grupo alquilo. Con ello, el nitrógeno se carga positivamente y el haluro, negativamente. El haluro cargado negativamente se puede reforzar después mediante adición de un ácido de Lewis para formar un complejo de sal metálica. Un ejemplo es la conversión del cloruro a  $\text{FeCl}_4^-$ .

40 Para el rendimiento del proceso en términos de conversión, selectividad y factibilidad económica, es necesario tener en cuenta lo anterior; en caso contrario, no se obtiene una captura efectiva de los aditivos, deteriorando el proceso con ello. El presente grupo puente proporciona las características anteriormente indicadas (no adición a la presente nanopartícula). Se destaca que hasta ahora no se ha proporcionado ningún procedimiento económicamente viable para la degradación de polímeros.

45 Según el presente complejo de captura de la presente invención, el grupo puente y la entidad catalizadora unida al mismo se proporcionan en una cantidad de  $5 \cdot 10^{-10}$  – 0,1 moles / gramos de partícula magnética, preferiblemente  $1 \cdot 10^{-7}$  – 0,01, más preferiblemente  $2 \cdot 10^{-5}$  –  $10^{-3}$ , tal como  $4 \cdot 10^{-5}$  –  $10^{-4}$ . Se prefiere tener una cantidad disponible relativamente grande en términos de, por ejemplo, captura efectiva, mientras que en términos de cantidad de catalizador y costes del mismo se dispone de una cantidad algo más pequeña, especialmente dado que las nanopartículas magnéticas se consideran como una parte relativamente barata del complejo de captura. Sorprendentemente, el presente método se puede llevar a cabo con cantidades muy pequeñas de complejo de captura, comparadas con las de los métodos de la técnica anterior.

Según el presente complejo de captura de la invención, las nanopartículas tienen un diámetro promedio de 2 nm – 500 nm.

55 En una realización preferida, el diámetro promedio varía de 3 nm a 100 nm, más preferiblemente de 4 nm a 50 nm, tal como de 5 a 10 nm. Como se ha indicado anteriormente, preferiblemente las partículas no son demasiado grandes ni demasiado pequeñas. Se ha encontrado que, por ejemplo, en términos de uso, y recuperación del complejo de captura es óptimo un tamaño de partículas bastante pequeño de 5-10 nm. Se destaca que el término

“tamaño” se refiere al diámetro promedio de las partículas, donde el diámetro real de una partícula puede variar algo debido a características de la misma. Además, el tamaño se determina por partícula individual. Como promedio, se puede tomar el promedio en número. En una primera aproximación, el promedio se puede tomar como el tamaño correspondiente al mayor número de partículas o como un tamaño mediano.

5 En una realización alternativa, las nanopartículas pueden tener tamaños en el intervalo de 50 – 200 nm, tal como 80 – 150 nm, por ejemplo, 100 nm. En esta realización, las nanopartículas están presentes en forma de agregados que se pueden formar, por ejemplo, en la disolución. Típicamente, estos agregados tienen tamaños en el intervalo de 50 a 200 nm, tal como 80 – 150 nm, por ejemplo, 100 nm. Los tamaños de partículas y la distribución de las mismas se pueden medir, por ejemplo, mediante dispersión de luz, por ejemplo, con un equipo de dispersión de luz Malvern  
10 Dynamic, como los de la serie NS500. De forma más laboriosa, típicamente aplicada para tamaños de partículas más pequeños y asimismo aplicable bien para tamaños grandes, se toman imágenes de microscopía electrónica y se miden los tamaños de las partículas individuales en las imágenes.

En caso de degradación, el polímero sólido se proporciona en un disolvente adecuado. Como tal, el método se puede considerar como un proceso de degradación sólido-líquido soportado por la adición de un complejo de  
15 captura recuperable. Por ejemplo, se pueden usar alcoholes. Los alcoholes preferidos son alifáticos, por ejemplo, alcanoles y alcanodiolos. Mezclas de alcoholes y/o mezclas de agua y alcoholes se consideran también viables. Para una glicólisis el disolvente es preferiblemente un mono o di-alcohol, tal como un alcanol o un alcanodiol. Un disolvente tal también funciona como reactivo en la degradación del polímero.

El método se puede llevar a cabo por lotes, de forma continua, semicontinua o en procesos combinación de los  
20 anteriores.

Diversos detalles del método de degradación se pueden encontrar en los documentos de las solicitudes internacionales PCT/NL2014/050418 y WO 2014/142661 A2, presentadas por el mismo solicitante.

El polímero a degradar según la invención es un polímero de condensación, escogido entre poliésteres, poliéteres, policarbonatos, poliamidas, poliaminas y polipéptidos. Ejemplos representativos son PET (poli(tereftalato de etileno)), PEF (poli(furanoato de etileno)), PTT (poli(trimetilentereftalato)), PLA (ácido poliláctico).  
25

Es una ventaja del presente método que el mismo es relativamente insensible a los contaminantes, como aditivos, tales como pigmentos, rellenos o cargas y filtros; son separados en el curso del proceso de degradación. Los inventores entienden que los aditivos se adhieren al complejo de captura. En particular, los grupos puente y las entidades catalizadoras que se adhieren de manera conjunta a las nanopartículas parecen facilitar la adsorción de los colorantes hidrofóbicos. Después del proceso de degradación, el complejo de captura se puede regenerar, ya que los aditivos se eliminan mediante lavado. En investigaciones preliminares, se ha encontrado que los tratamientos de degradación de varios lotes (5 – 20) de botellas de poliéster se pueden llevar a cabo antes de que sea necesaria una etapa de lavado. De este modo, el presente método se considera sólido para ser usado en condiciones relativamente sub-óptimas, tal como en una planta de tratamiento.  
30

35 Cuando se compara con los métodos de la técnica anterior, una característica del presente método es que el complejo de captura se puede recuperar. Se prefiere usar el presente complejo de captura en el presente método. En una realización, la recuperación comprende las etapas de proporcionar un segundo disolvente, por ejemplo que funciona como agente de lavado, y separar el complejo de captura de cualquier aditivo y/o del –primer- disolvente, usando, por ejemplo, un campo electromagnético. Tal separación y recuperación se desea especialmente con el fin de separar los aditivos del complejo de captura. Con ello, se puede reutilizar el complejo de captura. En otra  
40 realización, el complejo de captura se reutiliza en el proceso sin recuperación. Más bien, la recuperación se produce solo después de un cierto número de etapas de degradación.

De este modo, la presente invención proporciona una solución a al menos uno de los problemas mencionados previamente en esta memoria. Se pueden combinar los diversos ejemplos y realizaciones de la presente invención.

45 Las ventajas de la presente invención se detallan a lo largo de la descripción.

### Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere, en un primer aspecto, al uso de un complejo de captura según la reivindicación 1.

En un ejemplo de complejo de captura según la presente invención, las nanopartículas son al menos de un tipo de los siguientes: partículas ferromagnéticas, partículas anti-ferromagnéticas, partículas ferromagnéticas, partículas magnéticas sintéticas, partículas paramagnéticas, partículas superparamagnéticas; de tal modo que las partículas comprenden al menos uno de los elementos Fe, Co, Ni, Gd, Dy, Mn, Nd, Sm y preferiblemente al menos uno de los elementos O, B, C, N, tal como óxido de hierro, tal como ferrita, como hematita magnética y maghemita. Desde el punto de vista de la capacidad de captura se prefieren las partículas magnéticas de magnetita y maghemita. Desde el punto de vista de los costes, incluso cuando se recupera el presente complejo de captura amplia o  
50 completamente, se prefieren las partículas relativamente baratas, como las partículas que comprenden Fe.  
55

En un ejemplo del presente complejo de captura, el grupo puente comprende un grupo funcional para adhesión o enlace a la nanopartícula y un grupo de unión hacia la entidad catalizadora y, particularmente, con el heteroátomo de la fracción aromática. Grupos funcionales adecuados son, por ejemplo, ácidos orgánicos débiles (como un ácido carboxílico o un ácido dicarboxílico) y silanoles, incluyendo silanodíoles y silanotrioles. El grupo de unión es, por ejemplo, un grupo alquilo, tal como etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo. Cuando se forma el presente complejo, la fracción puente se puede introducir como reactivo en forma de un grupo que comprende sililo, tal como sililéteres, tal como un haluro de trietoxisililpropilo (tal como un cloruro de trietoxisililpropilo-3). Para un ácido débil orgánico el valor de  $K_a$  típicamente varía entre  $1,8 \cdot 10^{-16}$  y 55,5. Se ha encontrado que, a pesar de las expectativas negativas estos grupos puente no producen como resultado una disminución no aceptable del rendimiento, tal como un rendimiento catalítico decreciente de la entidad catalizadora.

En un ejemplo del presente complejo de captura la fracción aromática tiene al menos un apéndice. El presente apéndice se refiere a una fracción tipo apéndice o "cola". El apéndice (al menos uno) tiene preferiblemente una longitud  $C_1-C_6$ , por ejemplo,  $C_2-C_4$ , que está unido a al menos un átomo de nitrógeno. Se ha encontrado que para una degradación óptima del polímero se obtiene un rendimiento algo más alto cuando el presente apéndice es algo más largo. Desde el punto de vista de la masa del complejo de captura proporcionado, se ha encontrado que se prefiere un apéndice algo más corto y, asimismo, desde el punto de vista de la captura de aditivos, los apéndices demasiado largos limitan la captura.

En un ejemplo del presente complejo de captura la nanopartícula magnética comprende (por partícula) al menos un grupo puente y entidad catalizadora, preferiblemente de 2 a  $10^4$  grupos puente y entidades catalizadoras por partícula, más preferiblemente de 10 a  $10^3$  grupos puente y entidades catalizadoras por partícula. En principio, se pueden proporcionar tantas entidades catalizadoras como sea posible. Sin embargo, la cantidad de entidades catalizadoras que funcionen es algo más pequeña que la cantidad que se podría alcanzar. Asimismo, cuando se selecciona una partícula más grande pueden estar presentes algunas entidades catalizadoras más.

En un ejemplo del presente complejo de captura la cantidad de grupos puente y entidades catalizadoras unidas a ellos es de 0,03 a 99 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 75 % en peso, más preferiblemente de 0,2 a 25 % en peso, e incluso más preferiblemente de 0,3 a 10 % en peso, respecto del peso total de complejo de captura. De la misma manera que antes, se ha encontrado que es óptima una relativamente baja cantidad de entidad catalizadora de 0,1 – 5 % en peso, por ejemplo, de 0,6 a 3 % en peso, dentro de condiciones de frontera adicionales tales como la temperatura aplicada. La cantidad de catalizador y/o de grupo puente se puede determinar mediante TGA. Se destaca que los presentes catalizador y grupo puente pueden formar una única capa (monocapa), o una parte de la misma que no cubre completamente la nanopartícula. Antes de aplicar el presente complejo de captura en el presente método se puede lavar. Los porcentajes en peso anteriores lo son por referencia al peso total de complejo de captura (seco).

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un método según la reivindicación 7. En ella, se proporciona un aditivo, que se libera del polímero después de la degradación del mismo. Se ha encontrado que el presente método y el presente complejo de captura son también adecuados en métodos en los que se degradan polímeros naturales. El aditivo se captura añadiendo un exceso (en términos de capacidad de captura) del presente complejo de captura. El exceso se determina sobre una base molar. El aditivo es típicamente de naturaleza hidrofóbica.

En un ejemplo del presente método el aditivo y el complejo están presentes en una disolución hidrofílica, por ejemplo, de etilenglicol y agua. El método puede comprender además las etapas de precipitar el complejo y el aditivo, por ejemplo, disminuyendo la temperatura; eliminar la disolución hidrofílica, por ejemplo por decantación; añadir un agente de lavado, por ejemplo  $CH_2Cl_2$ ; disolver el aditivo en el agente de lavado y recuperar el complejo. Como alternativa a la precipitación, el complejo de captura se puede filtrar. Con este método relativamente sencillo, se puede captar y liberar del complejo de captura virtualmente la mayor parte de todo el aditivo.

En un ejemplo, relacionado con pigmentos en PET despolimerizado (monómero / BHET), no se pudo detectar que quedara pigmento, utilizando  $^1H$  RMN.

En un ejemplo, el presente método comprende además la etapa de añadir una disolución hidrofílica cuando se añade el agente de lavado, es decir, un disolvente orgánico que es preferiblemente un disolvente hidrofóbico. Con ello se crea un sistema de dos fases. De esta forma el aditivo hidrofóbico se separa por ejemplo de un producto de reacción.

En un ejemplo del presente método, un polímero proporciona el aditivo cuando se degrada, donde el polímero es una mezcla de polímeros residuales, comprendiendo opcionalmente la mezcla al menos un polímero coloreado. Con el presente método, se puede capturar la mayor parte de los aditivos, y, en particular, los colorantes. El proceso de captura es muy eficaz puesto que no pudieron detectarse aditivos que quedaran observables, por ejemplo, visualmente; por ejemplo, se obtuvo una disolución completamente transparente (no coloreada) o producto monómero / dímero. Utilizando ultravioleta y visible, la absorción de longitudes de onda específicas desapareció ampliamente.

De modo que el presente método es capaz de manejar polímeros de desecho e incluso mezclas de polímeros que, por ejemplo, tienen características diferentes, como un color diferente. Se ha encontrado que el rendimiento de la degradación y la eficiencia de la captura no se ven sensiblemente influidos. En una etapa adicional, se puede añadir un compuesto activo, como negro de carbono, para capturar y eliminar los aditivos que quedan.

- 5 Se destaca que los métodos de la técnica anterior podían manejar como máximo solamente polímeros residuales relativamente puros, e incluso entonces los resultados eran decepcionantes.

Según la invención, el polímero es al menos uno de los siguientes: un poliéster, un poliéter, como polioximetileno (POM), polietilenglicol (PEG), polipropilenglicol (PPG), politetrametilenglicol (PTMG), poli(óxido de etileno) (POE), poli(óxido de propileno) (PPO), politetrahidrofurano (PTHF), y politetrametileneterglicol (PTMEG), un polipéptido, una poliamina, una poliamida. Preferiblemente, el polímero es un poliéster, tal como un poliéster carboxílico, donde el poliéster carboxílico se escoge preferiblemente entre poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(furanoato de etileno) (PEF), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), ácido poliglicólico (PGA), ácido poliláctico (PLA), policaprolactona (PCL), poli(adipato de etileno) (PEA), polihidroxiclcanoato (PHA), polihidroxibutirato (PHB), polietilennaftalato (PEN), poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV) y un policondensado de ácido 4-hidroxibenzoico y ácido 6-hidroxinaftalen-2-carboxílico (VECTRAN). En otras palabras, mediante el presente método se puede degradar una amplia variedad de polímeros. Pueden ser necesarios algunos ajustes, por ejemplo, en cuanto al catalizador usado, la temperatura aplicada, el disolvente usado, etc. El presente método se ajusta mejor a la degradación usando hidrólisis o glicólisis, tal como en la degradación de poliésteres y poliéteres, en particular PET y PEF.

20 Tras la degradación, la mezcla obtenida se enfría, por ejemplo, hasta 50 – 85 °C. A esta temperatura se puede realizar una separación magnética. Del mismo modo, se pueden usar técnicas de separación alternativas, como filtrado, centrifugación, etc. Después, la mezcla se puede enfriar incluso más, por ejemplo, hasta 1 – 10 °C, con el fin de precipitar, por ejemplo, un monómero o un dímero. El precipitado obtenido puede además secarse, por ejemplo, a 50 – 75 °C.

25 En un ejemplo del presente método, la cantidad de complejo catalizador es de 0,1 a 35 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 20 % en peso, más preferiblemente de 1 a 10 % en peso, incluso más preferiblemente de 2 a 7 % en peso, respecto del peso total de polímero suministrado, por ejemplo una mezcla (peso : peso) 1 ABC : 15 PET (:45 EG, etilenglicol). Si la cantidad de catalizador es mayor se obtuvo un tiempo de reacción menor, mientras que con cantidades más bajas se obtuvieron tiempos de reacción más largos. Dependiendo de otras condiciones de contorno, se puede variar la cantidad de catalizador.

30 En un ejemplo del presente método, el aditivo tiene un tamaño promedio de 1-100 nm y un peso molecular de 10-5000 Dalton. En particular, se pueden captar los siguientes aditivos. Pigmentos de base orgánica, como colorantes de acridina, colorantes de antraquinona, colorantes de arilmetano, colorantes de diarilmetano, colorantes de triarilmetano, colorantes azo, colorantes de diazonio, colorantes nitro, colorantes nitroso, colorantes de ftalocianina, colorantes quinona-imina, colorantes de azina, colorantes de eurhodina, colorantes de safranina, indaminas, colorantes de indofenol, colorantes de oxazina, colorantes de tiazina, colorantes de tiazol, colorantes de xanteno, colorantes de fluoreno, colorantes de pironina, colorantes de fluorona, colorantes de rodamina, y sus derivados; pigmentos biológicos, como alizarina, carmín de alizarina, color gutagamba, rojo cochinita, rubia rosa, índigo, amarillo indio o xántico y púrpura de Tiro o imperial; y pigmentos orgánicos no biológicos, como quinacridona, magenta, azul de ftalocianina, verde de ftalocianina, pigmento rojo 170, amarillo diarilida, pigmentos de base metálica, como pigmentos de cadmio, pigmentos de cromo, pigmentos de cobalto, pigmentos de cobre, pigmentos de óxido de hierro, pigmentos de plomo, pigmentos de manganeso, pigmentos de mercurio, pigmentos de titanio y pigmentos de zinc; y otros pigmentos inorgánicos, como pigmentos de carbono, pigmentos de arcillas y pigmentos de ultramarinos, y sus sales, y combinaciones de los mismos. La eficiencia de la captura puede variar, dependiendo de la naturaleza, por ejemplo, del pigmento, de 25 % a > 99,99 %. Además, los aditivos liberados pueden ser captados por otros compuestos, como negro de carbono.

35 En un ejemplo del presente método, éste comprende además la etapa de recuperar el catalizador unido a la partícula magnética utilizando un gradiente de campo electromagnético, preferiblemente en un campo magnético de 0,1 – 5 T, preferiblemente de 0,3 a 2 T, más preferiblemente de 0,5 a 1,5 T, tal como 0,8 – 1,3 T, por ejemplo 1 T. De esta forma, se encuentra que es suficiente para recuperar el presente complejo de captura un tal campo magnético relativamente pequeño. Ello es ventajoso de cara a, por ejemplo, el diseño del reactor. En un ejemplo se proporciona agua, con el fin de separar el presente complejo del presente disolvente. Se ha encontrado que es mucho más fácil retirar el presente complejo de una fase acuosa que de la presente fase de disolvente. El catalizador (complejo) se puede recuperar proporcionando un complejo de captura adecuado, tal como el presente complejo. Se ha encontrado que, típicamente, se puede recuperar el 95 % del complejo de captura, e incluso, con frecuencia, 98 – 99 %.

55 Como consecuencia de ello, el presente complejo de captura se puede reutilizar de 20 a 100 veces, ahorrando costes, de esta forma. Se ha encontrado que el complejo de captura recuperado funciona igual de bien que el complejo nuevo (no usado).

60 En un ejemplo del presente método, éste comprende además la etapa de reciclar el complejo de captura. Después de recuperar el presente complejo se puede reciclar o retirar y, por ejemplo, almacenar para un uso posterior.

- En un ejemplo de la presente invención, el polímero es poli (tereftalato de etileno) (PET), o PEF, el disolvente es etanodiol, el catalizador comprende butilimidazol o butilmetilimidazol y  $\text{FeCl}_4^-$ , el grupo puente es trietoxisililpropil o trihidroxisililpropil y la nanopartícula es magnetita y/o maghemita. Preferiblemente, las nanopartículas tienen un tamaño de 5 – 10 nm. Preferiblemente, el grupo puente está presente en una cantidad de  $10^{-4}$  –  $10^{-2}$  moles de grupo puente / gramos de nanopartícula, por ejemplo  $2 \cdot 10^{-4}$  –  $10^{-3}$ . Se da por hecho que si una cantidad predeterminada (moles) de grupo puente se unen a una cantidad predeterminada (g) prácticamente todos los grupos puente se unen a las nanopartículas y permanecen sustancialmente unidos durante el presente método. Una realización tal es especialmente preferida habida cuenta de la abundante cantidad de residuos de PET disponibles, que superan los cientos o miles de toneladas por año.
- El presente complejo de captura puede por ejemplo usarse en una proporción (peso / peso) de complejo: PET en el intervalo de 1:5 a 1:500, como 1:10 – 1:15. Además la cantidad de, por ejemplo, etilenglicol:PET puede variar de 1:2 a 1:20, por ejemplo de 1:3 a 1:5. Los polímeros residuales pueden ser un único tipo de polímero, como PET, PEF, PA, etc, y también una mezcla de ellos. Típicamente comprenden de 50 a 99,9 % en peso de un polímero específico, como PET, siendo el resto impurezas, otros polímeros, otros compuestos, etc.
- La invención se detalla adicionalmente mediante las figuras y ejemplos que acompañan, los cuales son a título de ejemplo y explicativos de la naturaleza de la misma y no limitan el alcance de la invención. Para las personas que conocen la técnica, resultará evidente que se pueden concebir muchas variantes, obvias o no, que caen dentro del alcance de la protección definida por las presentes reivindicaciones.

### Compendio de las figuras

- La figura 1 a-e muestra reacciones químicas y complejos de captura.

### Descripción detallada de las figuras

- La figura 1a muestra reacciones químicas. En ellas, el poli(tereftalato de etileno) se degrada en 1,2-etanodiol. Se han obtenido resultados similares con el complejo de captura de la presente invención; en un ejemplo se usa como entidad catalizadora aromática butilimidazol (bim). Como resultado de ello se forma el bis(2-hidroxietil)-éster del ácido tereftálico (BHET). Además, se muestra que el BHET se puede convertir en dímeros y oligómeros (que típicamente tienen de 3 a 12 monómeros).

- La figura 1b muestra una representación esquemática del presente complejo de captura. En ella, A representa una nanopartícula, como maghemita, B es un grupo puente unido directamente a la nanopartícula, como un trisilanolpropil, y C es una entidad catalizadora, unida directamente al grupo puente, donde C1 es una fracción catalizadora positiva, como bim, y C2 es una fracción catalizadora negativa, como  $\text{Cl}^-$ . Si está presente (aquí no se muestra), un apéndice se podría extender desde la nanopartícula.

La figura 1c muestra una nanopartícula A rodeada por un cierto número de grupos puente y entidades catalizadoras y unidos a la nanopartícula.

- La figura 1d muestra un ejemplo de cómo hacer una realización del complejo de captura de la invención. En una primera etapa se hace reaccionar 3-cloropropil-trietoxisilano con 1-butilimidazol a lo largo de toda la noche con calentamiento para formar un sub-complejo BC; aquí el grupo butilo forma el apéndice. La temperatura es de 320 a 360 K, y, dependiendo de la temperatura, el tiempo de reacción es de 30 a 360 minutos. La reacción proporciona casi un 100 % de subcomplejo BC. Después, el subcomplejo BC se injerta sobre nanopartículas que comprenden óxido de hierro. En este ejemplo, debido a la presencia del grupo de ácido carboxílico, se entiende que el injerto da como resultado la adhesión. De manera alternativa, en presencia de un grupo silanol, el injerto puede ser en forma de enlace químico.

- Las figuras 1d y 1e muestran las ecuaciones de reacción para la formación del complejo de captura de la invención según una realización preferida. En una primera etapa (figura 1d), se hace reaccionar 3-cloropropil-trietoxisilano con 1-butilimidazol a lo largo de toda la noche con calentamiento para formar un sub-complejo BC; aquí el grupo butilo forma el apéndice. La temperatura es de 320 a 470 K y el tiempo de reacción, dependiendo de la temperatura, varía desde 30 min a toda la noche. La reacción tiene un rendimiento de subcomplejo BC de casi 100 %. El intermedio resultante es la combinación de N-[3-(trietoxisilil)propil]butilimidazolío cargado positivamente y cloruro cargado negativamente. Posteriormente, se puede añadir un ácido de Lewis, como  $\text{FeCl}_3$ . Sin embargo, no se considera necesario. En una segunda etapa, mostrada en la figura 1e, los grupos etoxi de dicho producto de reacción se convierten en grupos hidroxilo, para dar como resultado un grupo silanol. En una tercera etapa, que se lleva a cabo por ejemplo en agua o en etanol o en etanol acuoso, el silanol reacciona con la superficie de la nanopartícula, preferiblemente en presencia de un ácido. El complejo de captura resultante puede luego (re)dispersarse en el disolvente deseado para la degradación del polímero, por ejemplo, en glicol.

### Ejemplos

- Se han realizado ensayos sobre PET coloreado y previamente con PET no coloreado. Los resultados son del mismo orden de magnitud tanto para conversión como para selectividad respecto de BHET. Como consecuencia de ello, los

inventores concluyen que un aditivo de color no tiene impacto al respecto, o apenas lo tiene. Incluso además los aditivos, como pigmentos, se pueden retirar de los productos de degradación con facilidad.

5 Ensayos similares a los anteriores se han realizado con una amplia gama de productos de material de PET en bruto, por ejemplo, vestidos de poliéster, alfombras de PET, material PET que provienen de la industria del automóvil, PET reciclado, bandejas de PET multicapa que contienen otros polímeros, como PE y PP. Los resultados de tales ensayos son del mismo orden de magnitud. Como consecuencia de ello, los inventores concluyen que el procedimiento es altamente insensible a las diferentes materias primas (PET) así como que es sólido.

10 En un ejemplo los inventores usaron 1 g del complejo de captura de la figura 1e y 5 g de PET. Los experimentos mostraron que todos los colorantes fueron eliminados por el complejo, ya que no se pudo detectar ningún color en la fase obtenida de agua/BHET/etilenglicol (EG). Se ha encontrado que el presente complejo es capaz de eliminar al menos 2,5 mg por gramo de complejo en un único uso; algunos ejemplos mostraron una eliminación de 25 mg de colorante por gramo de complejo de una única vez. Cuando se usa en una secuencia de por ejemplo cinco veces, se ha encontrado que el complejo elimina al menos 12,5 mg de colorante por gramo de complejo. Cuando se usa en un gran número de secuencias (por ejemplo, hasta 50 veces), no se ha encontrado ningún obstáculo o inconveniente en cuanto a eficiencia; por lo tanto, se considera que el complejo es capaz de eliminar al menos 125 mg por gramo de complejo. Tal capacidad se considera suficiente para la mayoría de las aplicaciones consideradas.

15 En una realización preferida, se lleva a cabo una etapa de lavado con el fin de eliminar el compuesto captado. De forma ventajosa, este lavado necesita ser realizado solamente después de una serie de sesiones o ciclos. Si la cantidad de aditivo es grande respecto de la cantidad de complejo de captura, el complejo de captura se puede lavar; típicamente, la capacidad de capturar aditivos por el complejo, tal como se ha indicado antes en el texto es relativamente grande y el complejo solo necesita lavarse cada 5-10 ciclos.

#### Otros ejemplos

##### Ejemplos encontrados de polímeros degradables:

Poliésteres: PET, PEF, PTT, PLA, policarbonato

25 Poliéteres: celulosas

Poliamidas: nailon 6

Líquidos iónicos probados:

30 Un ácido funcional de base imidazolio y un ácido funcional de base piperidinio, un ácido funcional de base piridinio, un ácido funcional de base pirrolidinio; todos con al menos grupos laterales R1 y R2 y un contraión X<sup>-</sup>. X se puede escoger entre F, Cl, Br, I, dicianamida, bis(trifluorometilsulfonyl)imida, preferiblemente Cl.

35 El grupo funcional R1 puede ser un ácido carboxílico (mono o multi, 1-4), mientras que el grupo funcional R2 puede ser un alcano, típicamente un alcano lineal o ramificado. Los grupos funcionales R1-R2 se han seleccionado independientemente y pueden ser (parcialmente) iguales o no. El grupo lateral R2 puede tener m u o átomos de carbono puede ser ramificado, mientras que el grupo lateral R1 que tiene n átomos de carbono (típicamente 4-20) es preferiblemente sin ramificar.

Sales metálicas:

Se han probado diversas sales metálicas que comprenden iones metálicos cargados con dos o tres cargas positivas y contraiones cargados negativamente, en especial de Fe, Ca, Co, Mn y los contraiones antes citados.

Grupo puente:

40 Para la fracción grupo puente se han probado ácidos funcionalizados y débiles, tales como ácidos carboxílicos y un oxisilano, como metoxisilano o etoxisilano.

Nanopartículas:

Se han probado diversas nanopartículas, tal como las que tienen O como contraion y Fe, Co y Mn como ion metálico y algunas combinaciones suyas. Estas funcionan bien.

45 El tamaño es, de manera típica, relativamente pequeño, de ahí lo de nanopartículas, con un valor inferior de 2nm y un valor superior de 500 nm. Ambas tienen algunas pequeñas ventajas y desventajas.

Recuperación del catalizador

La mayor parte o todo el catalizador se puede recuperar fácilmente, dependiendo del método de recuperación. Después de recuperarlo 30 veces, la cantidad recuperada usando recuperación magnética es mayor del 98 % de la

cantidad inicial, de manera que virtualmente no hay pérdidas. Si se usa filtración incluso se pueden recuperar cantidades mayores.

### Ejemplo 2: método de despolimerización

5 La escala de referencia de un experimento de laboratorio es 50 g de etilenglicol (EG) en un matraz de 100 ml. La proporción de masas de referencia de la reacción es 1 g de partículas de complejo de catalizador seco, 5g de PET : 50 g de EG. El complejo de captura de referencia comprende nanopartículas de magnetita de 5 nm, trisilanolpropil como grupo puente y un líquido iónico (bim)FeCl<sub>4</sub> o (bmim)FeCl<sub>4</sub>. Una reacción de referencia se ejecutó de la siguiente manera:

10 La dispersión de complejo catalizador se homogeneizó agitando durante 5 minutos manualmente. A 10 g de dispersión de complejo de captura se añadieron 41 g de EG y los líquidos se mezclaron a mano brevemente para homogeneizar la dispersión. A continuación, se añadieron 5 g de escamas de PET y el matraz de fondo redondo se puso en el montaje de calentamiento. Las escamas de PET se prepararon a partir de botellas de PET coloreado disponibles comercialmente, obtenidas en SPA®, como SPA® Reine (botellas de PET coloreadas en azul) y SPA® Sparkling (botellas de PET coloreadas en rojo). Se inició el calentamiento y, después de 20 minutos, la mezcla de reacción había alcanzado la temperatura de reacción de 150-200 °C. La reacción se siguió a lo largo del tiempo tomando muestras para controlar el proceso para medir la concentración de BHET producida en función del tiempo. La concentración de BHET se determinó mediante HPLC. Los resultados se dan en la tabla 1. Se encontró que las condiciones de reacción (temperatura, concentración del complejo de captura, tipo y tamaño de la nanopartícula) se podían variar en intervalos suficientemente amplios.

20 Tabla 1: Conversión de PET en BHET en función del tiempo para una reacción de despolimerización de PET de referencia

Tiempo (minutos)	Conversión de PET en BHET (%)
5	1,7
10	5,4
15	10,0
20	10,5
35	31,8
45	51,5
60	92,4

### Ejemplo 3

25 Después de la reacción de despolimerización, se añadió agua en una proporción 1:1 y se separó el complejo de captura de la corriente líquida que contenía el monómero mediante separación magnética. Se decantó la fase líquida, dejando el complejo de captura como una capa de aspecto pastoso en el fondo del matraz. El complejo de captura se pudo volver a dispersar fácilmente con etilenglicol. Para liberar los colorantes del complejo de captura, se añadió un disolvente orgánico, por ejemplo, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se removió vigorosamente. El complejo de captura se sedimentó magnéticamente dejando un líquido sobrenadante transparente rojo o azul, dependiendo del tipo de botella usado para las escamas. El líquido sobrenadante se puede decantar y el complejo de captura se puede redispersar de nuevo en etilenglicol.

### Ejemplo 4

35 Se repitieron los ejemplos 2 y 3 utilizando botellas de PET blancas, que contenían un pigmento de color blanco, aparentemente TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, cuando se realizó la sedimentación magnética en presencia del disolvente orgánico para liberar el pigmento, se dejó la fase líquida con el complejo de captura sedimentado. Se dejó que permaneciera así durante toda la noche y al día siguiente, una capa blanca de partículas de pigmento había sedimentado sobre la parte superior del complejo de captura sedimentado.

### Ejemplo 5: preparación de un complejo de captura catalizador

Preparación del vinculador-complejo catalizador (puente catalizador)

40 Se mezcla un alquil imidazol con un halógenosilano en una proporción molar 1:1 y se agita la mezcla a temperaturas ligeramente elevadas durante 8 horas.

Preparación del complejo catalizador

Se preparan las nanopartículas basándose en el método descrito en primer lugar por Massart et al. en 1981:

5 Se mezcla una disolución de Fe(II) con una disolución de Fe(III) en una proporción molar 1:2, respectivamente. Las nanopartículas de óxido de hierro se forman mediante una reacción de co-precipitación en medio básico, mientras se agita la mezcla. Posteriormente, las partículas resultantes de óxido de hierro se lavan con agua y etanol.

A continuación, una cantidad adecuada de vinculador-complejo catalizador diluido en etanol se mezcla bien con la dispersión de las partículas de óxido de hierro, tras lo cual se añade amoníaco. La mezcla de reacción se agita durante 15 horas. Dependiendo de la proporción entre vinculador-complejo catalizador y nanopartículas la cantidad de vinculador-complejo catalizador por nanopartícula puede variar.

10 Las partículas se lavan con acetona antes de su redispersión en etilenglicol.

La invención, aunque se describe en un contexto explicativo detallado se puede entender mejor junto con los ejemplos y figuras que acompañan el texto.

**REIVINDICACIONES**

1. Uso de un complejo de captura reutilizable mejorado para captar de forma que se pueda liberar un aditivo en un material polimérico que se va a degradar, donde el material polimérico es un polímero de condensación, donde el complejo de captura no es dispersable en agua y comprende una entidad catalizadora, una nanopartícula magnética y un grupo o fracción puente únicamente entre la entidad catalizadora y la nanopartícula magnética, donde la entidad catalizadora y el grupo puente están unidos por un enlace químico covalente y donde el grupo puente y la nanopartícula están unidos mediante un enlace covalente,
 

5

donde la entidad catalizadora comprende una fracción heterocíclica aromática que tiene al menos un átomo de nitrógeno y que lleva una carga positiva, y una fracción cargada negativamente, donde la carga negativa está sobre un grupo complejo de sal metálica que tiene un ion metálico cargado con dos o tres cargas positivas o un contraion cargado negativamente;

10

donde las nanopartículas tienen un diámetro promedio de 2 nm a 500 nm y

donde el grupo puente y la entidad catalizadora unido a él están presentes en una cantidad de  $5 \cdot 10^{-10} - 0,1$  moles / gramos de nanopartícula.

15
2. Uso según la reivindicación 1, en el que el grupo puente es uno o más entre un ácido orgánico débil, grupos que comprenden sililo y silanol.
3. Uso según la reivindicación 1, en el que las partículas magnéticas son al menos de un tipo de los siguientes: partículas ferromagnéticas, partículas anti-ferromagnéticas, partículas ferrimagnéticas, partículas magnéticas sintéticas, partículas paramagnéticas, partículas superparamagnéticas, donde las partículas magnéticas comprenden preferiblemente óxido de hierro, o donde las nanopartículas comprenden un óxido metálico.
 

20
4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde el grupo de enlace de la fracción puente se une a un átomo de nitrógeno de la fracción heterocíclica aromática.
5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde el anión es un grupo de complejo de sal que comprende  $Fe^{3+}$ , donde las nanopartículas son al menos de un tipo de las siguientes: ferrita, magnetita, hematita y maghemita y donde las nanopartículas tienen un diámetro promedio de 3 nm a 100 nm.
 

25
6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el polímero de condensación es uno o más de los siguientes: un poliéster, una poliamida, una poliamina, un polipéptido, y un poliéter, preferiblemente, un poliéster.
 

30
7. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el aditivo es un aditivo hidrofóbico.
8. Método de capturar un aditivo que se puede liberar de un material polimérico, donde el polímero es uno o más de los siguientes: un poliéster, una poliamida, una poliamina, un polipéptido y un poliéter, que comprende las etapas de
 

35

proporcionar el aditivo, en el que el polímero proporciona el aditivo cuando se degrada y donde el polímero es una mezcla de polímeros de desecho, y

captar el aditivo con adición de un exceso del complejo de cualquiera de las reivindicaciones 1-7.
9. Método según la reivindicación 8, en el que el aditivo y el complejo están presentes en una disolución hidrofílica, preferiblemente de un alcohol o alquenodiol, y que comprenden además las etapas de
 

40

precipitar el complejo y el aditivo,

eliminar la disolución hidrofílica,

añadir un agente de lavado, que comprende preferiblemente un disolvente hidrofóbico,

disolver el aditivo en el agente de lavado, y

recuperar el complejo.
10. Método según las reivindicaciones 8-9, en el que el polímero es un poliéster, donde el poliéster es preferiblemente un material de desecho procedente de botellas de poliéster.
11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 8-10, en el que el aditivo tiene un tamaño promedio de 1 a 100 nm y un peso molecular de 10 a 5000 Dalton.

12. Método según cualquiera de las reivindicaciones 8-11, en el que el polímero es poli(tereftalato de etileno) (PET) o poli(furanoato de etileno) (PEF), el disolvente hidrofílico es etanodiol, el catalizador comprende imidazolio y  $\text{FeCl}_4^-$  o  $\text{Cl}^-$ , el grupo puente es trietoxisililpropil o trihidroxisililpropil y la nanopartícula es al menos una entre las siguientes: magnetita, hematita y maghemita.
- 5 13. Método según cualquiera de las reivindicaciones 8-12, en el que el complejo de captura se lava después de 5 a 10 ciclos.
14. Método según las reivindicaciones 8-13, en el que al menos un aditivo es un pigmento orgánico.
15. Método según las reivindicaciones 8-13, en el que al menos un aditivo es un pigmento de base metálica, en el que el aditivo es por ejemplo un pigmento de  $\text{TiO}_2$ .

10



