

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 904 604**

51 Int. Cl.:

**C08J 11/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.01.2017 PCT/IL2017/050009**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.07.2017 WO17118975**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.01.2017 E 17707682 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.10.2021 EP 3400259**

54 Título: **Un procedimiento para el tratamiento de residuos plásticos**

30 Prioridad:

**05.01.2016 US 201662274802 P**

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

**05.04.2022**

73 Titular/es:

**YISSUM RESEARCH DEVELOPMENT COMPANY  
OF THE HEBREW UNIVERSITY OF JERUSALEM  
LTD. (100.0%)  
Hi Tech Park Edmond J. Safra Campus Givat Ram  
P.O. Box 39135  
91390 Jerusalem, IL**

72 Inventor/es:

**SASSON, YOEL y  
STOIN, URI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 904 604 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

Un procedimiento para el tratamiento de residuos plásticos

5 Durante los últimos 60 años, el plástico se ha convertido en un material útil y versátil con una amplia gama de usos y se espera que sus aplicaciones aumenten a medida que se desarrollen nuevos materiales poliméricos para satisfacer las demandas. Paralelamente, los residuos plásticos son motivo de gran preocupación, ya que la mayoría de ellos no son biodegradables y, en muchos casos, terminan su vida como contaminantes ambientales.

Los materiales plásticos con mayor demanda son el polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, polipropileno, poli(cloruro de vinilo) y poliestireno. Estos polímeros son muy estables y presentan una tasa de degradación extremadamente baja en el medio ambiente.

10 Por lo tanto, existe la necesidad de una tecnología eficaz para degradar los residuos plásticos. Existen varias tecnologías bien conocidas para la oxidación y degradación de polímeros, tales como la descomposición térmica, la incineración, la oxidación fotoquímica y electroquímica.

15 Sin embargo, poco se ha informado sobre la aplicación de procedimientos de oxidación avanzada para el tratamiento de residuos plásticos. Czop et al. [CHEMIK 66 (4) p. 307-314 (2012)] probaron la degradación de residuos de poliolefinas con la ayuda de cuatro reactivos inorgánicos (peróxido de hidrógeno, hidróxido de sodio, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico). El método de prueba informado en el documento consiste en sumergir los residuos (en forma granular) en el reactivo acuoso con una radiación ultravioleta moderada a temperatura ambiente (22 °C).

20 Recientemente se ha informado sobre un método novedoso para la generación *in situ* de un anión superóxido estable en agua mediante la reacción de hidróxido de sodio o potasio con peróxido de hidrógeno en condiciones ambientales (documento WO 2013/093903; Stoin, U. et al. ChemPhysChem, 2013, 14, 4158; documento WO 2015/170317). El anión radical superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) es una especie de oxígeno activo que posee propiedades aniónicas y de radicales libres. El reactivo acuoso formado al combinar peróxido de hidrógeno e hidróxido alcalino se utilizó eficazmente para la destrucción de la mayor parte del tetracloruro de carbono y otros compuestos clorados de metano y etano y también productos derivados del petróleo (p. ej., gasóleo) en el suelo.

25 El documento US 6,174,928 B1 se refiere a un oligómero fluorado que tiene grupos COOH en ambos extremos y un valor  $p_{50}$  de 1.000 a 10.000, que se produce al hinchar un producto de reticulación de caucho de flúor en un disolvente orgánico, seguido de descomposición en presencia de una base y un peróxido. El oligómero fluorado obtenido es soluble en disolvente y, por lo tanto, fácil de separar de los rellenos, etc., y puede usarse de manera efectiva como agente alargador de cadena para resina epoxi, resina de isocianato, resina de oxazolona, etc.

30 El documento US 6,127,435 A describe un procedimiento para el tratamiento de material de poliolefina molido procedente de envases de productos lácteos de desecho con al menos un agente elegido entre peróxido de hidrógeno, vapor e hidróxido de sodio en una cantidad que sea eficaz para desodorizar la poliolefina. El material molido obtenido por este procedimiento presenta un nivel imperceptible de olor residual a leche madura. El material molido desodorizado obtenido por este procedimiento se utiliza para la producción de objetos moldeados.

35 Ahora se ha descubierto que los polímeros plásticos en forma líquida, es decir, disueltos en un disolvente orgánico o en estado fundido, son susceptibles de ser atacados por el reactivo acuoso formado al combinar hidróxido alcalino y peróxido de hidrógeno. Por lo tanto, el reactivo combinado se puede utilizar en la degradación de residuos plásticos para minimizar la contaminación ambiental. Los productos de degradación incluyen productos de reacción de oxidación, como ácidos carboxílicos y alcoholes, que son fácilmente recuperables. La degradación del polímero plástico se avanza opcionalmente con la ayuda de un catalizador de transferencia de fase presente en la mezcla de reacción.

40 Por lo tanto, la invención se dirige principalmente a un procedimiento para el tratamiento de residuos plásticos, que comprende convertir uno o más polímeros plásticos en una forma líquida ya sea disolviéndolos en un disolvente orgánico o por fusión, y degradando dichos polímeros con la ayuda de hidróxido alcalino y peróxido de hidrógeno, opcionalmente en presencia de un catalizador de transferencia de fase.

45 En consecuencia, la presente invención, tal como se establece en las reivindicaciones adjuntas, se refiere a un procedimiento de tratamiento de residuos plásticos, que comprende convertir uno o más polímeros plásticos seleccionados del grupo que consiste en polietileno (PE), polipropileno, poliestireno (PS) y poli(cloruro de vinilo) (PVC) en forma líquida ya sea disolviéndolo en un disolvente orgánico o fundiendo y degradando dicho(s) polímero(s) con la ayuda de hidróxido alcalino y peróxido de hidrógeno, en donde la relación molar entre dicho peróxido de hidrógeno y dicho hidróxido alcalino es de al menos 1,1:1, opcionalmente en presencia de un catalizador de transferencia de fase.

50 En algunas realizaciones, el procedimiento de tratamiento de residuos plásticos comprende disolver uno o más polímeros plásticos en un disolvente orgánico y degradar dicho(s) polímero(s) con ayuda de hidróxido alcalino y peróxido de hidrógeno, opcionalmente en presencia de un catalizador de transferencia de fase.

55 En algunas realizaciones, el hidróxido alcalino y el peróxido de hidrógeno se juntan en un entorno acuoso alcalino.

- En algunas realizaciones, el procedimiento para tratar residuos plásticos comprende cargar un recipiente de reacción con un disolvente orgánico y un polímero plástico, disolver el polímero en el disolvente, agregar hidróxido alcalino acuoso a la disolución y alimentar gradualmente una disolución de peróxido de hidrógeno al recipiente de reacción.
- 5 En algunas realizaciones, el disolvente orgánico es un disolvente orgánico inmiscible en agua y se añade un catalizador de transferencia de fase al recipiente de reacción.
- En algunas realizaciones, el procedimiento comprende además separar la mezcla de reacción en una fase orgánica y una fase acuosa y recuperar los productos de degradación del polímero de la fase orgánica.
- 10 En algunas realizaciones, el procedimiento comprende fundir uno o más polímeros plásticos y degradar dicho polímero con la ayuda de hidróxido alcalino y peróxido de hidrógeno, opcionalmente en presencia de un catalizador de transferencia de fase.
- En algunas realizaciones, el polímero se selecciona del grupo que consiste en polietileno de alta densidad y polietileno de baja densidad.
- 15 Una variante del procedimiento comprende disolver uno o más polímeros plásticos en un disolvente orgánico y degradar dicho polímero con la ayuda de hidróxido alcalino y peróxido de hidrógeno, opcionalmente en presencia de un catalizador de transferencia de fase. Se pueden recuperar uno o más productos de la reacción de degradación, es decir, productos de oxidación.
- Otra variante del procedimiento comprende fundir uno o más polímeros plásticos y degradar dicho polímero con ayuda de hidróxido alcalino y peróxido de hidrógeno, opcionalmente en presencia de un catalizador de transferencia de fase. Se pueden recuperar uno o más productos de la reacción de degradación, es decir, productos de oxidación.
- 20 Los polímeros plásticos que sufren degradación en las condiciones establecidas anteriormente incluyen, entre otros, los cuatro polímeros termoplásticos principales: polietileno (PE), polipropileno (PS), poliestireno (PS) y poli(cloruro de vinilo) (PVC). El polietileno se divide en polietileno de baja densidad y polietileno de alta densidad (LDPE y HDPE, respectivamente); los resultados experimentales informados a continuación indican que tanto el LDPE como el HDPE se pueden tratar con el procedimiento de la invención. Además de los homopolímeros antes mencionados, se pueden degradar varios copolímeros termoplásticos con el procedimiento de la invención.
- 25 La disolución del polímero en el disolvente orgánico se puede lograr a temperatura ambiente o con calentamiento, p. ej., la temperatura de disolución es desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 160 °C. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen líquidos inmiscibles en agua (con una solubilidad inferior a 1 g por 100 ml de agua a 20 °C), en particular hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, derivados benceno y de benceno sustituidos con alquilo, tales como tolueno y xileno) e hidrocarburos halogenados (por ejemplo, diclorometano y dicloroetano). Algunos polímeros se disuelven fácilmente en disolventes miscibles en agua (con una solubilidad superior a 10 g por 100 ml de agua a 20 °C), por ejemplo, en éteres como el tetrahidrofurano (THF) y en cetonas como la ciclopentanona. También pueden usarse disolventes que muestren una solubilidad en agua en el intervalo de 1 g a 10 g por 100 ml de agua a 20 °C, por ejemplo, cetonas tales como ciclohexanona.
- 30 Las temperaturas de disolución de algunos de los principales polímeros termoplásticos en algunos disolventes seleccionados se indican a continuación (RT indica 'temperatura ambiente'; NS indica 'no soluble').
- 35

Tabla 1

Temperaturas de disolución			
	Tolueno	Xileno	THF
LDPE	90	100	65*
HDPE	90	100	160*
PP	105*	118*	160*
PS	RT	RT	RT*
PVC	NS*	138*	RT*

Los datos establecidos en la Tabla 1 se basan en el trabajo experimental realizado en relación con esta invención o en datos publicados (del documento EP 664314; indicado por \*).

Preferiblemente, el polímero primero se tritura y después se introduce en el disolvente orgánico. El porcentaje en peso del polímero en la disolución orgánica es del 10% al 90%, preferiblemente del 40% al 80%.

5 Habiendo disuelto el polímero plástico en el disolvente orgánico, los dos reactivos: hidróxido alcalino (MOH; ya sea en forma sólida o en forma acuosa, es decir, como una disolución acuosa con una concentración de no menos de 3M, p. ej., no menos de 6M, más preferiblemente no menos de 13 M, p. ej., de 6 M a 25 M) y peróxido de hidrógeno (en forma de soluciones acuosas disponibles en el mercado, tales como las soluciones de fuerza industrial de 30-70% en peso, p. ej., la disolución al 30% en peso), se combinan con la disolución orgánica que contiene polímero. Las cantidades relativas de hidróxido alcalino y peróxido de hidrógeno se ajustan de manera que la relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el ion hidróxido sea preferentemente de al menos 1,1:1, más preferentemente de al menos 1,2:1, p. ej., en el intervalo de 1,2:1. a 1,8:1, siendo la más preferida una proporción de 1,4:1 a 1,6:1, y especialmente de aproximadamente 1,5:1. La relación volumétrica entre el disolvente orgánico y el agua en la mezcla de reacción es de 1:10 a 1:1, preferiblemente de 1:5 a 1:1.

15 Se prefiere añadir los reactivos acuosos al recipiente de reacción a través de dos corrientes de alimentación separadas, que se alimentan de forma simultánea o sucesiva. La alimentación simultánea de corrientes separadas también pretende incluir la alimentación de corrientes de hidróxido alcalino y peróxido de hidrógeno que se superponen parcialmente en el tiempo. También es posible mezclar previamente hidróxido alcalino y peróxido de hidrógeno, seguido de la alimentación de una corriente combinada de ambos reactivos al recipiente de reacción, siempre que el premezclado del hidróxido alcalino y el peróxido de hidrógeno se lleve a cabo en condiciones que permitan la adición instantánea de la mezcla acuosa formada en la disolución orgánica, preferiblemente de modo que el tiempo que transcurre entre la formación de la mezcla acuosa y su alimentación sea inferior a aproximadamente 5 segundos. Esto podría lograrse con la ayuda de un mezclador de chorro configurado adecuadamente. Sin embargo, lo más preferido es reunir el hidróxido alcalino y el peróxido de hidrógeno en un entorno acuoso alcalino. El entorno acuoso alcalino se puede crear añadiendo primero el hidróxido alcalino (o al menos una parte del mismo) a la disolución orgánica, seguido de la adición de peróxido de hidrógeno, como se describe con mayor detalle a continuación.

20 Cuando la degradación del polímero tiene lugar en un disolvente orgánico inmisible en agua, entonces la reacción preferiblemente avanza con la ayuda de un catalizador de transferencia de fase. La concentración del catalizador de transferencia de fase es de 0,01 a 10% en peso del peso total de la mezcla de reacción, y más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 1%.

30 Los catalizadores de transferencia de fase que son adecuados para su uso están compuestos preferiblemente por un catión que contiene nitrógeno y un contraanión, p. ej., un anión haluro (designado aquí Hal<sup>-</sup>). Por ejemplo, sales de haluros de amonio cuaternario N<sup>+</sup>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>Hal<sup>-</sup>, en donde cada uno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> es independientemente un grupo alquilo C1-C18 (preferiblemente alquilo C1-C12, que puede ser lineal o ramificado, más preferiblemente lineal) son adecuados para usar para facilitar la degradación de polímeros plásticos según la invención. El trabajo experimental informado a continuación indica que los líquidos iónicos se pueden emplear con éxito como catalizadores de transferencia de fase. Se prefieren especialmente los líquidos iónicos de fórmula N<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>Hal<sup>-</sup>, en donde k es al menos 5, p. ej., entre 5 y 9, y Hal es cloruro o bromuro. Como ejemplo, se puede mencionar el haluro de metiltrioctilamonio (k = 7), que está disponible comercialmente en forma de su sal de cloruro como Aliquat 336. También se pueden usar líquidos iónicos donde el catión que contiene nitrógeno consiste en un anillo que contiene nitrógeno, tal como sal de haluro de 1-alquil-3-metilimidazolio, por ejemplo, haluro de 1-butil-3-metilimidazolio. Los líquidos iónicos halogenuros que contienen nitrógeno están disponibles comercialmente o pueden prepararse haciendo reaccionar el resto que contiene nitrógeno con un haluro de alquilo adecuado. Los métodos sintéticos para hacer líquidos iónicos de haluros se describen, por ejemplo, por Lee et al. [Int. J. of Hydrogen Energy, 33, p. 6031-6036, (2008)] y Wang et al. [Acta Phys.-Chim. Sin., 21(5), p.517-522 (2005)].

40 Como se mencionó anteriormente, se prefiere reunir el hidróxido alcalino y el peróxido de hidrógeno en un entorno acuoso alcalino. Se cree que el intervalo de pH alcalino alto es beneficioso para las especies de superóxido que se generan en la fase acuosa al combinar los dos reactivos. Por esta razón, el orden preferido de adición de los reactivos consiste en alimentar primero el hidróxido alcalino en forma de disolución acuosa a la disolución orgánica que contiene el polímero, seguido, si es necesario, por la adición del catalizador de transferencia de fase, con el hidrógeno acuoso siendo el peróxido el último reactivo añadido.

50 No existen requisitos especiales sobre la velocidad de adición de la disolución alcalina y el catalizador de transferencia de fase. Sin embargo, la adición de la disolución de peróxido de hidrógeno se lleva a cabo preferentemente durante un período de tiempo no inferior a cinco minutos ("tiempo de adición"). La disolución de peróxido de hidrógeno se alimenta gradualmente al recipiente de reacción, preferiblemente a una velocidad bastante lenta, por ejemplo, de 0,5 ml/min a 10 ml/min a escala de laboratorio.

55 En cuanto a la temperatura de procedimiento, los datos que se muestran en la Tabla 1 indican que en algunos casos la disolución del polímero en el disolvente orgánico se logra a temperatura ambiente, mientras que en otros casos solo se puede lograr con calentamiento a alta temperatura, por ejemplo, alrededor de 100 °C y más.

En aquellos casos en los que la disolución del polímero se puede lograr a temperatura ambiente (p. ej., poliestireno), la posterior adición de reactivos acuosos y las reacciones de degradación también se llevan a cabo a temperatura ambiente. Alternativamente, el procedimiento de degradación que consiste en la disolución del polímero y la adición de los reactivos acuosos puede tener lugar bajo calentamiento.

- 5 En aquellos casos en los que la disolución del polímero solo se puede lograr con calentamiento (p. ej., polietileno), generalmente es mejor añadir los reactivos acuosos a una temperatura más baja que la temperatura de disolución, para minimizar las pérdidas del peróxido de hidrógeno volátil. Sin embargo, la temperatura de adición no debe ser demasiado baja para no inducir la precipitación del polímero de la disolución. Se ha encontrado que la adición de los reactivos acuosos puede tener lugar dentro de una "ventana de temperatura" que está por debajo de la temperatura de disolución. Así, en una realización preferida de la invención, la adición de los reactivos acuosos se lleva a cabo mientras se deja enfriar la mezcla de reacción. Es decir, al lograr la disolución completa del polímero en el disolvente orgánico - a escala de laboratorio se forma típicamente una disolución transparente en menos de treinta minutos, p. ej., en alrededor de diez a veinte minutos - se detiene el calentamiento de la disolución orgánica y se la disolución comienza a enfriarse espontáneamente. La adición de los reactivos acuosos puede comenzar y completarse dentro de un intervalo de enfriamiento de diez a veinte grados por debajo de la temperatura de disolución; durante este intervalo de temperatura de enfriamiento no hay indicios de separación del polímero de la disolución, lo que sugiere que las reacciones de degradación suprimen la solidificación del polímero desde el principio.

20 La reacción de degradación (p. ej., oxidación) tiene lugar mediante la adición de reactivos acuosos a la disolución orgánica que contiene polímero, con agitación vigorosa. Después de completarse la adición, simplemente se deja que la mezcla de reacción se enfríe más hasta que alcance aproximadamente la temperatura ambiente. Opcionalmente, la mezcla de reacción se puede someter a destilación para permitir el reciclaje del agua, pero esto, por supuesto, no es obligatorio para el aislamiento de los productos orgánicos, que son fácilmente recuperables de la mezcla de reacción usando métodos convencionales, como se ilustra a continuación.

25 El uso de un disolvente orgánico inmiscible en agua tal como tolueno, xileno o hidrocarburos halogenados para disolver el polímero conduce a la formación de una mezcla de reacción final que se puede separar en una fase orgánica y una fase acuosa (aunque en algunos casos un disolvente orgánico puede añadirse para facilitar la separación de fases). Al continuar con el tratamiento de la fase orgánica separada, p. ej., por extracción seguida de eliminación del disolvente orgánico, p. ej., por evaporación, queda un residuo orgánico viscoso que consiste en los productos de degradación.

30 El uso de un disolvente miscible en agua tal como THF en la etapa de disolución del polímero da como resultado la formación de una mezcla de reacción separable en dos fases: una mezcla de THF/agua y una fase orgánica que consiste en los productos de degradación.

35 La degradación exitosa de los polímeros plásticos gracias al procedimiento de la invención puede determinarse mediante diferentes técnicas. Por ejemplo, los productos de la reacción de oxidación de la poliolefina son bastante fáciles de detectar mediante técnicas espectroscópicas debido a la fuerte absorción del grupo carbonilo en el espectro de la poliolefina. La cromatografía de gases también se puede utilizar como técnica cualitativa para confirmar la formación de productos de degradación. La degradación del polímero también puede indicarse mediante cambios medidos en las propiedades físicas, tales como la disminución del peso molecular del producto de reacción en comparación con el polímero intacto, medible mediante cromatografía de permeación de gases, o el deterioro de las propiedades mecánicas.

40 La mezcla así formada de productos de degradación puede tratarse adicionalmente mediante métodos convencionales para aislar componentes individuales tales como ácidos carboxílicos, alcoholes y aldehídos. Como se mencionó anteriormente, el reactivo  $H_2O_2$  /MOH acuoso de la invención también puede usarse para atacar materiales termoplásticos fundidos para degradarlos. Los materiales termoplásticos muestran procedimientos reversibles de fusión-solidificación, recuperando sus propiedades al volver a una forma sólida. Sin embargo, los resultados experimentales informados a continuación indican que la adición del  $H_2O_2$ /MOH acuoso al fundido termoplástico, seguido de la solidificación de la masa de reacción, conduce a la formación de un sólido desprovisto de las propiedades mecánicas características (p. ej., propiedades que pueden medirse con un instrumento de prueba como Instron®). La pérdida de propiedades mecánicas indica la degradación del polímero.

50 El polímero de desecho se tritura y se carga en forma de chips, etc., en un aparato adecuado. La degradación del polímero termoplástico según esta variante de la invención tiene lugar en cualquier aparato que permita la formación de polímeros fundidos y la inyección eficiente de soluciones acuosas (p. ej., dos corrientes separadas que consisten en MOH+PTC y  $H_2O_2$ , respectivamente) en la masa fundida. Con este fin, se pueden utilizar equipos utilizados en la industria del plástico para el procesamiento de polímeros, tales como prensas calientes, extrusoras de un solo husillo y de dos husillos. Por ejemplo, una extrusora con puertos aguas abajo a través de los cuales se podrían añadir líquidos a la masa fundida avanzada. También se sabe cómo fundir un polímero poniéndolo en contacto (p. ej., en forma de virutas) con una rejilla perforada calentada desde la cual el calor pasa al polímero por conducción o cargando el polímero en un horno adecuado, como se describe, por ejemplo, en el documento US 2,515,136. El polímero sólido se funde y cae en un recipiente receptor mantenido a una temperatura adecuada para mantener la masa en forma fundida, seguido de la adición de los reactivos al fundido.

En cuanto a los reactivos añadidos al polímero fundido, se pueden utilizar las mismas soluciones descritas anteriormente para la variante "polímero en disolución" (p. ej., mismas concentraciones, composiciones, orden de adición, PTC, etc.)

En los dibujos:

- 5 La figura 1 son espectros FTIR para polietileno intacto y el producto de reacción recogido siguiendo el procedimiento de la invención.
- Las Figuras 2a y 2b proporcionan cromatogramas de GC para polietileno intacto en xileno (2a, arriba) y para los productos de reacción en xileno (2b, abajo).
- 10 La figura 3 muestra fotos de los gránulos de PVC originales (botella de la izquierda) y el producto orgánico final que consta de un líquido orgánico viscoso transparente (botella de la derecha).

**Ejemplos**

Mediciones

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR): el instrumento FTIR utilizado fue Peact IR 4000, fabricado por Metler Ltd.

- 15 Cromatografía de gases (GC): Los estudios de GC se realizaron utilizando una columna Famewax, 30 m, 0,32 mm DI, 0,25 mm (Restek™ Famewax).

Cromatografía de permeación de gases (GPC): el instrumento utilizado fue Waters 2690 GPC (disolución en cloroformo).

Las propiedades mecánicas se midieron con la ayuda de Instron 4502, capacidad de carga de 10N, 10Kn.

20 **Ejemplos 1-4**

**Degradación de polietileno (HDPE y LDPE) en un disolvente a alta temperatura**

- 25 Se cargó un matraz de fondo redondo de 50 ml equipado con un condensador de reflujo y un agitador magnético con 1 g de HDPE o LDPE [gránulos de HDPE con Mw promedio de 35.000 y Mn promedio de 7.700 fabricados por Sigma - Aldrich Ltd.; Gránulos de LDPE con Mw promedio de 4.000 y Mn promedio de 1.700 fabricados por Sigma - Aldrich Ltd.]. Después se añadieron al matraz 2 ml de un disolvente orgánico (ya sea xileno o tolueno) y se calentó para disolver el polietileno. Las condiciones experimentales se exponen a continuación:

Tabla 2

Ejemplo	polietileno	Disolvente orgánico	Temperatura de disolución	Tiempo requerido para la disolución
1	HDPE	xileno	100 °C	~30 minutos
2	HDPE	tolueno	90 °C	~30 minutos
3	LDPE	xileno	100 °C	~15 minutos
4	LDPE	tolueno	90 °C	~15 minutos

- 30 Al lograr una disolución clara, se apagó el calor. Después, se añadió una disolución acuosa de hidróxido de sodio a través de un embudo de goteo igualador de presión durante tres minutos. La concentración de la disolución alcalina fue de 12 M y el volumen de disolución de NaOH agregado fue de 4 ml.

A continuación, se añadió al matraz 0,1 ml del catalizador de transferencia de fase (Aliquat 336), seguido de la adición gradual de 4 ml de disolución de peróxido de hidrógeno al 30 % durante diez minutos a través del embudo de goteo igualador de presión.

- 35 La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se separó en una fase orgánica y una fase acuosa. La fase orgánica se recogió y se extrajo con 10 ml de diclorometano y el sólido restante se filtró. El disolvente orgánico (diclorometano) se evaporó de la fase orgánica y el líquido orgánico restante se recogió (productos finales de reacción).

La degradación del polietileno a través de la reacción de oxidación condujo a la formación de valiosos productos orgánicos, que son detectables por espectroscopia infrarroja y cromatografía de gases:

5 Los espectros FTIR para el polietileno intacto y el producto de reacción se muestran en la Figura 1 para permitir la comparación. Los picos a aproximadamente  $3300\text{cm}^{-1}$ ,  $1700\text{cm}^{-1}$  y  $1300\text{cm}^{-1}$  observados en el espectro del producto de reacción se asignan a grupos de ácido carboxílico, carbonilo y alcohol. Estos picos característicos no se ven en el espectro del polímero intacto.

10 La Figura 2 muestra cromatogramas de GC para polietileno intacto en xileno (2a, arriba) y para los productos de reacción en xileno (2b, abajo). El cromatograma del PE aborigen está desprovisto de picos distintos de los atribuidos al disolvente. Sin embargo, se pueden detectar señales orgánicas adicionales en el cromatograma del producto de reacción, lo que indica la degradación del polietileno en compuestos orgánicos.

### Ejemplo 5

#### Degradación de poli(cloruro de vinilo) en un disolvente a temperatura ambiente

15 En un matraz de fondo redondo de 50 ml cargado con 1 g de PVC [gránulos de PVC de bajo peso molecular disponibles de Sigma - Aldrich Ltd] y equipado con un agitador magnético se añadieron 2 ml de dicloroetano como disolvente. Después de 20-30 minutos, el PVC se disolvió por completo.

Se añadió una disolución acuosa de hidróxido de sodio a través de un embudo de goteo igualador de presión durante tres minutos. La concentración de la disolución alcalina fue de 12 M y el volumen añadido fue de 4 ml.

20 A continuación, se añadió al matraz 0,1 ml del catalizador de transferencia de fase Aliquat 336, seguido de la adición gradual de 4 ml de disolución de peróxido de hidrógeno al 30% durante diez minutos a través del embudo de goteo de compensación de presión.

La mezcla de reacción se separó en una fase orgánica y una fase acuosa. La fase orgánica se extrajo con hexano (10 ml) y los sólidos restantes (que consistían en sales y polímero residual) se eliminaron por filtración.

25 La figura 3 muestra fotos de los granúlos de PVC originales (botella de la izquierda) y el producto orgánico final que consta de un líquido orgánico viscoso transparente (botella de la derecha). Se registraron las propiedades mecánicas del producto de reacción. Con este fin, el producto viscoso se transformó en muestras de prueba en forma de películas delgadas sometiendo la muestra a fusión y prensando en un dispositivo de prensa adecuado. Las películas así formadas se ensayaron después en Instron 4502 para medir la tensión de rotura y el módulo de Young. Se observó una disminución de las propiedades mecánicas, lo que indica la degradación del PVC.

### Ejemplos 6-8

#### 30 Degradación del poliestireno en un disolvente a alta temperatura y temperatura ambiente

Se repitieron los procedimientos expuestos en los ejemplos anteriores para investigar la degradación del poliestireno a alta temperatura ya temperatura ambiente. Los detalles experimentales se resumen en la Tabla 3. El poliestireno probado consiste en granúlos de PS fabricados por Sigma - Aldrich Ltd.

Tabla 3

Ejemplo	Disolvente orgánico	Temperatura de la disolución	Tiempo requerido para la disolución
6	xileno	100 °C	~ 15 minutos
7	tolueno	90 °C	~ 15 minutos
8	xileno	RT	~ 20 minutos

35 El producto de reacción, aislado en forma de líquido viscoso, se analizó para determinar su peso molecular. El peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) y el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) se midieron con la ayuda de Waters 2690 GPC y se encontró que eran ~66 000 y ~22 000, respectivamente, con un índice de polidispersidad, definido como la relación  $M_w/M_n$ , siendo alrededor de 3,0. El  $M_w$  y el  $M_n$  medidos para el producto de reacción son apreciablemente más bajos que los medidos para el poliestireno intacto comercial ( $M_w = \sim 159.000$  y  $M_n = \sim 69.000$ ). Por lo tanto, el análisis GPC indica que el poliestireno sufrió degradación.

40 La degradación del poliestireno se puede mostrar aún más comparando las propiedades mecánicas del poliestireno original con las propiedades del producto de reacción. Para el poliestireno comercial intacto, se encontró que la tensión

5 de rotura era de 3,535 MPa y el módulo de Young de 249,679 MPa. Para determinar las propiedades del producto de reacción, se formó una muestra del mismo en especímenes de prueba como se describe anteriormente, y las películas delgadas obtenidas se probaron en Instron 4502. Se observó una disminución de la tensión de rotura y una fuerte caída del módulo de Young, en comparación con el poliestireno comercial intacto (para el producto de reacción, se encontró que la tensión de rotura era de 0,428 MPa y el módulo de Young de 26,578 MPa).

### Ejemplo 9

#### Degradación del polietileno (HDPE) en estado fundido

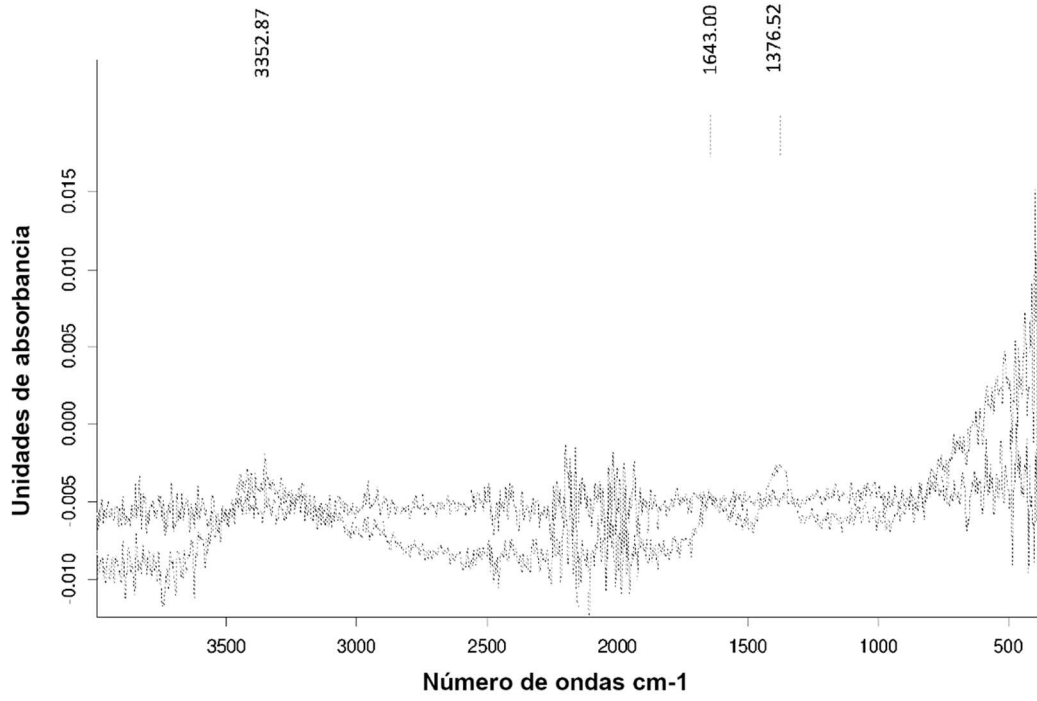
10 La prensa caliente (modelo: PT-EHP-25T) se calentó a una temperatura de 250 °C y se cargó con 1 g de HDPE [gránulos de HDPE con Mw promedio de 35 000 y Mn promedio de 7 700]. Se utilizaron dos jeringas diferentes, una que contenía una mezcla de 2 gr de hidróxido de sodio disueltos en 6 ml de agua y 0,1 ml de Aliquat 336, y la otra con 4 ml de peróxido de hidrógeno (30%), para inyectar lentamente los reactivos en a la muestra semifundida de HDPE. Después de 30 minutos, se apagó la calefacción y se permitió el enfriamiento espontáneo del sistema, hasta alcanzar la temperatura ambiente. Los restos orgánicos del producto final se separaron, extrajeron y secaron en estufa a 100 °C.

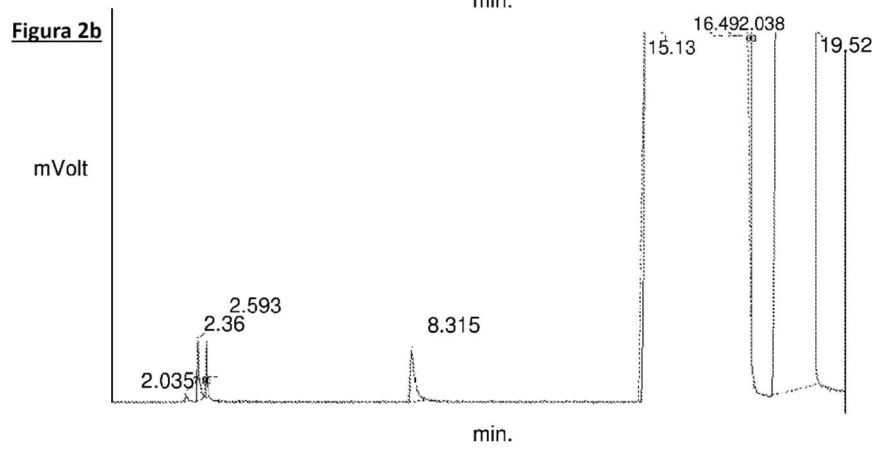
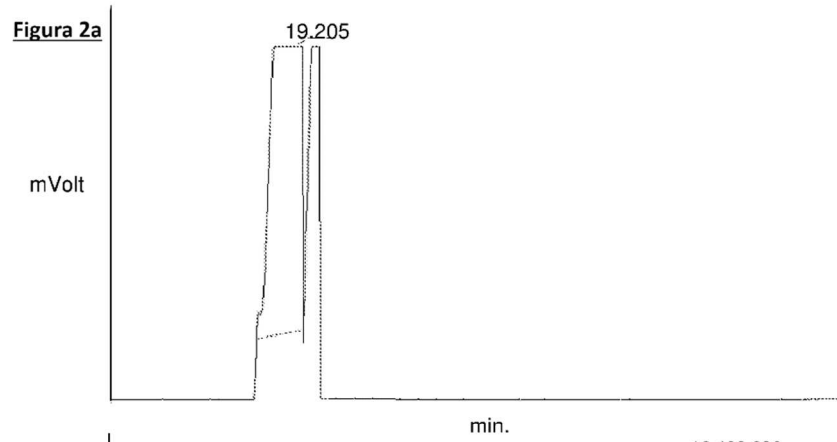
15 Los PE aborígenes son materiales elásticos. El producto final, por otro lado, resultó ser aplastable y fue imposible probarlo por Instron. Por lo tanto, los resultados indican la pérdida de propiedades plásticas por oxidación con el reactivo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaOH; es decir, el producto final no es PE.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de tratamiento de residuos plásticos, que comprende convertir uno o más polímeros plásticos seleccionados del grupo que consiste en polietileno (PE), polipropileno, poliestireno (PS) y poli(cloruro de vinilo) (PVC) en una forma líquida ya sea disolviéndolos en un disolvente o fundiendo y degradando dicho(s) polímero(s) con la ayuda de hidróxido alcalino y peróxido de hidrógeno, en donde la relación molar entre dicho peróxido de hidrógeno y dicho hidróxido alcalino es al menos 1,1:1, opcionalmente en presencia de un catalizador de transferencia de fase.
2. Un procedimiento de tratamiento de residuos plásticos según la reivindicación 1, que comprende disolver uno o más polímeros plásticos en un disolvente orgánico y degradar dichos polímeros con la ayuda de hidróxido alcalino y peróxido de hidrógeno, opcionalmente en presencia de un catalizador de transferencia de fase.
3. Un procedimiento según la reivindicación 2, en donde el hidróxido alcalino y el peróxido de hidrógeno se juntan en un entorno acuoso alcalino.
4. Un procedimiento para el tratamiento de residuos plásticos según la reivindicación 3, que comprende cargar un recipiente de reacción con un disolvente orgánico y un polímero plástico, disolver el polímero en el disolvente, añadir hidróxido alcalino acuoso a la disolución y alimentar gradualmente una disolución de peróxido de hidrógeno al recipiente de reacción.
5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en donde el disolvente orgánico es un disolvente orgánico inmiscible en agua y se añade un catalizador de transferencia de fase al recipiente de reacción.
6. Un procedimiento según la reivindicación 5, que comprende además separar la mezcla de reacción en una fase orgánica y una fase acuosa, y recuperar los productos de degradación del polímero de la fase orgánica.
7. Un procedimiento de tratamiento de residuos plásticos según la reivindicación 1, que comprende fundir uno o más polímeros plásticos y degradar dicho polímero con la ayuda de hidróxido alcalino y peróxido de hidrógeno, opcionalmente en presencia de un catalizador de transferencia de fase.
8. Un procedimiento según la reivindicación 7, en donde el polímero se selecciona del grupo que consiste en polietileno de alta densidad y polietileno de baja densidad.

Figura 1





**Figura 3**

