

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 786 627**

51 Int. Cl.:

C08J 11/16 (2006.01)

C08J 11/24 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2015 PCT/NL2015/050907**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2016 WO16105200**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2015 E 15841112 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 3237513**

54 Título: **Degradación de polímero**

30 Prioridad:

23.12.2014 NL 2014050

23.12.2014 NL 2014048

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.10.2020

73 Titular/es:

IONIQA TECHNOLOGIES B.V. (100.0%)

De Lismortel 31

5612 AR Eindhoven, NL

72 Inventor/es:

HOOGHOUDT, TONNIS;

PHILIPPI, VINCENT y

VILAPLANA ARTIGAS, MARCEL

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 786 627 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

Degradación de polímero

Campo de la invención

5 La presente invención es en el campo de un método de degradación de un polímero para dar lugar a oligómeros y/o monómeros en un disolvente, usando un catalizador y una partícula magnética funcionalizada que comprende un catalizador que es capaz de degradar el polímero para dar lugar a oligómeros y/o monómeros. El presente método y la partícula proporcionan una elevada selectividad y una elevada relación de conversión.

Antecedentes de la invención

10 Con respecto a la degradación de los polímeros usados (o plásticos), típicamente presentes como producto o material, se aprecia que en general ésta se encuentra impedida por la falta de métodos de separación (por ejemplo, separación de un primer polímero a partir de un segundo polímero, tal como polietileno (PE) y polipropileno (PP)). Como consecuencia de ello, se usa una cantidad significativa de los polímeros usados como combustible, los cuales se someten a combustión.

15 Se aprecia que el reciclaje químico de polímeros tales como poli(tereftalato de etileno) (PET) se considera rentable únicamente mediante la aplicación de líneas de reciclaje de capacidad relativamente elevada de, por ejemplo, más de 50 ktoneladas/año. De la manera más probable, dichas líneas únicamente se pueden combinar con sitios de producción pertenecientes a productos de polímeros muy grandes. En el pasado se han llevado a cabo diversos intentos de magnitud industrial para establecer dichas plantas de reciclaje químico, pero sin éxito rotundo. Incluso el prometedor reciclaje químico, por ejemplo, en Japón, no ha supuesto una brecha industrial hasta el momento; parece haber dos motivos: en primer lugar, la dificultad de suministrar botellas de residuo de forma coherente y continua en la cantidad enorme requerida en un único emplazamiento, y, en segundo lugar, los precios cada vez mayores y la volatilidad de precios de las botellas recogidas. Por eso, a pesar de las cantidades enormes de PET producido al año (> 50.000 ktoneladas), que generan cantidades similares de residuos, no se ha introducido ningún proceso que sea viable desde el punto de vista de rentabilidad.

25 Otra cuestión es que si la separación resulta (parcialmente) exitosa, la degradación para dar lugar a unidades constitutivas más pequeñas todavía resulta difícil. Muchos métodos o procesos no son suficientemente selectivos, es decir, la discriminación, mostrada por un reactivo en ataque competitivo sobre dos o más sustratos o sobre dos o más posiciones en el mismo sustrato, es relativamente baja. Típicamente, se expresa cuantitativamente por medio de relaciones o constantes de velocidad de las reacciones que entran en competición, o mediante logaritmos en base diez de dichas relaciones. Además, la conversión es demasiado baja; la conversión eficaz de los reaccionantes (polímeros) en los productos deseados (monómeros u oligómeros) sin mucha producción de residuos en términos de productos secundarios supone un problema. Como consecuencia de ello, el rendimiento, con respecto al producto de la conversión de tiempos de selectividad, resulta también demasiado bajo.

35 Un problema con el uso de catalizadores, especialmente catalizadores libres en un disolvente, es que resulta prácticamente imposible recuperar el catalizador tras el primer uso. Típicamente, como los catalizadores son bastante costosos, sería deseable recuperar el catalizador, al menos en gran medida, y reutilizar el catalizador una segunda vez y preferentemente muchas más veces. Sería aceptable un residuo de catalizador pequeño, si el residuo es del orden de unas pocas unidades en porcentaje o menos. A este respecto, Wang (en Wang et al. <w> Fe-containing magnetic ionic liquid as an effective catalyst for glycolysis of poly (ethylene terephthalate)", Cat. Comm. 11 (2010), pp. 763-767 y en Eur. Pol. J., Pergamon Press Oxford, vol. 45, nº. 5, 1 mayo de 2009, pp. 1535-1544) y Xueyuan Zhou et al. (en Pure and Applied Chemistry, Vol. 84, nº. 3, 1 de enero de 2012, pp. 789-801) mencionan la degradación de PET usando un catalizador, sin reutilización del catalizador y con resultados moderados. La cantidad de catalizador usada en estos procesos es relativamente elevada (un 17-80 % en peso de catalizador por peso de PET) y los resultados están lejos de ser óptimos.

45 Además, en general, se considera una desventaja combinar un catalizador con un soporte. Entre otros, se ponen en peligro la selectividad y la conversión, así como el catalizador disponible. Como tal, en comparación con el catalizador no combinado, típicamente se requiere el uso de más catalizador con el fin de obtener resultados similares, e incluso entonces la selectividad y la conversión empeoran aún más. En este sentido, Valkenberg et al. en "Immobilisation of ionic liquids on solid supports", Green Chemistry, 2002 (4), pp. 88-93, muestran líquidos iónicos ligados a soportes sólidos, por ejemplo, un óxido metálico, tal como TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, etc. Lee en "Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications", Chem. Commun., 2006, pp. 1049-1063 menciona catalizadores similares. Se refiere a un sistema de dos fases. Los resultados de la actividad catalítica sometidos a ensayo se consideran bastante pobres, aparte de algunas excepciones, especialmente en términos de conversión y selectividad. Valkenberg, en la Tabla 3 muestra una comparación entre un Fe-IL en estado no soportado y en estado soportado. Para anisol, la conversión disminuye de un 90 % a un 6,5 % (o aproximadamente un 30 % para carbón vegetal) y para m-xileno disminuye de aproximadamente un 34 % a un 15 % (o aproximadamente un 18 % en carbón vegetal). De este modo, típicamente no se considera un soporte macroscópico para un líquido iónico a la vista de la conversión. Es importante optimizar de forma adicional las condiciones de

reacción. En otras palabras, no se considera el uso de los catalizadores sobre un soporte.

En general, se usa la mayoría de catalizadores para la síntesis de moléculas y similares, no para la degradación. Típicamente, los catalizadores y especialmente los complejos de catalizador, y la función de un catalizador son sensibles a los contaminantes presentes; en otras palabras, funcionan únicamente de manera apropiada bajo condiciones limpias y relativamente puras. Como resultado de la contaminación, es necesario sustituir los catalizadores de forma regular y típicamente se adopta un cuidado extremo para no introducir contaminantes. Eso puede ser el motivo por el cual típicamente los catalizadores no se consideran para los procesos de degradación, ya que estos procesos introducen contaminantes casi de forma inherente.

En algunos casos, los catalizadores metálicos están directamente ligados a una nanopartícula. Dichos catalizadores se usan típicamente para la síntesis, pero no para la degradación, y desde luego no para una reacción con al menos un reaccionante sólido. A este respecto, se aprecia que, para la síntesis, se ejecuta una reacción entre dos o más componentes, en la que los dos o más componentes están en contacto estrecho, tal como en un disolvente. La naturaleza y los parámetros relevantes de una reacción de síntesis se consideran bastantes diferentes de las reacciones de degradación; por ejemplo, se pueden usar cantidades relativamente bajas de catalizador y se puede obtener un rendimiento relativamente elevado en condiciones óptimas. Por tanto, cabe esperar que las consideraciones de las reacciones de síntesis no resulten aplicables en general a las reacciones de degradación.

El documento WO2014/14266A1 divulga una nanopartícula magnética funcionalizada o dispersión magnética funcionalizada con un grupo químico apropiado para recuperación del catalizador, funcionalizada con un catalizador activo, funcionalizada con un polielectrolito, funcionalizada con un polímero y funcionalizada con un grupo químico reactivo.

La solicitud PCT/NL2014/050418, publicada como documento WO2014/209117A1 describe un complejo de catalizador que comprende una nanopartícula magnética, un resto de unión y una entidad de catalizador, estando dicho resto de unión ligado por medio de un enlace covalente a la nanopartícula y estando ligada la entidad de catalizador al resto de unión. La entidad de catalizador comprende un resto aromático con carga positiva, preferentemente un heterociclo que comprende al menos un átomo de nitrógeno, y un resto negativo. El complejo de catalizador se usa para la degradación de materiales poliméricos, tales como poliésteres y poliéteres.

Las reacciones pueden tener lugar en diversos tipos de reactores. En química de flujo, la reacción química se opera en una corriente que fluye de forma continua en lugar de producción por lotes. En otras palabras, las bombas mueven el fluido al interior de un tubo, y donde los tubos se unen unos con otros, los fluidos entran en contacto unos con otros. Si estos fluidos son reactivos, tiene lugar la reacción. La química de flujo es una técnica bien establecida para uso a gran escala, cuando se fabrican grandes cantidades de un material concreto. Con frecuencia, se usan micro-reactores.

Diversos documentos de patente y documentos científicos citan fluidos que comprenden partículas magnéticas.

Los fluidos magnéticos son una clase de materiales inteligentes que modifican sus propiedades de forma reversible y relativamente rápida (milisegundos) en presencia de un campo magnético externo. Estos fluidos pueden mostrar cambios en la viscosidad aparente de varios órdenes de magnitud, cuando se aplica un campo magnético, tal como una densidad de flujo magnético del orden de aproximadamente 1 T.

La presente invención proporciona un método mejorado para la degradación de polímeros típicamente presentes en un material polimérico, que soluciona al menos una de las ventajas anteriores, sin poner en peligro la funcionalidad y las ventajas.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere en un primer aspecto a un método mejorado de acuerdo con la reivindicación 1, que muestra mejoras principales con respecto a la técnica anterior, por ejemplo, en términos de selectividad (un 93 % frente a un 59,2 %), conversión, rendimiento, una cantidad muy baja de catalizador usada por cantidad de producto degradado/obtenido (un 0,2-18 % en peso frente a un 17-80 % en peso de [peso de catalizador/peso de polímero]), uso de energía (1 hora frente a 4 horas; con ello mucho más rápido), insensibilidad frente a contaminantes, tales como sustancias ambientales, tales como sustancias ambientales, insensibilidad frente a la composición de materias primas (es decir, el tipo de polímero objeto de degradación y el tipo de aditivo), etc. Puesto en números, la presente invención proporciona una conversión de aproximadamente un 100 %, una selectividad significativamente mayor de un 90 % (frente a algún 59,2 % de la técnica anterior), reutilización del catalizador (más de 50 veces, estando ausente en los procesos de degradación de la técnica anterior), permitiendo cualquier mezcla de polímeros residuales (no mostrado en la técnica anterior, típicamente bien limpios, bien separados, que tiene un tipo/fuente de material, se requiere para los procesos de la técnica anterior), se puede usar una temperatura y presión relativamente modestas (200 °C frente a por ejemplo, 350 °C), etc. Se aprecia que el presente complejo de catalizador muestra una acción localizada y mejorada. También se aprecia que típicamente la mejora en un aspecto (parámetro) implica un deterioro en otro aspecto (parámetro); el presente intervalo de mejoras en diversos aspectos de forma conjunta resulta, en ese sentido, sorprendente. Para diversos detalles del presente método y complejo de catalizador usados en el presente documento, se hace referencia a las Solicitudes Internacionales

PCT/NL2014/050418 y WO2014/142661A2, presentadas por el mismo solicitante.

El presente complejo de catalizador comprende tres elementos distinguibles: una nanopartícula, un resto de unión ligado por medio de un enlace covalente, a la nanopartícula y una entidad de catalizador (químicamente, por medio de un enlace covalente) ligado al resto de unión. El resto de unión únicamente está entre el catalizador y la nanopartícula, respectivamente. El presente complejo es, por ejemplo, diferente de un complejo que tiene un resto de unión que cubre por completo una nanopartícula, tal como en una partícula de núcleo-cubierta.

La presente nanopartícula es de naturaleza magnética. Como tal, se incluyen nanopartículas que comprenden un material magnético, así como también partículas que se puedan magnetizar de forma suficiente bajo campos magnéticos modestos relativos, aplicándose en el presente método. El uso de nanopartículas magnéticas tiene la ventaja de que éstas, por ejemplo, se pueden recuperar por medio de atracción magnética después del uso. De manera apropiada, las nanopartículas magnéticas contienen un óxido de hierro, manganeso y/o cobalto, o combinaciones de los mismos. Se prefiere óxido de hierro, por ejemplo, pero no exclusivamente en forma de Fe_3O_4 . Otro ejemplo apropiado es CoFe_2O_4 .

Se ha encontrado que la nanopartícula debería ser suficientemente pequeña para que el complejo de catalizador funcione como catalizador, degradando de este modo el presente polímero para dar lugar a unidades más pequeñas, en las que el rendimiento de estas unidades más pequeñas, y específicamente los monómeros de las mismas, sea suficientemente elevado con fines comerciales. Se aprecia en este sentido que el valor comercial de los polímeros residuales objeto de degradación es relativamente pequeño, es decir, el coste de degradación debería ser pequeño también. Se ha encontrado además que la nanopartícula debería ser suficientemente grande con el fin de permitir la reutilización del presente complejo por medio de la recuperación del presente complejo de catalizador. Resulta económicamente desfavorable que el complejo de catalizador se retire con otro producto residual o de degradación obtenido. Las nanopartículas apropiadas tienen un diámetro promedio de 2-500 nm. Es preferible usar nanopartículas que comprendan óxido de hierro. La entidad de catalizador, que se selecciona, puede estar ligada a continuación a las nanopartículas magnéticas presentes.

La presente entidad de catalizador comprende al menos dos restos. Se ha encontrado que contribuyen a al menos algunas de las presentes ventajas. La primera se refiere a un resto aromático que tiene carga positiva (catión). La segunda se refiere a un resto, típicamente un resto de complejo salino, que tiene carga negativa (anión). La carga positiva y negativa típicamente se equilibran una con la otra. Se ha encontrado que los restos con carga positiva y negativa tienen un efecto sinérgico y mejorador del proceso de degradación del polímero en términos de conversión y selectividad, especialmente a la vista de la degradación de los poliésteres y poliéteres.

Preferentemente, el resto aromático comprende un heterociclo, que tiene al menos uno, preferentemente al menos dos átomos de nitrógeno, tal como un imidazol, preferentemente butilmetilimidazolío (bmim^+), etilimidazolío o butilimidazolío (bim^+). Preferentemente, el resto aromático estabiliza una carga positiva. El heterociclo puede tener 5 o 6 átomos, preferentemente 5 átomos. Típicamente, el resto aromático porta una carga positiva. Si el nitrógeno está presente la carga no está sobre el nitrógeno.

El resto cargado negativamente (anión) puede hacer referencia a un resto de complejo salino, preferentemente un resto de complejo salino metálico, que tiene un ion metálico con carga más dos o más tres, tal como Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} y Cu^{2+} , y contra-iones con carga negativa, tales como halógenuros, por ejemplo, Cl^- , F^- y Br^- . En un ejemplo, la sal es un resto de complejo salino que comprende Fe^{3+} , tal como un halógeno, por ejemplo, FeCl_4^- . Alternativamente, se puede hacer uso de contra-iones sin un complejo salino metálico, tales como haluros conocidos de por sí.

La presente entidad de catalizador y nanopartícula se combinan por medio de un resto de unión. La persona experta en la técnica esperaría que la entidad de catalizador de unión, tal como de acuerdo con la invención, sobre un soporte pusiera en riesgo el funcionamiento de la entidad de catalizador, al menos en cierto sentido. En este sentido, no se considera que la presente nanopartícula sea un soporte. Sorprendentemente, la presente molécula de unión en combinación con la nanopartícula proporciona un complejo de catalizador que funciona casi tan bien o mejor que la propia entidad de catalizador. Para el rendimiento del proceso en términos de conversión, se han de tener en cuenta la conversión, selectividad y viabilidad económica de las necesidades anteriores; de lo contrario, no se obtiene degradación eficaz, por ejemplo, en términos de conversión, selectividad y viabilidad económica. El presente resto de unión proporciona las características anteriores (además de la presente nanopartícula). Se aprecia que hasta ahora no se había proporcionado un proceso viable para la degradación del polímero.

En un ejemplo del presente complejo de catalizador, las partículas magnéticas tienen un diámetro promedio de 2 nm-500 nm, preferentemente de 3 nm-100 nm, más preferentemente de 4 nm-50 nm, tal como 5-10 nm. Como se ha indicado anteriormente, las partículas preferentemente no son demasiado grandes y no son demasiado pequeñas. Se ha encontrado que, por ejemplo, en términos de rendimiento y recuperación del complejo de catalizador un tamaño de partícula bastante pequeño de 5-10 nm resulta óptimo. Se aprecia que el término "tamaño" se refiere a un diámetro promedio de partículas, en el que el diámetro real de una partícula puede variar bastante debido a las características de la misma. El tamaño viene determinado por la partícula individual. Además, se pueden formar agregados, por ejemplo, en la disolución. Típicamente, estos agregados tienen tamaños dentro del intervalo de 50-200 nm, tal como 80-150 nm, por ejemplo, 100 nm. Las partículas y su distribución se pueden medir,

por ejemplo, por medio de dispersión de luz, por ejemplo, usando un aparato de Dispersión de Luz Dinámica Malvern, tal como uno de la serie NS500. De un modo más laborioso, típicamente aplicado para tamaños de partícula más pequeños e igualmente aplicable a tamaños grandes, se toman EM-imágenes representativas y se miden los tamaños individuales sobre la imagen. Para un promedio, se puede tomar un promedio de peso expresado en número. En una aproximación, se puede tomar el promedio como el tamaño con el número más elevado de partículas o un tamaño mediano.

En un ejemplo del presente complejo de catalizador, se proporciona el resto de unión en una cantidad de (resto de unión en moles/gr de partícula magnética) $5 \cdot 10^{-6}$ -0,1, preferentemente de $1 \cdot 10^{-5}$ -0,01, más preferentemente de $2 \cdot 10^{-5}$ - 10^{-3} , tal como de $4 \cdot 10^{-5}$ - 10^{-4} . Típicamente, el resto de unión también puede estar ligado a la nanopartícula por medio de un enlace covalente. Es preferible que tenga una cantidad relativamente grande en términos de por ejemplo, rendimiento, consumo energético, etc., mientras que en términos de cantidad de catalizador y coste del mismo, se encuentra disponible una cantidad bastante más pequeña, especialmente ya que las nanopartículas magnéticas se consideran una parte relativamente barata del complejo de catalizador. Sorprendentemente, el presente método se puede llevar a cabo con cantidades muy pequeñas de complejo de catalizador, en comparación con los métodos de la técnica anterior.

De acuerdo con el método de la presente invención, se proporciona el polímero sólido en un disolvente apropiado. Como tal, el presente método se puede considerar como proceso de degradación líquido-sólido apoyado por la adición de un complejo de catalizador recuperable. Para la glicólisis, el disolvente es un mono- o di-alcohol, tal como un alcohol o alcanodiol, tal como metanodiol, etanodiol y propanodiol. En la presente memoria, el disolvente también funciona como reaccionante. Los inventores han encontrado que, a la vista de la recuperación del presente complejo de catalizador, no todos los disolventes resultan apropiados. Algunos disolventes forman una "dispersión" estable con el complejo de catalizador; en tal caso en la etapa de recuperación se puede proporcionar un segundo catalizador, por ejemplo, que funciona como agente de lavado, y posteriormente se puede recuperar el complejo de catalizador usando un campo electromagnético.

El método se puede llevar a cabo por lotes, de forma continua, semicontinua y combinaciones de los mismos. En una realización ventajosa, el método comprende una primera etapa que implica un pretratamiento y una segunda etapa para la conclusión completa o sustancial de la reacción de degradación.

Preferentemente, la primera etapa se lleva a cabo para maximizar la transferencia térmica a cualesquiera componentes del reactor, es decir, polímero, disolvente y complejo de catalizador, sin aumentar la aglomeración. Dichos componentes se tienen que mezclar para constituir una dispersión a temperatura elevada. Preferentemente, se hace uso de un reactor provisto de un medio de mezcla, tal como un mezclador rotatorio, que preferentemente está provisto de álabes de mezcla. De manera apropiada, el reactor de la primera etapa se realiza para tener un tiempo de residencia relativamente corto, por ejemplo, menos de 5 minutos, preferentemente como máximo de 2 minutos.

En una realización, se proporciona calor a la mezcla por medio de vapor, preferentemente vapor sobrecalentado. El vapor se puede conducir en un canal alrededor del recipiente de reactor, para calentar el recipiente del reactor. Alternativa o adicionalmente, el vapor se puede conducir a través del reactor y/o a través de un tubo interno dentro del reactor. Dado que el reactor se tiene que calentar por encima de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, y preferentemente a una temperatura y presión a las cuales el disolvente permanece en estado líquido o podría darse ebullición, la licuefacción del vapor no sucede o sucede únicamente en un sentido limitado. Como consecuencia de ella, el vapor se puede separar de la dispersión y la dispersión no se diluye de forma significativa.

Preferentemente, la segunda etapa se lleva a cabo en uno o más reactores de flujo pistón, para permitir un contacto apropiado entre el complejo de catalizador, el polímero y el disolvente. En una implementación preferida, el reactor de flujo pistón comprende una pluralidad de elementos de reactor con forma de tubo, que están dispuestos en paralelo. El número de elementos del reactor dispuestos en paralelo está, por ejemplo, dentro del intervalo de 10-100, preferentemente de 20-50. Con esta implementación, se puede usar la pared de dicho elemento de reactor con forma de tubo como medio de calentamiento (o enfriamiento), es decir, para mantener la temperatura deseada. Además, se considera que la forma de tubo resulta beneficiosa para controlar la disminución de presión en el reactor, y con ello el tiempo de residencia. Además, se considera que la subdivisión de la dispersión calentada en una pluralidad de elementos de reactor con forma de tubo garantiza que el flujo sigue siendo homogéneo.

De acuerdo con un aspecto adicional, la invención se refiere a un sistema de reactor como en la reivindicación 9. En una realización preferida, el sistema de reactor tiene una primera etapa y una segunda etapa, en la que la segunda etapa está configurada para reacción de flujo pistón por medio de una pluralidad de elementos de reactor con forma de tubo. Este sistema de reactor, como en la reivindicación 10, es el más apropiado para el complejo de catalizador como se ha descrito anteriormente y a continuación, pero también se puede usar para el complejo de catalizador relacionado, tal como complejos de catalizador con otra nanopartícula diferente de la nanopartícula magnética. La invención además se refiere al uso del sistema de reactor de la invención para la degradación de los polímeros, tales como poliésteres, como en la reivindicación 13.

El presente método tiene una materia prima menos selectiva, de manera que se puede proporcionar desde un

polímero virgen (tal como PET) a otras diversas fuentes recuperadas. También se proporciona un proceso de energía relativamente baja. Como consecuencia de ello, se considera que el polímero producido a partir de los presentes productos de degradación se produce de forma “verde”, tal como en el caso de PET hasta un 25 %.

5 De acuerdo con la invención, el método implica una dispersión, que comprende un disolvente, un polímero objeto de degradación y un complejo de catalizador. Se aprecia que, en general, resulta difícil obtener una dispersión estable (en el tiempo). En este sentido, el presente método se distingue en sí mismo de una reacción con un catalizador sobre soporte, lo cual se refiere eficazmente a un sistema de dos fases, que no resulta apropiada para la degradación del polímero.

10 La temperatura y presión del método se ajustan a las condiciones de reacción de acuerdo con la invención, en el que la temperatura aumenta hasta 170-200 °C y la presión está dentro del intervalo de 90 kPa-10.000 kPa. Típicamente, se prefiere una temperatura bastante elevada en términos de velocidad de reacción; se prefiere una temperatura más baja en términos de consumo energético. De igual forma, se prefiere bastante una presión más elevada; a la vista de la complejidad de la instalación se prefiere una presión más baja, es decir que la presión sea de aproximadamente 100 kPa. Es una ventaja del presente método que se pueda usar una temperatura
15 relativamente baja, sin poner en riesgo el rendimiento. También es una ventaja que usando condiciones de presión y temperatura relativamente moderadas se pueda llevar a cabo la presente degradación en un tiempo relativamente reducido. Esto proporciona, por ejemplo, un rendimiento relativo elevado, una instalación relativamente más pequeña y menor consumo de materiales y energía.

20 Otra ventaja adicional del presente método es que el método es relativamente insensible (por ejemplo, en términos de rendimiento) para los polímeros mixtos que se proporcionan. Los polímeros mixtos se pueden relacionar con una combinación de dos o más tipos diferentes de polímeros, tales como poliésteres diferentes, tales como PET, poli(furanoato de etileno) (PEF), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT) y poli(tereftalato de butileno) (PBT), con una combinación de un tipo de polímero que tiene diferentes propiedades, tales como color, espesor, origen, y combinaciones de los mismos. También el método es relativamente insensible a los contaminantes, tales como los
25 aditivos presentes en una composición polimérica, tal como pigmentos, materiales de relleno, filtros, que se separan durante el transcurso del proceso de degradación. Se comprende por parte de los inventores, que los aditivos se adhieren al complejo de catalizador. Particularmente, parece que los restos de unión y las entidades de catalizador adheridos de forma conjunta a las nanopartículas permiten la adsorción de los colorantes hidrófobos. Tras el proceso de degradación, se puede regenerar el complejo de catalizador, ya que se retiran los aditivos por medio de lavado. Se encontró en investigaciones preliminares que los tratamientos de degradación de diversos lotes de botellas de poliéster se pueden llevar a cabo antes de necesitar una etapa de lavado. También se puede procesar un material mixto que comprende, por ejemplo, un poliéster, tal como PET, y un material adicional, tal como una poliolefina, tal como PE, un material de silicona, poliamidas, etc. Como tal, el presente método se considera robusto, para su uso en condiciones relativamente sub-óptimas, tales como en una planta.

30 En comparación con los métodos de la técnica anterior, una característica del presente método es que se recupera el complejo de catalizador. De este modo, la presente invención proporciona una solución a al menos uno de los problemas anteriormente mencionados. También se considera que los diversos ejemplos y realizaciones de la presente invención descritos en relación a un aspecto de la invención sean aplicables a otro aspecto.

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

40 **Descripción detallada de la invención**

La presente invención se refiere, en un primer aspecto, a un método de acuerdo con la reivindicación 1.

Dentro de la presente invención, el término “poliéster” típicamente se refiere a un material polimérico o producto polimérico. En el presente método, el producto polimérico antes del procesado tiene un volumen promedio de 10-7 - 50 cm³, preferentemente 5*10⁻⁶ -5 cm³, más preferentemente 5*10⁻⁵ -0,5 cm³, incluso más preferentemente 5*10⁻⁴ - 0,05 cm³. Eso puede requerir una etapa de proceso extra de reducción del tamaño del producto de poliéster proporcionado, por ejemplo, trituración y molienda de botellas de PET. Una forma simple de evitar partes de producto polimérico demasiado grandes es mediante el uso de un tamiz apropiado que tenga un tamaño de malla requerido, o una secuencia de tamices. Puede resultar bastante costoso formar pellas o gránulos poliméricos; a la vista de los mismos, se prefieren gránulos o pellas bastante grandes, o colocar una cantidad diferente de los mismos que tenga una relación relativa de superficie/masa pequeña. A la vista de, por ejemplo, rendimiento y tamaño de la planta, se prefieren gránulos o pellas más pequeños. No obstante, a la vista de consideraciones de tipo sanitario y ambiental, preferentemente los gránulos o pellas no son demasiado pequeños. Se aprecia que también se pueden proporcionar botellas poliméricas como tales, posiblemente trituradas hasta cierto punto.

55 La concentración de polímero es de un 1-30 % en peso, preferentemente de un 2-30 % en peso, más preferentemente de un 5-25 % en peso, tal como de un 10-20 % en peso. A la vista del uso de un catalizador, se prefiere una concentración bastante más elevada. A la vista de la degradación, se prefiere una concentración bastante más baja. Típicamente, el polímero se proporciona en forma sólida. Preferentemente, el plástico que comprende el polímero se fragmenta para dar lugar a trozos pequeños. Se ha encontrado que el presente método y

el complejo de catalizador también se adaptan en los métodos en los que se degradan fibras naturales para dar lugar a partes pequeñas y/o se reciclan, tal como fibras de semillas, fibras de hojas, fibras de rafia, fibras de piel, fibras de fruta y fibras de tallo, tales como algodón, capoc, sisal, agave, cáñamo, ramio, ratán, vid, yute, kenaf, madera, papel, lana, lino, bambú y hierba.

5 El tiempo de residencia promedio del polímero en el reactor durante el cual se lleva a cabo la degradación es de 30 s – 3 horas, preferentemente de 60 s – 2 horas, más preferentemente de 2 [minutos]-1 hora, tal como de 5 [minutos]-30 [minutos]. Los períodos más cortos posibles se consideran relativamente cortos, especialmente en comparación con los procesos de la técnica anterior. Dependiendo, por ejemplo, del tamaño del reactor y de las condiciones de frontera, se pueden usar períodos más largos o más cortos. Por ejemplo, un proceso de presión elevada (500-3000 kPa) a una temperatura de 150 °C-350 °C conduce a tiempos de degradación muy reducidos, del orden de minutos. Eso indica que el presente método, y el complejo de catalizador usado en el mismo, proporcionan un cierto grado de libertad de diseño.

15 El reactor está seleccionado entre un tipo (semi)continuo, tal como un reactor de tanque agitado continuo (CSTR) y un reactor de tipo tubular, tal como un reactor de bucle, un reactor de flujo pistón, un reactor de flujo oscilatorio, un sistema de reactor de bucle de unidad-N y un tipo discontinuo y combinaciones de los mismos.

20 En un ejemplo del presente método, se lleva a cabo la degradación del polímero en al menos dos etapas, en la primera etapa se pretrata el polímero, tal como un modo discontinuo o (semi)continuo, y en una segunda etapa se completa la degradación, tal como en un sistema de tipo tubo. Un ejemplo de pretratamiento es la homogeneización del PET y en la disolución EG. La ejecución de la reacción en dos etapas proporciona la ventaja de un rendimiento más elevado, condiciones de reacción menos severas, prevención de las obstrucciones opcionales, etc. En el contexto de la presente invención, el término “etapa” puede hacer referencia a una etapa de proceso, un reactor, una fase y combinaciones de los mismos.

En un ejemplo del presente método, el tiempo de residencia promedio del polímero en la segunda etapa de degradación es de 10 s-60 minutos, preferentemente de 30 s-30 minutos, es decir, relativamente corto.

25 En un ejemplo del presente método, el tiempo de residencia volumétrico promedio (volumen del reactor/caudal) del polímero en la etapa de degradación es de 10 s-60 minutos, preferentemente de 30 s-30 minutos.

En un ejemplo del presente método, el complejo de catalizador se proporciona como primer flujo y en el que el polímero se proporciona como segundo flujo, o en el que el complejo de catalizador y el polímero se proporcionan en un flujo. Eso ofrece un elevado grado de flexibilidad, por ejemplo, a la hora de ajustar una cantidad de catalizador.

30 De acuerdo con la invención, la degradación se lleva a cabo a una temperatura de 170 °C-200 °C, tal como de 180 °C-195 °C, por ejemplo, de 185 °C y 190 °C. Se considera que el intervalo hace referencia a una temperatura relativa suave, especialmente en comparación con los procesos de la técnica anterior que se llevan a cabo a temperaturas por encima de 300 °C. Incluso de forma adicional, debido a que la temperatura aplicada es relativamente suave, se puede usar la energía residual de una planta adyacente para el presente proceso. Se aprecia que el presente complejo de catalizador se ha encontrado que resulta suficientemente estable en las condiciones mencionadas, tales como la temperatura anterior. El presente complejo no se volatiliza en las presentes condiciones.

35 En un ejemplo del presente método, la cantidad de complejo de catalizador es de un 0,1-35 % en peso, preferentemente un 0,5-20 % en peso, más preferentemente un 1-10 % en peso, incluso más preferentemente un 2-7 % en peso, con respecto al peso total del polímero proporcionado, tal como (peso en peso) 1 ABC:15PET (:45 EG, etilen glicol). Si la cantidad de catalizadores es más elevada se obtiene un tiempo de reacción más corto, mientras que con una cantidad más baja se obtuvieron tiempos de reacción más prolongados. Dependiendo de las condiciones de frontera adicionales, es posible variar la cantidad de catalizador. En este caso, la cantidad de catalizador se refiere a la entidad de catalizador y resto de unión, es decir, sin nanopartícula.

45 El presente complejo de catalizador se puede usar, por ejemplo, en una relación (peso a peso) de Complejo:PET dentro del intervalo de 1:5 a 1:500, tal como de 1:10-1:15. Además, por ejemplo, la cantidad de etilen glicol:PET puede variar de 1:2 a 1:20, tal como de 1:3 a 1:5. Los polímeros residuales pueden estar referidos a un tipo individual de polímero, tal como PET, PEF, PA, etc., y también a una mezcla de los mismos. Típicamente, comprende un 50-99,9 % en peso de un polímero específico, tal como PET, siendo el resto impurezas, otros polímeros, otros compuestos, etc.

De acuerdo con la invención, la presión es de 90 kPa-10.000 kPa, preferentemente de 100 kPa-8.000 kPa, más preferentemente de 200 kPa-2.000 kPa. Las presiones moderadas en el ejemplo son una ventaja con respecto a ciertos procesos de la técnica anterior, que es necesario llevar a cabo a presiones relativamente elevadas de, por ejemplo, 1000 kPa, con frecuencia en combinación con una temperatura elevada.

55 En un ejemplo, el presente método además comprende la etapa de recuperación del catalizador ligado a la partícula

magnética usando un gradiente de campo electro-magnético, preferentemente en un campo magnético de 0,1-5 T, preferentemente de 0,3-2 T, más preferentemente de 0,5-1,5 T, tal como 0,8-1,3 T, por ejemplo 1 T. De igual forma, se pueden usar técnicas de separación alternativas, tales como filtración, centrifugación, etc. Como tal, se encontró que un campo magnético relativamente pequeño era suficiente para recuperar el presente complejo de catalizador.

5 A la vista de, por ejemplo, el diseño del reactor, lo citado resulta ventajoso. En un ejemplo, se proporciona agua, con el fin de separar el presente complejo del presente disolvente. Se ha encontrado que es mucho más sencillo retirar el presente complejo de una fase acuosa, que de la presente fase de disolvente. Proporcionando un complejo de catalizador apropiado, tal como el presente complejo, se puede recuperar el catalizador (complejo). Se ha encontrado que típicamente se puede recuperar un 95 % del complejo de catalizador, y con frecuencia, incluso un 10 98-99 %. Como consecuencia de ello, el presente complejo de catalizador se puede reutilizar 20-100 veces, de modo que, por ejemplo, se ahorren costes. Se ha encontrado que un complejo de catalizador recuperado funciona igualmente bien en comparación con el complejo nuevo (no usado).

15 En un ejemplo, el presente método además comprende la etapa de reciclaje del complejo de catalizador. Tras la recuperación, el presente complejo se puede reciclar hasta el presente proceso de degradación, o se puede retirar y, por ejemplo, almacenar para uso posterior.

20 En un ejemplo, el presente método además comprende de forma adicional la etapa de retirar aditivos del disolvente, añadiéndose los aditivos al polímero cuando estos se producen, tal como colorantes, materiales de relleno, antioxidantes, etc. Por ejemplo, los aditivos se pueden retirar tras la adición de agua y aplicación de un campo magnético; en ese caso los aditivos se separan de forma eficaz a partir de una fase en la que además del presente catalizador, pueden estar presentes oligómeros (que típicamente tienen 4-12 monómeros), trímeros y dímeros. Lo citado es una ventaja ya que, en principio, estos aditivos están en esta etapa sin reutilizar, mientras que los productos de degradación se reutilizan, posiblemente formados para dar lugar a un nuevo polímero.

25 Además, los aditivos liberados del polímero pueden ser capturados por otros compuestos, tales como negro de carbono, especialmente en una etapa de método adicional que, típicamente, se lleva a cabo tras completar la degradación.

30 En un ejemplo, el presente método además comprende la etapa de recuperación de trímeros, dímeros y/o monómeros, preferentemente libres de aditivos y contaminantes, tales como por medio de separación mecánica y/o física, en una etapa, o en combinación de etapas. En una primera etapa de recuperación, por ejemplo, se puede añadir agua. Los monómeros y el disolvente se pueden disolver en agua, mientras que el complejo de catalizador, aditivos, oligómeros, trímeros y dímeros, especialmente bajo la influencia de un campo magnético externo, forman una fase por separado. El complejo de catalizador, aditivos, oligómeros, trímeros y dímeros se pueden reintroducir en una primera etapa de reacción, en la que el polímero se degrada. En una segunda etapa de recuperación de los monómeros, éstos se pueden recuperar proporcionando, por ejemplo, agua, y posteriormente sometiendo a "cristalización". Como tales, los productos de degradación están listos para la reutilización, de hecho, sin una 35 necesidad adicional para, por ejemplo, purificar estos productos.

40 En un ejemplo del presente método, el polímero es una mezcla de polímeros residuales, comprendiendo opcionalmente la mezcla al menos uno de los polímeros coloreados. El presente método es capaz de manipular polímeros residuales, e incluso además una mezcla de polímeros, por ejemplo, que tiene características diferentes, tales como un color diferente. Se ha encontrado que el rendimiento de degradación no se ve afectado de forma apreciable. Se aprecia que los métodos de la técnica anterior, como máximo, únicamente pueden manipular un polímero residual relativamente puro, e incluso entonces los resultados son desalentadores.

En una etapa adicional, se puede añadir un compuesto activo, tal como negro de carbono, para capturar y retirar los aditivos restantes.

45 En un ejemplo del presente método, los constituyentes tales como disolvente, complejo de catalizador y polímero forman un sistema de una fase. Lo citado se ha encontrado ventajoso, especialmente en términos del rendimiento obtenido. También en términos del diseño del reactor, lo citado resulta ventajoso.

50 De acuerdo con la invención, el polímero es al menos uno de un poliéster, un poliéter, tal como polioximetileno (POM), polietilenglicol (PEG), polipropilenglicol (PPG), politetrametilenglicol (PTMG), poli(óxido de etileno) (POE), poli(óxido de propileno) (PPO), politetrahidrofurano (PTHF) y politetrametilénérglicol (PTMEG), una poliamida, una poliamina, preferentemente un poliéster, tal como un éster de poli(ácido carboxílico), en el que el éster de poli(ácido carboxílico) está preferentemente seleccionado entre poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(furanoato de etileno) (PEF), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(ácido láctico) (PLA), policaprolactona (PCL), poli(adipato de etileno) (PEA), polihidroxialcanoato (PHA), polihidroxibutirato (PHB), poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV) y un policondensado de 55 ácido 4-hidroxibenzoico y ácido 6-hidroxinaftalen-2-carboxílico (VECTRAN). En otras palabras, una amplia diversidad de polímeros se puede degradar por medio del presente método. Algunos ajustes pueden resultar necesarios, por ejemplo, en términos del catalizador usado, temperatura aplicada, disolvente usado, etc. El presente método es el que mejor se adapta para la degradación de los poliésteres y poliéteres.

De acuerdo con la invención, el disolvente es un reaccionante, que es capaz de reaccionar con el polímero que se degrada, y preferentemente que forma un mono- o di-éster con el monómero, tal como un alcohol y alcoholodiol, preferentemente metanodiol, etanodiol y propanodiol, agua y reaccionantes que comprenden amino. En términos, por ejemplo, de diseño del reactor y complejidad de la reacción, lo citado constituye una ventaja. Además, el producto obtenido, por ejemplo, en caso de degradación de PET, se puede usar directamente como materia prima para la producción de PET.

En un ejemplo, el presente método comprende además la etapa de ajustar una cantidad de moléculas con carga negativa (aniones), tal como por medio de adición de una sal, preferentemente una sal que comprende Fe^{3+} , tal como un halogenuro, tal como mediante adición de FeCl_3 . Sorprendentemente, el rendimiento del presente método y el funcionamiento del complejo de catalizador se pueden mantener en un nivel elevado mediante el ajuste de una cantidad de las moléculas usadas con carga parcialmente negativa. Dicha etapa es relativamente sencilla de llevar a cabo y los costes de la misma se consideran mínimos.

En un ejemplo el presente método además comprende la etapa de proporcionar oligómeros para el disolvente, preferentemente oligómeros producidos por medio del método. Como tales, los oligómeros se pueden degradar de forma adicional, para dar lugar a dímeros y monómeros, en una etapa posterior. La etapa posterior se puede llevar a cabo en el mismo lugar que la etapa inicial, por ejemplo, en el mismo reactor.

En un ejemplo del presente método, las partículas magnéticas son al menos partículas ferromagnéticas, partículas anti-ferromagnéticas, partículas ferrimagnéticas, partículas magnéticas sintéticas, partículas paramagnéticas, partículas superparamagnéticas, tal como partículas que comprenden al menos uno de Fe, Co, Ni, Gd, Dy, Mn, Nd, Sm y preferentemente al menos uno de O, B, C, N tal como óxido de hierro, tal como ferrita, tal como magnetita, hematita, y maghemita. A la vista del rendimiento de degradación, magnetita y maghemita son partículas magnéticas preferidas. A la vista de los costes, incluso cuando se recupera por completo o en gran medida el presente complejo de catalizador, se prefieren partículas relativamente baratas, tal como partículas que comprenden Fe.

En un ejemplo del presente método el resto de unión es al menos uno de un ácido orgánico débil, tal como un ácido carboxílico, tal como un ácido carboxílico $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, grupos que comprenden sililo, tales como éteres de sililo, tales como trietoxisililpropilo, y silanol. Para un ácido débil el 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 de unión no tienen como resultado un rendimiento reducido no aceptable de la entidad de catalizador. Más particularmente, el resto de unión comprende un grupo funcional para la unión a la nanopartícula y un segundo grupo de enlace para la entidad de catalizador. El grupo funcional es uno de los grupos que se ha especificado anteriormente, tal como un grupo de ácido carboxílico o un ácido silícico (es decir, silanol). El grupo de enlace es, por ejemplo, una cadena de alquileo, siendo típicamente la cadena de alquileo entre C_2 y C_{10} , por ejemplo, propileno.

Preferentemente, el resto de unión se combina con la entidad de catalizador en forma de un reaccionante, en el que el grupo de enlace se vuelve reactivo para la reacción química con la entidad de catalizador, mientras que el grupo funcional puede estar protegido. Por ejemplo, una funcionalización apropiada del grupo de enlace es el suministro de un haluro de alquilo sustituido. Una protección apropiada del grupo funcional puede estar en forma de un éster de alcoxisilano. La reacción, de este modo, por ejemplo, se suministra en forma de un haluro de alquilo sustituido, tal como un haluro de alquilo con sustitución de trialcoxisilano, en el que el alcoxi es preferentemente metoxi o etoxi y en el que el alquilo es preferentemente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, por ejemplo, propilo o butilo. En la presente reacción, el grupo alquilo se une a un átomo de nitrógeno del resto heterocíclico, que adquiere carga positiva de este modo. El haluro forma el contraión con carga negativa. El haluro con carga negativa, posteriormente, se puede fortalecer por adición de un ácido de Lewis para formar un complejo salino metálico. Un ejemplo es la conversión de cloruro en FeCl_4^- .

Los ejemplos de reaccionantes apropiados incluyen 3-propilcloruro trialcoxisilano, 3-propilbromuro-trialcoxisilano, 2-propilcloruro-trialcoxisilano, 2-propilbromuro-trialcoxisilano. El grupo alcoxi es preferentemente etoxi, aunque no se excluyen metoxi o propoxi. Es preferible usar trialcoxisilanos, aunque los dialquialcoxisilanos y los trialquilmmonoalcoxisilanos no quedan excluidos.

En un ejemplo del presente método, el resto aromático tiene al menos una cola. La presente cola se refiere a una cola como resto. La al menos una cola preferentemente que tiene una longitud de $\text{C}_1\text{-C}_6$, tal como $\text{C}_2\text{-C}_4$, estando la al menos una cola ligada al menos un átomo de nitrógeno. Se ha encontrado que, para una degradación óptima, se obtiene un rendimiento bastante elevado cuando la cola es bastante larga. En términos de masa del complejo de catalizador se ha encontrado que se prefiere una cola bastante corta.

En un ejemplo del presente método, la nanopartícula magnética comprende (por partícula) al menos un resto de unión (B) y una entidad de catalizador (C), preferentemente $2 \cdot 10^4$ entidades de unión y entidades de catalizador (BC por partícula), más preferentemente $10 \cdot 10^3$ restos de unión y entidades de catalizador (BC por partícula). En principio, por ejemplo, a la vista del rendimiento, se pueden proporcionar tantas entidades de catalizador como resulte posible. No obstante, la cantidad de entidades de catalizador y su funcionamiento es, por ejemplo, a la vista de la eficacia de degradación, bastante menor que la cantidad que se podría obtener. De igual forma, cuando se selecciona una partícula más grande, pueden estar presentes bastantes más entidades de catalizador.

En un ejemplo del presente método, la cantidad de resto de unión y catalizador ligado al mismo es de un 0,03-99 % en peso, preferentemente de un 0,1-75 % en peso, más preferentemente de un 0,2-25 % en peso, incluso más preferentemente de un 0,3-10 % en peso, con respecto al peso total del complejo de catalizador. De igual forma que anteriormente, se ha encontrado que una cantidad baja relativa de un 0,5-5 % en peso de entidad de catalizador resulta óptima, tal como de un 0,6-3 % en peso, en las condiciones de frontera adicionales tales como la temperatura aplicada. Se puede determinar una cantidad de catalizador y/o resto de unión por medio de TGA. Se aprecia que el presente catalizador y resto de unión pueden formar una (mono-)capa individual, o una parte de la misma que no cubre por completo la nanopartícula. Antes de aplicar el presente complejo de catalizador en el presente método se puede lavar. Los porcentajes en peso anteriores son relativos con respecto al peso total del complejo de catalizador.

En un ejemplo del presente método el polímero y el disolvente, y el complejo de catalizador, se proporcionan a una temperatura de 15-30 °C, que es la temperatura ambiente. Posteriormente, en un ejemplo, en la primera etapa, se aumenta la temperatura hasta 170-200 °C, como, por ejemplo, se ha descrito con anterioridad. Se puede proporcionar calor por medio de vapor a presión elevada. La primera etapa puede ser en modo discontinuo o (semi) continuo. Si se usan dos etapas, en la segunda etapa la temperatura se mantiene en 170-200 °C. El calor se puede proporcionar por medio de vapor a presión elevada. La segunda etapa puede ser en modo discontinuo o (semi) continuo, tal como un reactor de flujo pistón. Si se usa una etapa, la segunda etapa se lleva a cabo en el primer reactor. En otro ejemplo, el polímero y el disolvente se calientan hasta 170-200 °C, durante 1-8 horas. Posteriormente, se añade el presente complejo de catalizador, posiblemente a una temperatura ligeramente más baja de 150-200 °C y se lleva a cabo la despolimerización durante 1-30 minutos. Tras completar la reacción, se enfría la mezcla hasta 50-75 °C. El calor liberado se recoge y se reutiliza en el proceso. A esta temperatura tiene lugar la separación. En este momento se proporciona agua caliente a la mezcla. En un ejemplo, se aplica separación magnética, separando el presente complejo de la mezcla. También se pueden usar otras técnicas de separación, tales como filtración y centrifugación. Posteriormente, se enfría la mezcla de forma adicional hasta 0-15 °C; a esta temperatura tiene lugar la cristalización. El calor liberado se recoge y reutiliza en el proceso. Posteriormente, se cristalizan los oligómeros, trímeros, dímeros y/o monómeros y, a continuación, opcionalmente se secan los cristales obtenidos, tal como a una temperatura de 40-75 °C. Se proporciona calor, típicamente mediante la reutilización del calor recogido. Como alternativa, se pueden secar los cristales en un desecador. De manera que se obtienen los productos de reacción en forma relativamente pura, y típicamente el producto de reacción principal es tereftalato de bis(2-hidroxietilo) (BHET) (> 90 %).

En un ejemplo del presente método el polímero es poli(tereftalato de etileno) (PET) o PEF, el disolvente es etanodiol, el catalizador comprende butilmetilimidazolio (bmim⁺), etilimidazolio (eim⁺) o butilimidazol (bim⁺) y FeCl₄⁻, el resto de unión procede de cloruro de trietoxisililpropilo (que forma un propiltrisilanol) y la nanopartícula es magnetita y/o maghemita. Preferentemente, las nanopartículas tienen un tamaño de 5-10 nm. Preferentemente, el resto de unión está presente en una cantidad de 10⁻⁴ -10⁻² moles de resto de unión/gr de nanopartícula, tal como 2*10⁻⁴-10⁻³. Se asume que si una cantidad predeterminada (moles) de resto de unión está ligada a una cantidad predeterminada (gr), prácticamente todos los restos de unión se unen a la nanopartícula y permanecen sustancialmente ligados durante el presente método. Lo dicho tiene lugar especialmente en una realización preferida a la vista de la cantidad abundante de PET residual disponible, que está en exceso de cientos de miles de toneladas al año.

La invención se detalla de forma adicional por medio de las figuras y ejemplos adjuntos, que son de naturaleza explicativa y a modo de ejemplo y no limitantes del alcance de la invención. Para la persona experta en la técnica, puede resultar evidente que se conciben muchas variantes, sean obvias o no, que se encuentran dentro del alcance de protección definido por las presentes reivindicaciones.

Sumario de las figuras

La Figura 1a-e muestra reacciones químicas y complejos de catalizador.

La Figura 2 muestra porcentajes de selectividad de BHET.

La Figura 3 muestra una primera configuración de reactor (tipo discontinuo).

La Figura 4 muestra una segunda configuración de reactor (tipo flujo).

Descripción detallada de las figuras

La Figura 1a muestra reacciones químicas. En ellas, se degrada poli(tereftalato de etileno) mediante el uso de (bmin) FeCl₄ en 1,2-etanodiol. Se han obtenido resultados similares con bim y eim. Como resultado de ello, se forma bis(2-hidroxietil) éster de ácido tereftálico (BHET). Además, se muestra que BHET se puede convertir en dímeros y oligómeros.

La Figura 1b muestra una representación esquemática del presente complejo de catalizador. En ella, A representa una nanopartícula, tal como maghemita, B un resto de unión directamente ligado a la nanopartícula, tal como un trisilanolpropilo, y C una entidad de catalizador, directamente ligado al resto de unión, siendo C1 un resto de catalizador positivo, tal como bim, y siendo C2 un resto de catalizador negativo, tal como Cl⁻. Si estuviera presente

una cola (además no mostrada) se extendería fuera de la nanopartícula.

La Figura 1c muestra una nanopartícula A rodeada de un número de restos de unión y entidades de catalizador y ligados a la nanopartícula.

La Figura 1d y 1e muestran ecuaciones para la formación del complejo de captura de la invención de acuerdo con una realización preferida. En una primera etapa (figura 1d), se hace reaccionar 3-cloropropil-trietoxisilano durante la noche con 1-buti-imidazol bajo calentamiento formándose una sub-complejo BC; en el mismo, se puede hacer referencia al butilo como cola. La temperatura es de 47-197 °C (320-470K), y dependiendo de la temperatura el tiempo de reacción es de 30 minutos hasta la noche completa. La reacción da lugar a casi un 100 % de sub-complejo BC. El intermedio resultante es la combinación de N-[3-(trietoxisilil)propil-]-butilimidazolio con carga positiva y cloruro con carga negativa. Posteriormente, se puede añadir un ácido de Lewis, tal como FeCl₃. No obstante, eso 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 lugar a un grupo silanol. En una tercera etapa que, por ejemplo, se lleva a cabo en agua o en etanol o etanol acuoso, se hace reaccionar silanol con la superficie de la nanopartícula, preferentemente en presencia de un ácido. El complejo de captura resultante se puede (re)dispersar posteriormente en el disolvente deseado para la degradación del polímero, por ejemplo, glicol.

Se aprecia que típicamente el resto de unión comprende en uno de sus extremos entidades que comprenden oxígeno, tales como éteres, alcoholes y ácidos carboxílicos. Típicamente, estos grupos que comprenden oxígeno, tal como en forma de un alcohol, se injertan en la presente nanopartícula al tiempo que se produce la liberación de agua. En el otro extremo del resto de unión típicamente está presente al menos un carbono para transportar, por ejemplo, un halogenuro.

La Figura 2 muestra los porcentajes de selectividad de BHET (eje vertical), obtenidos a partir de la despolimerización de PET coloreado, usando un complejo bim de trisilanol y maghemita con aniones Cl⁻, en función del tiempo de reacción y la cantidad de di-alcohol (1,2-etanodiol) (eje horizontal). El PET proporcionado se cortó en piezas de 2x2 cm². En otro ejemplo, piezas de aproximadamente 0,3x0,3 cm² y en otro ejemplo partículas tan pequeñas que tenían un diámetro promedio de 50 μm. Se encontró que el tamaño de las piezas no era particularmente relevante para el resultado. La temperatura de reacción fue de aproximadamente 197 °C. Se obtuvieron resultados por medio de variación del tiempo de reacción y la cantidad de di-alcohol. Para todas las reacciones de degradación llevadas a cabo, las tasas de conversión de PET correspondientes están próximas a un 100 % (típicamente de 99-99,99 %, ya que no se pudieron observar piezas de PET en el disolvente), que se consideran muy elevadas. Se considera que las tasas de selectividad (> 90 %, en el mejor escenario de caso hasta el momento > 93 %) son también muy elevadas. Como resultado de ello, el rendimiento es también > 90 % y hasta un 93 %. Se obtienen tasas incluso adicionales en un entorno temporal relativamente reducido. Las selectividades se obtienen con un 2 % en peso de catalizador (incluyendo el resto de unión y el catalizador) con respecto a la cantidad total de polímero, respectivamente. Por eso, una cantidad pequeña de catalizador ya resulta suficiente.

Así, a pesar de las expectativas negativas de que el uso de un complejo de catalizador reduce la selectividad, la conversión y el rendimiento, el presente método (y el complejo de catalizador usado en el mismo) proporciona resultados muchos mejores, por ejemplo, en este sentido que los métodos de la técnica anterior (que usaban un catalizador de por sí). Las pérdidas se reducen de aproximadamente 20-40 % (técnica anterior) a menos de un 7 %.

La Figura 3 muestra una configuración de reactor discontinuo para la producción de aproximadamente 30 toneladas de BHET al día. Existe una configuración similar para un reactor por lotes (semi) continuo. En este caso, en un ejemplo la relación de disolvente:polímero (por ejemplo, etilen glicol:PET) es de 10:1. En otro ejemplo, la relación es de 5:1 y en un ejemplo adicional 3:1. El tamaño del reactor para un tiempo de residencia de 1 minuto es de aproximadamente 0,25 m³, y para 30 [minutos] de aproximadamente 7 m³. Así, se puede usar un reactor relativamente pequeño y un reactor bastante más grande. Ambos deben ser recipientes cilíndricos que tengan las siguientes restricciones de construcción:

$d_1 : h_1 = 0,5$ (diámetro frente a altura)

$d_2 : d_1 = 0,35$ (diámetro del mezclador frente a diámetro)

$h_2 : d_1 = 0,25$ (altura por debajo del mezclador frente a diámetro)

$h_3 : d_2 = 0,2$ (altura del mezclador frente a diámetro del mezclador)

$W = d_2/5$ (anchura del álabe de mezclador frente a diámetro del mezclador).

Basándose en estas restricciones limitantes, se obtuvieron los siguientes resultados para el diseño del reactor:

Característica Técnica	Valor Inferior	Valor Superior	Intervalo
Volumen, [m ³]	0,2	6,0	0,1-10
Diámetro (d ₁), [m]	0,5	1,5	0,1-3
Altura (h ₁), [m]	1,0	3,5	0,5-5
h ₂ , [m]	0,125	0,525	0,1-1
h ₃ , [m]	0,035	0,105	0,01-0,5
d ₂ , [m]	0,125	0,375	0,1-0,5
W, [m]	0,0875	0,2625	0,05-0,5

La Figura 4 muestra una configuración de reactor de tubo para la producción de aproximadamente 30 toneladas de BHET al día. Para su construcción, en un ejemplo se usa acero al carbono. Se encontró que la máxima disminución de presión en el reactor era de 50 Pa/m. En un primer diseño, se escoge un diámetro de tubo de 8 cm. La longitud del reactor para un tiempo de residencia de 1 minuto es de aproximadamente 20 m, y para 30 [minuto] es de aproximadamente 600 m. Se encontró que la disminución mínima de presión era de 10 Pa/m. En un segundo diseño se escoge un diámetro de tubo de 25 cm. La longitud del reactor para un tiempo de residencia de 1 minuto es de aproximadamente 2 m, y para 30 [minutos] es de aproximadamente 60 m.

Basándose en estas restricciones limitantes, se obtuvieron los siguientes resultados para el diseño del reactor:

Característica Técnica	Valor Inferior	Valor Superior	Intervalo
Volumen, [m ³]	0,2	6,0	0,1-10
Diámetro (d ₁), [m]	0,08	0,25	0,05-0,5
Longitud (h ₁), [m]	2,0	600	1-800

Con el fin de construir un reactor relativamente grande, se adopta el diseño mostrado en la Figura 4. En el lado superior la mezcla de reacción de disolvente/polímero (por ejemplo, EG/PET) penetra en el reactor por la entrada 21. La mezcla se distribuye en tuberías paralelas 1-15, ubicadas en el lado frontal, y similarmente hasta 15 tuberías ubicadas en el lado trasero (no numeradas). La longitud de la tubería es de 4 m. Tras fluir a través de las tuberías, y reaccionar, el BHET obtenido abandona el reactor en el lado inferior a través de la salida 22.

A la vista de la característica de transferencia térmica los tiempos de residencia más reducidos (por ejemplo, 1 minuto) no cumplen los requisitos térmicos o no resultan prácticos, en cuanto a tamaño. A la vista de ello, el tiempo de residencia debería ser (dado un rendimiento requerido) como mínimo de aproximadamente 5 minutos, o dicho de otro modo, el reactor debería tener un volumen mayor. El tiempo de residencia máximo puede estar limitado prácticamente por un volumen del reactor más pequeño (por ejemplo, 8 cm de diámetro proporciona una longitud > 1000 m). A la vista de ello, el diámetro de tubo puede ser de 5-50 cm y la longitud de tubo (total) puede ser de 1-800 m. Preferentemente, el caudal es de 0,01 m/s – 1 m/s.

A la vista de diversas características del reactor de tipo flujo y de tipo discontinuo, una combinación de dos tipos proporciona ventajas, tales como mayor producción, rendimiento y menor consumo energético, en un ejemplo, por medio de precalentamiento y pre-procesado en el tipo discontinuo (en una primera etapa), y finalizando la reacción a una temperatura proporcionada por el reactor discontinuo (en una segunda etapa).

La reacción puede comprender además al menos un controlador, tal como un controlador de presión, un controlador de temperatura, un regulador, una válvula, una bomba, un dispositivo de calentamiento, un enfriador y un sensor.

Ambas configuraciones de reactor mostradas en las Figuras 3 y 4 proporcionan resultados similares en cuanto a rendimiento etc., como se ha mencionado anteriormente. Las configuraciones de reactor satisfacen las demandas de transferencia de masa, demandas de transferencia térmica, y proporcionan la mezcla apropiada, restricciones prácticas y caudales razonables, a la vista, por ejemplo, de la temperatura, presión, tiempo de residencia y condiciones de frontera de los reaccionantes. A pesar de la limitación, se encuentra que todavía está presente un grado relativamente grande de libertad de diseño.

Ejemplos

5 Se han llevado a cabo ensayos similares al PET no coloreado. Los resultados de los mismos son del mismo orden de magnitud para conversión y para selectividad. Como consecuencia de ello, los inventores concluyen que un aditivo de color tiene escaso o nulo impacto en este sentido. Incluso de forma adicional, se pueden retirar los aditivos, tales como pigmentos, de los productos de degradación, con facilidad.

10 Se han llevado a cabo ensayos similares en una amplia diversidad de materias primas (PET), por ejemplo, prendas de poliéster, alfombras de PET, material de PET procedente de la industria del automóvil, PET reciclado, bandejas de PET de multicapa que contienen otros polímeros, tales como PE y PP. Los resultados de los mismos son del mismo orden de magnitud que la conversión y la selectividad, y con ello, el rendimiento. Como consecuencia de ello, los inventores concluyen que el proceso resulta altamente insensible y también robusto frente a diferentes materias primas (PET).

15 Se llevaron a cabo ensayos similares sobre pellas amorfas (AMP) y pellas de polimerización en estado sólido (SSP). De nuevo, la conversión de PET y la selectividad de BHET son elevadas. Los valores obtenidos para las pellas de SSP son bastante bajos, relativamente. Se considera que, posiblemente debido a una longitud de cadena bastante larga del polímero objeto de degradación, se ponen en riesgo bastante la selectividad y la conversión.

Ejemplos Adicionales

Ejemplos encontrados de polímeros degradables:

Poliésteres: PET, PEF, PTT, PLA y policarbonato

Poliéteres: celulosis

20 Poliamidas: nailon 6

Líquidos iónicos sometidos a ensayo:

Un ácido funcional basado en imidazolio, un ácido funcional basado en piperidinio, un ácido funcional basado en piridinio, un ácido funcional basado en pirrolidinio; todos con al menos grupos laterales R1 y R2 y el contrión X. X puede estar seleccionado entre F, Cl, Br, I, dicianamida, bis (trifluorometilsulfonyl) imida, preferentemente Cl.

25 El grupo funcional R1 puede ser un ácido (mono o multi, 1-4) carboxílico, 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 puede ser (parcialmente) iguales, o no. El grupo lateral R2 puede tener m u o átomos de carbono, pueden ser ramificados, mientras que el grupo lateral R1 que tiene n (típicamente 4-20) átomos de carbono es preferentemente lineal.

30 Sales metálicas:

Se han sometido a ensayo diversas sales metálicas que comprenden iones metálicos con carga dos o tres positiva y contra-iones con carga negativa, específicamente, Fe, Ca, Co, Mn y los contraiones anteriores.

Resto de unión:

35 Para el resto de unión se han sometido a ensayo ácidos débiles y funcionalizados, tales como ácidos carboxílicos y un oxisilano, tal como metoxisilano o etoxisilano.

Nanopartículas:

Se han sometido a ensayo diversas nanopartículas tales como las que tienen O como contra ión, y Fe, Co y Mn como ion metálico y algunas combinaciones de los mismos. Estas funcionan de manera excelente.

40 Típicamente, el tamaño es relativamente pequeño, además las nanopartículas, con un valor inferior a 2 mm y un valor superior de 500 nm. Ambos tienen determinadas ventajas y desventajas menores.

Temperatura:

Se ha encontrado que temperaturas dentro del intervalo de 50 °C-500 °C resultan apropiadas; por encima de aproximadamente 250 °C es necesario aplicar presión.

Presión:

45 Se ha encontrado que la presión a partir de aproximadamente presión atmosférica hasta unos pocos bares resulta apropiada.

Cantidad de catalizador:

Se ha sometido a ensayo la cantidad de catalizador dentro del intervalo de un 0,1-35 % en peso, con respecto al peso total de polímero proporcionado, en el que el extremo inferior del intervalo se considera relativamente lento, pero aún aplicable para determinadas aplicaciones y el más elevado relativamente costoso.

Tiempo de proceso:

- 5 El tiempo de proceso varía como consecuencia de las variaciones de otros parámetros: se estudia como tal. Se llevan a cabo reacciones hasta la conclusión.

Disolvente:

El disolvente puede ser cualquier disolvente. Se obtienen buenos resultados con agua y alcoholes como disolventes, en combinación con mono- o di-alcohol. Es preferible usar el alcohol tal y como se reivindica.

- 10 Reutilización del catalizador:

Se ha encontrado que el catalizador se puede reutilizar 20-50 veces (o más), sin pérdida significativa de rendimiento (por ejemplo, menos de un 1 % menos rendimiento tras 30 minutos).

Recuperación del catalizador:

- 15 La mayoría o la totalidad de los catalizadores se pueden recuperar fácilmente, dependiendo del método de recuperación. Tras 30 veces, la recuperación de la cantidad recuperada usando recuperación magnética es mayor de un 98 % de la cantidad inicial, de manera que prácticamente no hay pérdidas. Si se usa filtración, se pueden recuperar cantidades incluso mayores.

Tabla 1: parámetros de proceso de despolimerización PET

Fila	Parámetro	Resultado
1.	Polímero: escama de PET	Conversión de PET en BHET de un 92,4 % en 60 min
2.	Polímero: fibra de PTT	Conversión de PTT en BHET de un 77,5 % en 30 min
3.	Polímero: escama de PLA	Todo el material se descompuso en 120 min
4.	Temperatura: 197°C	Conversión de PET en BHET de un 92,4 % en 60 min
5.	Temperatura: 185°C	Conversión de PET en BHET de un 88,8 % en 180 min
6.	Temperatura: 175°C	Conversión de PET en BHET de un 12,7 % en 240 min
7.	Entidad de catalizador: butil imidazol	Conversión de PET en BHET de un 92,4 % en 60 min
8.	Entidad de catalizador: 1,4-butil imidazol	Conversión de PET en BHET de un 92,0 % en 60 min
9.	Tamaño de partículas: 10 nm	Conversión de PET en BHET de un 92,4 % en 60 min
10.	Tamaño de partículas: 20 nm	Conversión de PET en BHET de un 82,8 % en 75 min
11.	Óxido de hierro: óxido de hierro Fe ₃ O ₄	Conversión de PET en BHET de un 92,4% en 60 min
12.	Óxido de hierro: ferrita de cobalto, CoFe ₂ O ₄	Conversión de PET en BHET de un 82,8 % en 75 min
13.	Concentración de complejo de catalizador: un 20 % en peso Entidad de catalizador solo: un 0,4 % en peso	Conversión de PET en BHET de un 92,4% en 60 min
14.	Concentración de complejo de catalizador: un 2 % en peso Entidad de catalizador solo: un 0,04 % en peso	Conversión de PET en BHET de un 88,2% en 90 min

15.	Concentración de complejo de catalizador: un 0,2 % en peso Entidad de catalizador solo: un 0,004 % en peso	Conversión de PET en BHET de un 90,2 % en 90 min
16.	Complejo Recuperado: 20 veces	Conversión de PET en BHET con un promedio de un 92,9 % durante los 20 ciclos posteriores.

Experimento 1: método de referencia (véase la Tabla 1, fila 1, 4, 7, 11 y 13)

Se toma el Experimento 1 como referencia para todos los otros experimentos que se describen en el presente informe. La escala de referencia de un experimento de laboratorio es 50 g de etilen glicol (EG) en un matraz de 100 ml. La relación másica de referencia de la reacción es de 1 g de partículas de complejo de catalizador seco: 5 g de PET : 50 g de EG. El complejo de catalizador de referencia comprende nanopartículas de magnetita de 5 nm, trisilanolpropilo como resto de unión y como líquido iónico (bim)FeCl₄ o (bmim)FeCl₄. Se ejecutó una reacción de referencia como se muestra a continuación:

Se homogeneizó la dispersión de complejo de catalizador agitando durante 5 minutos a mano. La concentración de referencia de la dispersión de complejo de catalizador es de un 10 % en peso de partículas de complejo de catalizador en etilen glicol, de modo que 10 g de la dispersión de complejo de catalizador se toman fuera de la dispersión de reserva. Posteriormente, se añadieron 41 g de EG y los líquidos se mezclaron brevemente a mano para homogeneizar la dispersión. A continuación, se añadieron 5 g de escamas de PET y se colocó el matraz de fondo redondo en la configuración de calentamiento. Se dio comienzo al calentamiento trascurridos 20 minutos, la mezcla de reacción había alcanzado temperatura ambiente. La reacción fue seguida en tiempo por la toma de muestras de control durante el proceso para medir la concentración de BHET producido en función del tiempo. Se determinó la concentración de BHET con HPLC. Los resultados de una reacción de referencia se listan en la Tabla 2.

Tabla 2: Conversión de PET en BHET en función del tiempo para una reacción de despolimerización de PET de referencia

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

Experimento 2: tipo de poliéster (véase Tabla 1, fila 1-3)

Se ejecutó el experimento como el experimento 1, pero en lugar de 5 g de escamas de PET, se añadieron 5 g de fibra de PTT (experimento 2a) o 5 g de escamas de PLA (experimento 2b). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Conversión de un poliéster en BHET

Experimento	Material	Tiempo [minutos]	Conversión de PET en BHET [%]
1	PET	60	92,4
2a	PTT	30	77,5
2b	PLA	120	Todas las escamas descompuestas

Experimento 3: temperatura (véase Tabla 1, fila 4-6)

5 Se rebajó la temperatura hasta 185 °C (experimento 3b) y 175 °C (experimento 3a). La composición de la mezcla de reacción fue igual al experimento 1. Los resultados se listan en la Tabla 4.

Tabla 4: Conversión de PET en BHET en función de la temperatura

Experimento	Temperatura [°C]	Tiempo de reacción [minutos]	Conversión de PET en BHET
3a	175	240	12,7
3b	185	180	88,8
1	197	60	92,4

Experimento 4: entidad de catalizador (véase Tabla 1, fila 7-8)

10 En la preparación del complejo de catalizador, se sustituyeron la entidad de catalizador y el resto de unión por butilmetilimidazolio. No se modificó el método de despolimerización de PET. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5: Conversión de PET en BHET por medio de diferentes entidades de catalizador

Experimento	Entidad de catalizador	Tiempo de reacción [minutos]	Conversión de PET en BHET [%]
1	Butilpropil imidazolio	60	92,4
4	Butilmetil imidazolio	60	92,0

Experimento 5: óxido de nanopartículas y tamaño de partículas (véase Tabla 1, fila 9-12)

15 En la preparación del complejo de catalizador, se sustituyó la nanopartícula por ferrita de cobalto en lugar de magnetita. Como resultado de ello, también el tamaño de la partícula aumentó en promedio de 10 nm a 22 nm. El método de despolimerización de PET permaneció sin modificación alguna. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6: Conversión de PET en BHET por medio de diferentes nanopartículas funcionalizadas

Experimento	Nanopartícula	Tamaño promedio [nm]	Tiempo de reacción [minutos]	Conversión de PET en BHET [%]
1	Magnetita	10	60	92,4
5	Ferrita de cobalto	22	75	82,8

20 Experimento 6: concentración de complejo de catalizador (véase Tabla 1, fila 13-15)

Se usó una concentración menor del complejo de catalizador: en lugar de un 20 % en peso con respecto al peso del polímero, ahora se usaron un 2 % en peso (experimento 6a) y un 0,2 % en peso (experimento 6b). El método de despolimerización de PET permaneció sin modificación. Los resultados se listan en la Tabla 7.

Tabla 7: Conversión de PET en BHET en función de la concentración de complejo de catalizador

Experimento	% en peso de complejo de catalizador	Tiempo [minutos]	Conversión de PET en BHET [%]
1	20	60	92,4
6a	2	90	88,2
6b	0,2	90	90,2

Experimento 7: aptitud de reciclaje del complejo de catalizador (véase Tabla 1, fila 16)

5 Se sometió a ensayo la aptitud de reciclaje del complejo de catalizador por medio de reciclaje del complejo de catalizador 20 veces. Esto se hizo ejecutando el método de despolimerización de PET de referencia, enfriando la mezcla de reacción y separando el complejo de catalizador usando un imán. De este modo, se decantó un sobrenadante libre de complejo de catalizador. Se redispersó el complejo de catalizador en EG nuevo de forma que se obtuvo la relación másica de referencia y se repitió el método de referencia. Se repitió este proceso de forma que se usó el complejo de catalizador 20 veces, se recicló de este modo 19 veces. El rendimiento promedio del proceso fue de un 92,9 %.

Experimento 8: concentración de EG

15 Se modificó la concentración de EG en la mezcla de reacción con respecto al método de referencia del complejo de catalizador 1 : 5PET : 50EG con respecto al complejo de catalizador 1 : 5PET : 25 EG (experimento 8a) y complejo de catalizador 1 : 5 PET : 100 EG (experimento 8b). La cantidad de EG en la mezcla de reacción se mantuvo constante, la cantidad de complejo de catalizador y PET se modificaron. Los resultados se listan en la Tabla 8.

Tabla 8: conversión de PET en BHET en función de la concentración de EG

Experimento	Relación Másica			Tiempo de reacción [minuto]	Conversión de PET en BHET [%]
	Complejo de	PET	EG		
8a	1	5	25	75	91,2
1	1	5	50	60	92,4
8b	1	5	100	120	75,0

Experimento 9: líquido iónico libre vs líquido iónico ligado

20 En lugar del complejo de catalizador, se usó la entidad de catalizadores libre, butil imidazol. La entidad de catalizador únicamente se usó en la misma relación másica, es decir, 1 entidad de catalizador : 5 PET : 50 EG (experimento 9a). Con el fin de comparar el rendimiento de la entidad de catalizador libre en una concentración similar sobre el complejo de catalizador como en el método de despolimerización de PET de referencia, se llevó a cabo la relación másica 0,02 entidad de catalizador : 5 PET : 50 EG (experimento 9b). Los resultados se listan en la Tabla 9. Nótese que el experimento 9a usa eficazmente aproximadamente 50 veces más catalizadores que el experimento 1. Cuando se compensa esta relación (experimento 9b) el tiempo de reacción es mucho mayor (160 frente a 60 minutos) y el rendimiento es mucho menor (20 %). De este modo, el presente complejo de catalizador es mucho más eficaz.

Tabla 9: Conversión de PET en BHET como función de la concentración de entidad de catalizador no ligada

Experimento	Relación Másica			Tiempo de reacción [minutos]	Conversión de PET en BHET [%]
	Complejo o entidad solo	PET	EG		
1	1	5	50	60	92,4
9a	1	5	50	45	85,9
9b	0,02	5	50	160	73,9

Experimento 10: preparación de un complejo de captura de catalizador

Preparación del complejo enlazador-catalizador (unión-catalizador)

Se mezcla un alquil imidazol (bim) con un halogenosilano (cloruro de trietoxisililpropilo) en una relación molar de 1:1 y se agita a una temperatura ligeramente elevada durante 8 horas.

5 Preparación del complejo de catalizador

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

10 Se mezcla una disolución de Fe (II) con una disolución de Fe (III) en una relación molar de 1:2, respectivamente. Se forman las partículas de óxido de hierro por medio de una reacción de co-precipitación en un medio básico al tiempo que se agita. Posteriormente, se lavan las partículas de óxido de hierro resultantes con agua y etanol.

Posteriormente, se mezcla una cantidad apropiada de complejo enlazador-catalizador diluido con etanol bien con la dispersión de partículas de óxido de hierro, después de lo cual se añade amoníaco. Se agita la mezcla de reacción durante 15 horas.

Se lavan las partículas con acetona antes de la redispersión en etilen glicol.

15 Experimento 11 despolimerizaciones de PET usando el presente sistema de flujo.

A. Ajustes de parámetros

Temperatura inicial sustancias químicas

Premezcla PET/EG > 40 °C (> 313 °K)

Fluido Magnético > 40 °C (> 313 °K)

20 Caudal

50 ml/minuto

Tiempo de Residencia

5 minutos a 180 °C (453 °K)

Calentamiento

25 Se calentó la mezcla desde 40 °C (313 °K) hasta 180 °C (453 °K) en la bobina y todavía presentó un tiempo de residencia promedio de 5 minutos a 180 °C (453 °K). Se llevó a cabo la despolimerización de forma satisfactoria. Se logró una dispersión completa apta para bombeo de PET en EG. También se estableció la mezcla homogénea de fluido magnético y premezcla PET/EG. El experimento tuvo como resultado una configuración segura que no provocó obturaciones. La despolimerización medida en la reacción que usaba HPLC proporcionó > 90 % de rendimiento, como lo habitual.

30

Se aprecia que con HPLC es posible determinar la cantidad de BHET formada en la reacción.

Toma de Muestra

Con fines de comparación, se llevó a cabo la toma de muestra al comienzo del proceso, en la premezcla de PET/EG, y al final del proceso cuando el líquido salió de la bobina.

35 Resultados

Se logró la conversión completa de PET en BHET.

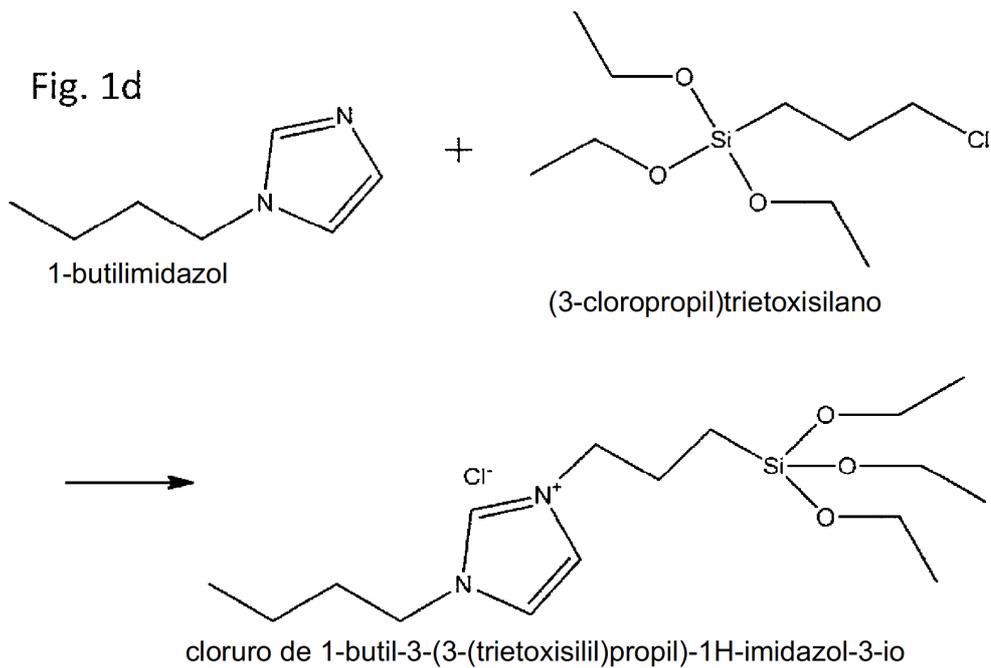
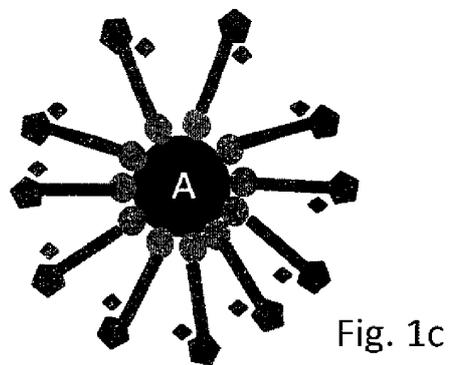
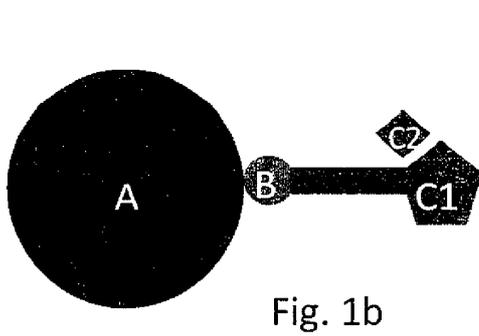
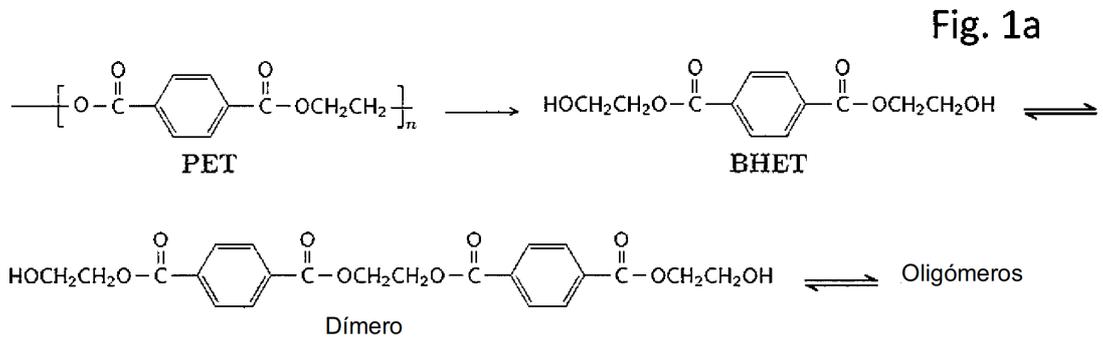
40

REIVINDICACIONES

1. Método mejorado de degradación de un polímero que es un homo o copolímero para dar lugar a oligómeros, trímeros, dímeros y/o monómeros, de forma que el polímero es al menos uno de un poliéster, un poliéter, una poliamina y una poliamida, en el que se usa un complejo de catalizador reutilizable que es capaz de degradar el polímero para dar lugar a oligómeros y/o monómeros, comprendiendo el método las etapas de
- 5 - proporcionar el polímero y el complejo de catalizador reutilizable en un disolvente en un reactor, estando el polímero en forma sólida, siendo dichos disolventes un mono- o di-alcohol, en el que el polímero se proporciona en forma de un producto con un volumen promedio de 10^{-7} -50 cm³,
- 10 - ajustar la temperatura y la presión a las condiciones de reacción, en el que el polímero, el disolvente y el complejo de catalizador forman una dispersión, y la concentración de polímero en la dispersión es de un 1-30 % en peso,
- degradar el polímero durante un período suficiente para degradar una parte significativa del mismo, en el que el disolvente es un reaccionante, que es capaz de reaccionar con el polímero que se degrada, en el que dicha degradación se lleva a cabo a una temperatura de 170-200 °C y una presión de 90 kPa-10.000 kPa y
- 15 - recuperar el complejo de catalizador, cuya etapa comprende la adición de agua, para separar el complejo de catalizador del disolvente, y la posterior retirada a partir de una fase acuosa,
- en el que el reactor está seleccionado entre un tipo (semi)continuo, tal como un reactor de tanque agitado continuo (CSTR), y un reactor de tipo tubo, tal como un reactor de bucle, un reactor de flujo pistón, un reactor de flujo oscilatorio, un sistema de reactor de bucle de unidad-N y un tipo discontinuo, y combinaciones de los mismos.
- 20 en el que el tiempo de residencia promedio del polímero en el reactor es de 30 segundos-3 horas,
- en el que el complejo de catalizador comprende una entidad de catalizador, una nanopartícula magnética y un resto de unión únicamente entre la entidad de catalizador y la nanopartícula magnética, siendo el complejo de catalizador capaz de degradar el polímero para dar lugar a oligómeros, trímeros, dímeros y/o monómeros,
- 25 comprendiendo la entidad de catalizador un resto heterocíclico aromático que tiene una carga positiva y un resto que tiene una carga negativa, en el que la entidad de catalizador y el resto de unión están unidos tal como por medio de un enlace químico covalente, y en el que el resto de unión y la nanopartícula están unidos, tal como por medio de un enlace covalente, en el que las partículas magnéticas tienen un diámetro promedio de 2 nm-500 nm, en el que el resto de unión está presente en una cantidad de $5 \cdot 10^{-6}$ -0,1 molar de resto de unión/gr de partícula magnética.
- 30 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la degradación del polímero se lleva a cabo en al menos dos etapas, en la primera etapa el polímero se pretrata, y en la segunda etapa se completa la degradación, y en el que preferentemente el tiempo de residencia promedio del polímero en la segunda etapa de degradación es de 10 segundos-60 minutos.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el polímero, disolvente y complejo de catalizador se mezclan en la primera etapa para constituir la dispersión.
- 35 4. Método de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en el que la primera etapa se lleva a cabo en un recipiente provisto de un mezclador.
5. Método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que se proporciona calor en la primera etapa por medio de vapor.
6. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2-5, en el que la segunda etapa se lleva a cabo en un reactor de flujo pistón, y en el que el reactor de flujo pistón se realiza preferentemente en forma de pluralidad de tubos dispuestos en paralelo.
- 40 7. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el plástico que comprende el polímero se reduce en cuanto a tamaño para alcanzar un volumen específico, que preferentemente es de $5 \cdot 10^{-5}$ – 0,5 cm³.
8. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos una etapa seleccionada entre:
- 45 recuperar el catalizador ligado a la partícula magnética,
 reciclar el complejo de catalizador recuperado,
 retirar aditivos del disolvente,
 proporcionar oligómeros al disolvente, preferentemente, oligómeros producidos por el método,

ajustar una cantidad de moléculas con carga negativa, y
recuperar trímeros, dímeros y/o monómeros.

- 5 9. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero es poli(tereftalato de etileno) (PET) o poli(furanoato de etileno) (PEF), el disolvente es etanodiol, el catalizador comprende butilimidazolio (bim^+) y Cl^- o FeCl_4^- , el resto de unión es trietoxisililpropilo, la cantidad de catalizador es de un 0,1-20 % en peso, la degradación se lleva a cabo a una temperatura de 90 °C-250 °C, y la nanopartícula es al menos una de magnetita, hematita y maghemita.
- 10 10. Sistema de reactor para llevar a cabo un método de degradación de un polímero para dar lugar oligómeros, trímeros, dímeros y/o monómeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, cuyo reactor está seleccionado entre un tipo (semi)continuo y un tipo discontinuo, y combinaciones de los mismos, y comprende al menos un reactor que comprende
- una entrada (21) en el lado superior por donde la mezcla de reacción penetra en el reactor,
- una multitud de tuberías paralelas (1-15), ubicadas en el lado frontal, y una multitud de tuberías paralelas ubicadas en el lado trasero en conexión fluida con la entrada,
- 15 una salida (22) en el lado inferior por donde la mezcla sometida a reacción abandona el reactor.
11. Reactor de acuerdo con la reivindicación 10, comprendiendo además el sistema de reactor un reactor de primera etapa que está provisto de un medio de mezcla y un reactor de segunda etapa que se realiza como al menos un reactor de flujo pistón que comprende la pluralidad de elementos de reactor con forma de tubo.
- 20 12. El sistema de reactor de acuerdo con la reivindicación 10 o 11, en el que el reactor de segunda etapa comprende 10-50 elementos de reactor con forma de tubo que están dispuestos en paralelo.
13. El sistema de reactor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11-12, en el que el reactor de primera etapa está provisto de una entrada y una salida para vapor, para calentar una mezcla de reacción de un polímero sólido, el complejo de catalizador y un disolvente.
- 25 14. Uso del sistema de reactor de cualquiera de las reivindicaciones 10-13, para la degradación de un polímero para dar lugar a oligómeros, trímeros, dímeros y/o monómeros.



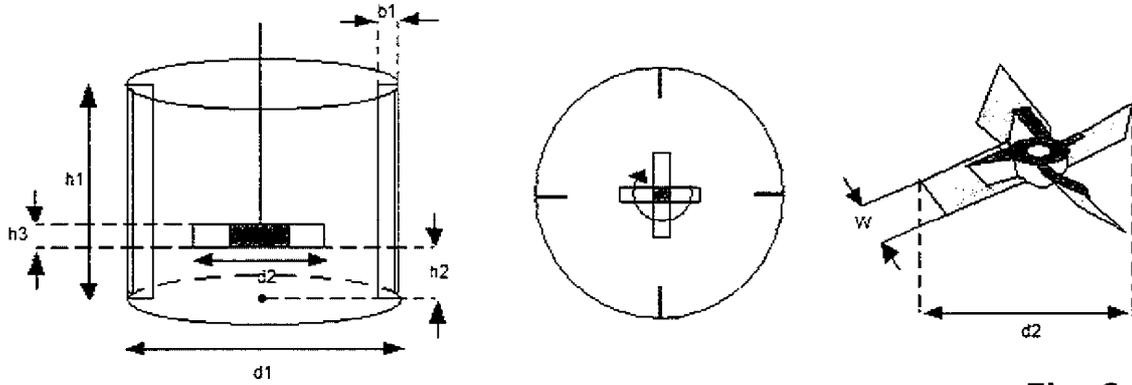


Fig. 3

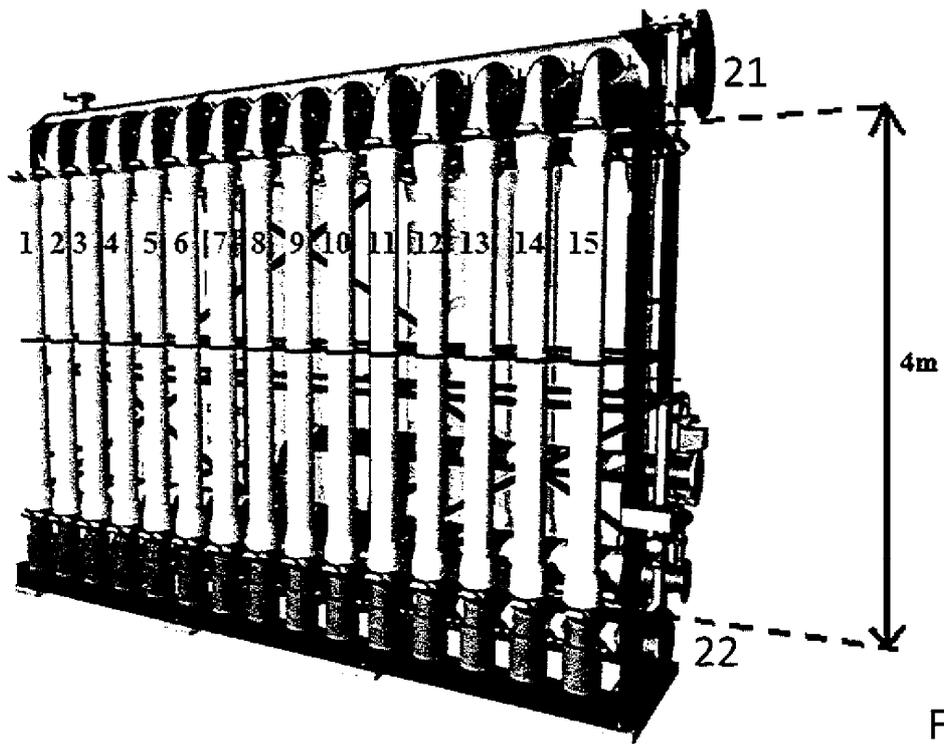


Fig. 4