

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 014 893**

51 Int. Cl.:

C08J 11/24 (2006.01)

C07C 67/00 (2006.01)

C07C 69/82 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.05.2022 PCT/IB2022/054519**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2022 WO22243832**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2022 E 22725932 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2025 EP 4341336**

54 Título: **Procedimiento de despolimerización de tereftalato de polietileno mediante glucólisis**

30 Prioridad:

17.05.2021 IT 202100012617

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

28.04.2025

73 Titular/es:

**AQUAFIL S.P.A. (100.00%)
Via di Linfano, 9
38062 Arco, IT**

72 Inventor/es:

**CECCHETTO, MICHELE;
BERTOLLA, MADDALENA;
DAL MORO, ANACLETO;
MODESTI, MICHELE y
GUERRA, STEFANO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 3 014 893 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

Procedimiento de despolimerización de tereftalato de polietileno mediante glucólisis

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de despolimerización de tereftalato de polietileno mediante glucólisis, donde el catalizador es preparado *in situ*.

En particular, el procedimiento usa catalizadores que tienen un impacto ambiental reducido y pueden prepararse a partir de materias primas fácilmente disponibles.

10 El tereftalato de polietileno (PET) es un poliéster termoplástico semicristalino con alta resistencia y transparencia. El PET se obtiene por esterificación de ácido tereftálico (TPA) con etilenglicol (EG) o transesterificación de tereftalato de dimetilo (DMT) con EG. Gracias a sus propiedades físicas y químicas, el PET tiene numerosas aplicaciones. En particular, el PET se usa para la producción de fibras textiles y alfombras (*PET de calidad de fibra*), envases de alimentos (por ejemplo, botellas de bebidas - *PET de calidad de botella*) y películas para el envasado de alimentos (*PET de calidad de película*).

15 En la actualidad, la producción mundial de PET asciende a más de 80 millones de toneladas por año. Dado el elevado consumo y la no biodegradabilidad del PET, existe una fuerte necesidad técnica de reciclar este material con el fin de reducir el impacto medioambiental de los productos al final de su vida útil y el consumo de materias primas de origen fósil para la fabricación de nuevos productos.

20 Una primera forma de reciclar los desechos de PET es mediante el denominado "reciclaje mecánico". El reciclaje mecánico se basa en la separación mecánica del polímero de los contaminantes y su posterior regranulación. En particular, el reciclaje mecánico incluye la clasificación y la separación de desechos de PET, la eliminación de contaminantes, la molienda, el tratamiento térmico y la extrusión en gránulos. Aunque se usa ampliamente, esta técnica de reciclaje tiene la limitación de que solamente puede usarse para recuperar PET de botellas, donde el contenido de contaminantes es relativamente bajo (menos de aproximadamente el 10 % p/p). De manera adicional, la presencia de colorantes y otros aditivos en los desechos de PET y la necesidad de regranularlos para permitir su reintroducción en los ciclos de producción industrial da como resultado un polímero reciclado de menor calidad que el polímero obtenido a partir de materias primas vírgenes. El reciclaje mecánico también se asocia con el riesgo de acumulación de los contaminantes mencionados anteriormente en el polímero, lo que resulta en una degradación de la calidad del polímero obtenido cada vez que se recicla.

25 Una segunda forma de reciclar los desechos de PET es mediante el denominado "reciclaje químico". El reciclaje químico se basa en la transformación química de las cadenas poliméricas de PET en sus monómeros u oligómeros de partida mediante solvólisis (despolimerización). Los productos de despolimerización de PET pueden purificarse fácilmente de los contaminantes antes de usarse en nuevos procedimientos de polimerización, superando así los inconvenientes asociados con los procedimientos de reciclaje mecánico. Como el reciclaje químico permite obtener las materias primas originales del procesamiento de desechos de PET, esta técnica tiene la ventaja adicional de cumplir con los criterios subyacentes a los conceptos de economía circular y desarrollo sostenible.

La reacción de despolimerización de PET puede llevarse a cabo de varias maneras:

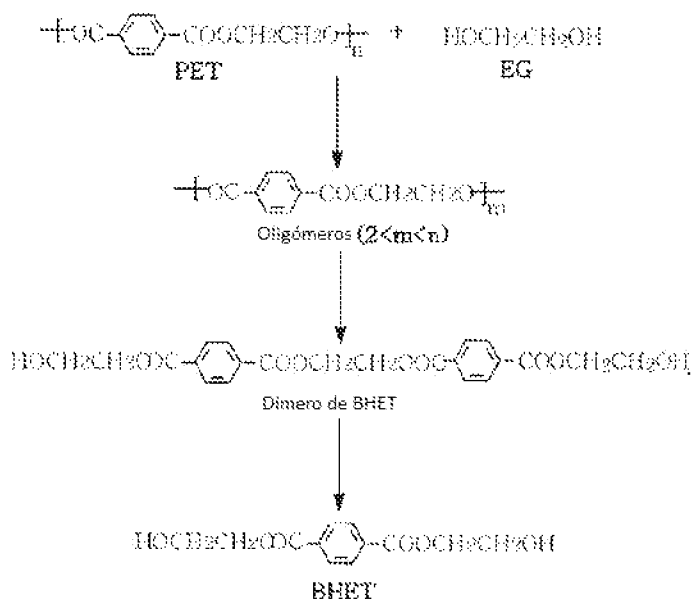
35 - mediante hidrólisis (ácida, alcalina o neutra) produciendo los monómeros EG y TPA;
 - mediante metanólisis, produciendo DMT que, a continuación, se transforma en PET mediante transesterificación con EG;
 - mediante glucólisis, por ejemplo, rompiendo cadenas poliméricas mediante EG, produciendo tereftalato de bis-2-hidroxietilo (BHET).

40 Hoy en día, la despolimerización mediante glucólisis con EG parece ser la técnica de reciclaje más ventajosa con el mayor potencial de desarrollo, ya que produce un producto, el compuesto BHET, que se puede usar directamente como monómero en la síntesis de PET u otros polímeros ampliamente usados (por ejemplo, resinas de poliéster insaturado para la producción de poliuretanos).

45 La despolimerización de PET mediante glucólisis con EG se lleva a cabo en general a una temperatura en el intervalo de 180 °C-250 °C y presión atmosférica, típicamente en presencia de un catalizador. Durante la despolimerización, las cadenas poliméricas se transforman mediante la escisión solvolítica de las cadenas poliméricas que conduce a una despolimerización teóricamente completa hasta el monómero (BHET) o a una despolimerización parcial que conduce al monómero junto con los oligómeros.

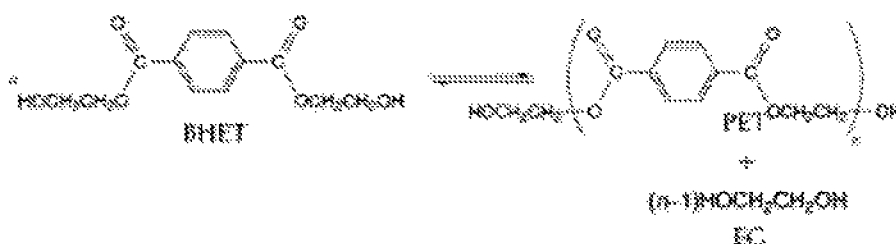
50 Una representación esquemática de las reacciones involucradas en el procedimiento de despolimerización de PET con EG se da en el Diagrama 1 a continuación:

55 Diagrama 1



BHET puede ser usado como monómero para producir PET de diversas calidades (*calidad de botella, calidad de fibra y calidad de película*) con características y propiedades totalmente equivalentes a las del PET obtenido a partir de materias primas vírgenes. La reacción de polimerización que conduce a la formación de PET a partir de BHET se muestra en el Diagrama 2:

Diagrama 2



La polimerización de BHET libera un mol de EG, que puede ser reciclado, por ejemplo, en un procedimiento de despolimerización.

La reacción de despolimerización puede llevarse a cabo en presencia o ausencia de un catalizador. Sin embargo, la despolimerización no catalítica es un procedimiento económicamente inviable en vista de los bajos rendimientos de conversión de PET en BHET y los tiempos de reacción significativamente más largos en comparación con la glucólisis catalítica.

Los catalizadores más comúnmente usados para la despolimerización de PET se basan principalmente en sales de metal, en particular sales de Zn, Ti, Pb, Mn y Na. Las sales de estos metales son típicamente sales de acetato, carbonato, bicarbonato y cloruro. En los procedimientos industriales, el acetato de zinc es, con diferencia, el catalizador más ampliamente usado debido a su alta eficiencia en términos de velocidad y rendimiento de la reacción de despolimerización.

Al final de la despolimerización, los metales introducidos con el catalizador deben eliminarse del monómero antes de que se use para la producción de polímeros adicionales, tanto para evitar la interferencia con la calidad del producto final como para evitar la acumulación de los mismos en el polímero durante los ciclos de reciclaje posteriores.

Procedimientos de despolimerización catalítica donde se usan sales de metal como catalizadores se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0723951 A1 y WO 2017/087752A1.

El documento EP 0723951 A1 describe un procedimiento de preparación de BHET de alta pureza mediante despolimerización de PET a partir de desechos posconsumo o desechos posindustriales reciclados. Preferentemente, la despolimerización está catalizada por catalizadores a base de acetatos de Zn, La y Ce o butóxido de titanio

(Ti(OBu)₄). El único ejemplo de implementación del procedimiento usa acetato de zinc como catalizador en una cantidad de aproximadamente 2,2 mmol/kg (PET + EG). El documento EP 0723951 A1 también menciona el acetato de calcio y otros compuestos entre los catalizadores analizados, lo que indica que el acetato de calcio es poco eficaz en comparación con el acetato de zinc.

5 El documento WO 2017/087752 A1 describe un procedimiento de reciclaje químico de PET donde la reacción de despolimerización es asistida por microondas. La mezcla de reacción comprende un sistema catalítico comprendiendo un catalizador y un absorbente de microondas. El catalizador es preferentemente una sal de zinc, en particular acetato de zinc. Los catalizadores alternativos incluyen acetato de magnesio.

10 El documento SU 146 736 A1 describe un procedimiento de producción de tereftalato de bis(2-hidroxietilo) (BHET) a partir de tereftalato de polietileno mediante el tratamiento de escamas de PET con etilenglicol en presencia de acetato de magnesio a una temperatura de 200 °C.

15 El documento US 4 163 860 A describe un procedimiento, que incluye una etapa de glucólisis de desechos de poliéster que contienen 97 % de poli(tereftalato de etileno) llevada a cabo usando 1 parte de etilenglicol por parte de poliéster en presencia de acetato de magnesio en el punto de ebullición del glicol para obtener una solución concentrada de tereftalato de bis(etilenglicol).

20 El documento JP S53 71035 A describe un procedimiento de despolimerización de un material comprendiendo tereftalato de polietileno (PET) mediante glucólisis con etilenglicol, que comprende hacer reaccionar el material que comprende PET con EG en presencia de al menos acetato de calcio de modo que se obtengan BHET y/u oligómeros del mismo.

25 El artículo de Shukla y col., titulado "Glycolysis of polyethylene terephthalate waste fibres", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 97, n.º 2, 15 de julio de 2005, páginas 513-517, describe la glucólisis de fibras de desecho de tereftalato de polietileno llevada a cabo usando un exceso de etilenglicol en presencia de ácido acético glacial.

30 El documento CN 112 646 135 A describe un procedimiento de preparación continua de poliéster reciclado incoloro hilable a partir de textiles de poliéster de desecho de color, donde los textiles de poliéster de desecho de color se trituran y funden en presencia de un agente de alcoholisis y un sistema catalítico que puede ser un acetato de metal.

35 El documento US2014/031441 A1 describe un procedimiento de preparación de un tereftalato de polibutileno modificado a partir de tereftalato de polietileno reciclado, comprendiendo el procedimiento: preparación de catalizador *in situ*, despolimerización de PET reciclado con etilenglicol para formar tereftalato de bis-hidroxietilo, intercambio de éster y polimerización, donde el catalizador es el producto de reacción de titanato de tetra(alquilo C1-C8) y un agente complejante seleccionado del grupo que consiste en compuestos que contienen fósforo, compuestos que contienen nitrógeno, compuestos que contienen boro y combinaciones de los mismos.

40 El documento US 2012/223270 A1 describe un procedimiento de preparación de diésteres de dihidroxi tereftalato monoméricos mediante despolimerización organocatalizada de poliésteres de tereftalato mediante el empleo de un organocatalizador de sal de amidina, que puede generarse *in situ* y un glicol comprendiendo de 2 a 5 carbonos.

45 Los catalizadores metálicos para la despolimerización de PET usados actualmente en el estado de la técnica tienen varios inconvenientes. En primer lugar, los catalizadores más eficaces se basan en metales de transición y metales pesados (por ejemplo, Zn, Ti, Pb), es decir, elementos que tienen un alto impacto medioambiental y cuya eliminación del monómero BHET al final de la despolimerización es bastante difícil.

50 En segundo lugar, dado que los catalizadores se usan en cantidades relativamente grandes (la relación catalizador/PET en la mezcla de reacción puede ser tan alta como 4-6 % p/p, dependiendo del tipo de catalizador y de las condiciones de reacción), es crucial en una planta industrial garantizar que haya grandes cantidades de catalizador estén constantemente disponibles para garantizar la continuidad del procedimiento de despolimerización. Esto implica que la planta está equipada con un espacio de almacenamiento adecuado para el catalizador, el cual muy a menudo también debe almacenarse en condiciones de humedad y temperatura controladas para evitar la degradación (las sales de acetato de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo, son higroscópicas).

55 En tercer lugar, dado que los catalizadores son compuestos sintéticos, el coste de su adquisición es relativamente alto y afecta significativamente al coste final del BHET resultante.

60 En vista de los inconvenientes mencionados anteriormente, resulta evidente que el estado de la técnica exige claramente procedimientos de despolimerización catalítica que usen catalizadores alternativos con respecto a los de la técnica conocida. En particular, los catalizadores deben tener un bajo impacto medioambiental y ser fáciles y baratos de obtener.

65 Un inconveniente adicional de los procedimientos de reciclaje de PET es el tipo limitado de desechos que se pueden

despolimerizar. En la actualidad, los desechos de PET recuperados por despolimerización son casi exclusivamente de los procedentes de la recogida separada de envases de plástico, en particular botellas. Otros tipos de desechos, en particular la fibra de PET procedentes de los procedimientos de hilado o de recuperación de alfombras posconsumo, permanecen en gran medida sin usar y se destinan a vertederos debido a los altos niveles de contaminantes que contienen.

Las alfombras que contienen PET, por ejemplo, se componen de una estructura multicapa comprendiendo diferentes tipos de materiales, poliméricos y no poliméricos, donde están presentes diversos materiales inorgánicos usados como aditivos. En particular, en las alfombras, el poliéster se usa para hacer que la parte fibrosa externamente visible, el tejido de soporte subyacente o la malla a la que se une la parte fibrosa (el llamado refuerzo primario) o el refuerzo de la alfombra esté en contacto con la superficie de soporte (el llamado refuerzo secundario). Se pueden colocar capas intermedias de materiales adhesivos o de refuerzo, como látex de caucho y materiales de carga (por ejemplo, sales de calcio y magnesio, compuestos de aluminio) entre estas capas. Al final de su ciclo de vida, las alfombras que contienen PET en general se someten a trituración y separación de las fracciones contaminantes, produciendo un material fibroso con una apariencia similar al algodón (la llamada *pelusa*). La pelusa contiene PET junto con una cantidad relativamente alta de contaminantes (hasta aproximadamente 20 % en peso), los más abundantes son: carbonato de calcio y/o magnesio, minerales de dolomita, aluminosilicatos y trihidróxido de aluminio).

La estructura y composición química particulares de las alfombras, junto con los contaminantes absorbidos durante el uso (por ejemplo, colas), hacen que la recuperación del PET contenido en ellos sea bastante compleja y no económicamente viable. Sin embargo, los desechos de PET de las alfombras siguen siendo una fuente muy interesante de material para el reciclaje debido a los grandes volúmenes disponibles. Por lo tanto, es deseable desarrollar procedimientos de despolimerización que también puedan hacer un uso eficaz de este tipo de materiales.

En vista del estado de la técnica mencionado anteriormente, el solicitante se ha enfrentado por lo tanto al problema de proporcionar un procedimiento de despolimerización de un material comprendiendo PET que supere los inconvenientes mencionados anteriormente de la técnica conocida. En particular, el solicitante se ha enfrentado al problema de proporcionar un procedimiento de despolimerización que usa catalizadores que tienen un impacto medioambiental reducido y una eficacia comparable o incluso superior al de los catalizadores conocidos. De manera adicional, los catalizadores deben estar fácilmente disponibles o poder prepararse fácilmente a partir de materias primas con estas características.

El solicitante también abordó la cuestión de proporcionar un procedimiento de despolimerización al que se pueda suministrar material comprendiendo PET de diversos tipos de desechos y restos del procedimiento, incluyendo material comprendiendo PET procedente de desechos que contienen cantidades significativas de contaminantes, tales como los desechos procedentes de la recuperación de alfombras posconsumo.

Ahora se ha descubierto que los fines anteriores y otros, que se ilustrarán adicionalmente en la siguiente descripción, se pueden lograr mediante un procedimiento de despolimerización de un material comprendiendo PET donde se usa un acetato de calcio, magnesio o aluminio como catalizador. Se ha descubierto que estas sales tienen una eficiencia comparable y, a veces incluso superior, a los catalizadores más eficaces conocidos en el estado de la técnica, tales como acetato de zinc, mientras que tienen un impacto medioambiental reducido ya que el componente metálico no consiste en metales pesados o de transición, sino en metales alcalinotérreos (Ca y Mg) y metales anfóteros (Al). Por otra parte, estas sales, que se pueden conseguir fácilmente y son relativamente baratas, se pueden eliminar con facilidad del BHET obtenido al final de la despolimerización, incluso mediante un simple lavado con agua.

En algunos casos (por ejemplo, acetato de calcio), los catalizadores según la presente invención presentan velocidades de reacción más altas que los catalizadores conocidos, incluso a concentraciones en peso reducidas, lo que permite que la despolimerización se complete en un tiempo más corto con respecto a los procedimientos conocidos. Esto ofrece la ventaja de poder usar reactores de menor volumen para la misma capacidad de producción que los requeridos en los procedimientos del estado de la técnica.

El solicitante también descubrió de manera sorprendente que el catalizador de despolimerización también puede formarse *in situ* en la mezcla de reacción de ácido acético y compuestos que contienen el contraión metálico, como óxidos, hidróxidos, carbonatos o bicarbonatos de los metales mencionados anteriormente. Dosificando adecuadamente el ácido acético y el compuesto que contiene metal en la mezcla de reacción, fue posible generar una sal de acetato de dicho metal capaz de catalizar la reacción de despolimerización con una eficiencia que era completamente comparable, tanto en términos de velocidad de reacción como de rendimiento de conversión de PET en BHET, al de los mismos compuestos preparados *ex situ* y añadidos a la mezcla de reacción.

La formación del catalizador *in situ* a partir de reactivos con un bajo impacto medioambiental, que se pueden conseguir fácilmente y tienen un bajo costo, permite superar las desventajas asociadas con el suministro de los catalizadores de la técnica conocida mencionados anteriormente.

También se ha observado que, ventajosamente, el catalizador se puede preparar *in situ* usando como compuestos

metálicos los compuestos presentes como contaminantes en el material comprendiendo PET suministrado en la despolimerización, tales como carbonato de calcio, carbonatos mixtos de calcio y magnesio o hidróxido de aluminio comúnmente presentes en el material derivado de desechos de alfombras posconsumo. Esto permite aprovechar una gama más amplia de desechos de PET para la producción de BHET, en particular aquellos que actualmente se eliminan principalmente en vertederos, como los desechos de alfombras posconsumo.

De manera adicional, el procedimiento de preparación de catalizador *in situ* descrito aquí no debe limitarse sólo a sales de acetato de Ca, Mg y Al. De hecho, puede aprovecharse ventajosamente en la despolimerización de un material comprendiendo PET mediante glucólisis en presencia de cualquier sal de acetato metálico capaz de actuar eficazmente como un catalizador de despolimerización, tal como catalizadores de la técnica conocida como acetato de zinc, acetato de plomo, acetato de hierro, acetato de manganeso y acetato de antimonio.

Por tanto, en esta descripción se describe primero un procedimiento de despolimerización de un material comprendiendo tereftalato de polietileno (PET) mediante glucólisis con monoetilenglicol (EG), comprendiendo hacer reaccionar el material comprendiendo PET con EG en presencia de al menos un catalizador a fin de obtener un producto glucolizado que contiene tereftalato de bis(2-hidroxiethyl) (BHET) y/u oligómeros del mismo, donde dicho catalizador comprende una sal de acetato de un metal elegido de: calcio, magnesio, aluminio y mezclas de los mismos.

La presente invención se refiere a un procedimiento de despolimerización de un material comprendiendo tereftalato de polietileno (PET) mediante glucólisis con etilenglicol (EG), comprendiendo hacer reaccionar PET con EG en presencia de al menos un catalizador que comprende un acetato de un metal a fin de obtener un producto glucolizado que contiene tereftalato de bis(2-hidroxiethyl) (BHET) y/u oligómeros del mismo, donde el procedimiento comprende una etapa que consiste en preparar dicho catalizador mediante reacción *in situ* entre ácido acético y un compuesto que contiene dicho metal.

En general, el material comprendiendo PET suministrado al procedimiento de despolimerización según la presente invención puede ser cualquier material comprendiendo un PET, preferentemente en una cantidad superior o igual al 60 % en peso, más preferentemente superior o igual al 70 % en peso, incluso más preferentemente superior o igual al 80 % en peso. El material puede comprender contaminantes, es decir, compuestos distintos del PET, en una cantidad de hasta el 40 % en peso, preferentemente en una cantidad de hasta el 30 % en peso, incluso más preferentemente en una cantidad de hasta el 200 % en peso.

Los ejemplos de contaminantes típicamente presentes en materiales que incluyen PET procedentes de los desechos recuperados son: colorantes, poliolefinas (por ejemplo, polietileno o polipropileno), látex de caucho, poliamidas, alcohol polivinílico (EVOH), acetato de polivinilo (EVA), absorbentes de UV; cargas (por ejemplo, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de aluminio, dióxido de titanio, negro de carbono, sílice), partículas metálicas (por ejemplo, aluminio) y otros contaminantes derivados del uso del artículo.

Preferentemente, el material comprendiendo PET comprende desechos de PET posconsumo y/o posindustriales, que pueden derivar, por ejemplo, de una amplia variedad de productos tales como:

- botellas de PET transparentes y/o de colores para productos alimenticios (por ejemplo, agua, refrescos y similares);
- artículos de PET multicapa, típicamente para la industria alimentaria, donde las capas de PET se acoplan con capas de otros materiales poliméricos o metálicos;
- artículos que contienen fibras de PET, tales como textiles, alfombras y similares.

En una realización particularmente preferida, el material despolimerizado comprende desechos posconsumo y/o restos posindustriales que contienen PET, preferentemente desechos de alfombras posconsumo que contienen PET.

El material comprendiendo PET se puede alimentar al procedimiento de despolimerización en forma de gránulos, escamas, fibras o pelusa.

El catalizador de despolimerización está presente en la mezcla de reacción en una cantidad eficaz para despolimerizar el PET presente en la misma. Preferentemente, el catalizador está presente en la mezcla de reacción en una cantidad en el intervalo de 0,1 % a 5 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 0,4 % a 2,0 % en peso con respecto al peso de PET contenido en el material que se somete a despolimerización.

Preferentemente, el catalizador está presente en la mezcla de reacción en una relación de mmol de catalizador/kg (PET + EG) superior a 5, más preferentemente superior a 15, incluso más preferentemente superior a 20, por ejemplo en el intervalo de 20 a 50, donde "PET + EG" representa el peso total de EG y PET presente en el material comprendiendo PET.

Como se mencionó anteriormente, el catalizador puede prepararse *ex situ* y añadirse como tal a la mezcla de reacción o puede prepararse *in situ* mediante la reacción de ácido acético y un compuesto que contiene al menos un metal capaz de formar una sal de acetato del metal con el ácido acético.

- 5 En esta descripción, la expresión “sal de acetato del metal” también incluye sales mixtas, es decir, sales de metal donde, además del anión acetato (denominado en lo sucesivo también “Ac”), están presentes uno o más contraiones distintos del ion acetato. Un ejemplo de una sal mixta es acetato de bicarbonato de calcio, también referido a continuación como $\text{Ca}(\text{HCO}_3)\text{Ac}$, que puede obtenerse a partir de la reacción entre ácido acético y carbonato de calcio en relaciones estequiométricas apropiadas.
- 10 Preferentemente, el compuesto que contiene el metal se selecciona de: óxido, hidróxido, carbonato, bicarbonato, cloruro y mezclas de los mismos.
- 15 Preferentemente, el compuesto que contiene el metal se selecciona de: carbonato de calcio, bicarbonato de calcio, hidróxido de calcio, carbonato de magnesio, bicarbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, tricloruro de aluminio.
- 20 Como se mencionó anteriormente, cuando el catalizador se prepara *in situ*, puede incluir sales de acetato distintas de los acetatos de Ca, Mg y Al. En tal caso, el compuesto que contiene el metal comprende al menos un metal seleccionado de: zinc, hierro, manganeso, antimonio y mezclas de los mismos; preferentemente, el compuesto mencionado anteriormente está en forma de un óxido, hidróxido, carbonato, bicarbonato o cloruro.
- 25 Los reactivos necesarios para formar el catalizador *in situ* se pueden añadir al EG o a la mezcla que contiene EG y el material comprendiendo PET, juntos o por separado.
- 30 En una realización preferida de la invención, el material comprendiendo PET comprende además el compuesto que contiene el metal en una cantidad catalíticamente eficaz, es decir, una cantidad suficiente para proporcionar mediante reacción con ácido acético una sal de acetato capaz de catalizar la reacción de despolimerización. Si la concentración del compuesto que contiene el metal no es suficiente para obtener el acetato metálico en una cantidad catalíticamente eficaz, el compuesto metálico se puede añadir a la mezcla de reacción a propósito.
- 35 Preferentemente, el ácido acético se añade a la mezcla de reacción en una cantidad en el intervalo de 0,01 %-5 % en peso con respecto al material comprendiendo PET, más preferentemente en el intervalo de 0,03 %-1,5 % en peso, incluso más preferentemente en el intervalo de 0,1 %-1 % en peso.
- 40 Preferentemente, el compuesto que contiene el metal se añade a la mezcla de reacción en una cantidad en el intervalo de 0,01 %-5 % en peso con respecto al material comprendiendo PET, más preferentemente en el intervalo de 0,02 %-1,8 % en peso, incluso más preferentemente en el intervalo de 0,06 %-1,2 % en peso.
- 45 Preferentemente, la relación molar entre el ácido acético y el compuesto metálico está en el intervalo de 1:1 a 1:10.
- 50 El solicitante señaló que la reacción de formación de acetato metálico puede competir con la reacción entre el ácido acético y el EG con formación del correspondiente poliéster monoacetato (EGMA) o diacetato de etilenglicol (EGDA), lo que afecta al rendimiento de la reacción de formación del catalizador de sal de acetato. Sin embargo, se ha descubierto que esto se puede superar añadiendo ácido acético y el compuesto metálico al EG o a la mezcla de EG y PET en condiciones apropiadas. En particular, es preferible proceder mezclando primero el ácido acético y el compuesto metálico con el EG y posiblemente el material que contiene PET, a una temperatura relativamente baja, preferentemente en el intervalo de 20 °C a 70 °C, más preferentemente de 20 °C a 50 °C, incluso más preferentemente de 20 °C a 40 °C y a continuación elevando la temperatura de la mezcla a la temperatura seleccionada para la reacción de despolimerización. Sin hacer referencia a teoría alguna en particular, se cree que a bajas temperaturas la reacción de formación del catalizador se ve favorecida por la formación de los ésteres de EGMA y EGDA; una vez que se forma el acetato metálico, la temperatura de la mezcla de reacción puede elevarse a la temperatura de despolimerización sin que esto produzca la formación de los ésteres de EGMA y EGDA.
- 55 En caso de que el compuesto metálico esté contenido en el material comprendiendo PET a despolimerizar, este último también se añade al EG y al ácido acético preferentemente a una temperatura baja.
- 60 Específicamente, en una realización de la presente invención, dicha etapa que consiste en preparar dicho catalizador mediante reacción *in situ* comprende:
- a. mezclar ácido acético, el compuesto que contiene el metal y EG a una temperatura dentro del intervalo de 20 °C a 70 °C, preferentemente de 20 °C a 50 °C;
 - b. calentar la mezcla obtenida en la etapa a hasta una temperatura dentro del intervalo de 170 °C a 230 °C;
 - c. alimentar el material comprendiendo PET a la mezcla obtenida en la etapa b para obtener el producto glucolizado,
- 65 La preparación del catalizador *in situ* es particularmente útil cuando el material comprendiendo PET también contiene uno o más compuestos metálicos que actúan como precursores para la formación *in situ* del catalizador por reacción

con ácido acético. En la práctica, es posible determinar el contenido de metal del material y, en consecuencia, dosificar el ácido acético en la mezcla de reacción. Si el compuesto metálico está presente en el material comprendiendo PET en una cantidad relativamente grande, siempre es posible dosificar suficiente ácido acético para transformar sólo parte del compuesto metálico y generar la cantidad necesaria de catalizador. La parte restante del compuesto metálico presente como contaminante se elimina en la etapa de purificación del producto glucolizado. Este es particularmente el caso del PET reciclado procedente de alfombras recuperadas (*pelusa*), que en general contiene al menos 3-5 % de carbonato de calcio y/o hidróxido de aluminio en peso.

Específicamente, en una realización de la presente invención, dicha etapa que consiste en preparar dicho catalizador mediante reacción *in situ* comprende:

- a. mezclar EG, ácido acético y el material comprendiendo PET y el compuesto que contiene dicho metal a una temperatura dentro del intervalo de 20 °C a 70 °C, preferentemente 20 °C-50 °C;
- b. calentar la mezcla obtenida en la etapa a hasta una temperatura dentro del intervalo de 170 °C-230 °C y hacer que la reacción tenga lugar para obtener el producto glucolizado.

Preferentemente, la reacción de glucólisis se realiza a una temperatura en el intervalo de 170 °C a 230 °C, más preferentemente en el intervalo de 190 °C a 210 °C. El calentamiento de la mezcla de reacción no se lleva a cabo mediante irradiación con microondas.

En una realización, el calentamiento de la mezcla de reacción no se lleva a cabo mediante irradiación con microondas cuando el catalizador comprende acetato de magnesio.

En la reacción de glucólisis, preferentemente, el EG se usa en una relación en peso de EG: PETm en el intervalo de 1:1 a 8:1, más preferentemente en el intervalo de 1:1 a 4:1, incluso más preferentemente en el intervalo de 1:1 a 2:1, donde PETm indica el material comprendiendo PET.

La duración de la reacción de glucólisis puede variar dentro de amplios intervalos, dependiendo de las condiciones de reacción, tales como temperatura, agitación, tipo de reactor y similares. Por lo general, el tiempo de reacción es de 1 a 6 horas, preferentemente de 1,5 a 4 horas. La reacción se puede llevar a cabo en un procedimiento discontinuo o continuo. La presión de reacción suele ser la presión atmosférica, pero se puede usar una presión reducida o aumentada.

La reacción de glucólisis produce la formación de un producto glucolizado comprendiendo BHET y/u oligómeros del mismo. Al final de la despolimerización, típicamente el producto glucolizado también contiene una fracción residual del material comprendiendo PET sin reaccionar y otros productos de despolimerización (por ejemplo, agua, contaminantes insolubles en EG, etc.).

El BHET y/u oligómeros del mismo pueden separarse del producto glucolizado y purificarse usando técnicas adecuadas de la técnica conocida tales como destilación, filtración, cristalización y similares.

El BHET y/u oligómeros del mismo obtenidos mediante el procedimiento descrito en esta invención se pueden usar como materias primas en nuevos procedimientos de producción para polímeros y copolímeros de poliéster. Por ejemplo, se pueden polimerizar para producir PET exclusivamente a partir de BHET reciclado o en combinación con BHET hecho de materias primas vírgenes.

El procedimiento descrito en esta invención se puede llevar a cabo con los dispositivos y equipos conocidos en la técnica para la producción de polímeros, en particular poliésteres.

Ventajosamente, la reacción de despolimerización se puede llevar a cabo en un reactor de acero inoxidable resistente a los ácidos equipado con entradas adecuadas para dosificar ácido acético líquido y compuestos sólidos para la formación de catalizadores *in situ*. El reactor puede estar equipado con medios de calentamiento y mezcla para calentar la mezcla de reacción a la temperatura deseada y mantenerla agitada.

Los siguientes ejemplos se proporcionan únicamente con fines de ilustración de la presente invención y no deben considerarse limitantes del alcance de protección definido por las reivindicaciones adjuntas.

En los ejemplos, se hace referencia a las Figuras 1 a 7 adjuntas, que muestran gráficamente la tendencia dependiente del tiempo del rendimiento total de la reacción de glucólisis de los ejemplos 1 a 14.

EJEMPLOS

1. Prueba de despolimerización

La eficacia del procedimiento según la presente descripción se ha verificado mediante una serie de pruebas de

ES 3 014 893 T3

despolimerización catalítica de diferentes tipos de desechos que contienen PET. La prueba de despolimerización se realizó de la siguiente manera.

5 La reacción de glucólisis se llevó a cabo en un matraz de reacción de vidrio Pyrex de fondo redondo de 1 litro. El matraz se calienta a través de un manto de calentamiento (isomanto). El matraz de reacción tiene cuatro bocas con las siguientes funciones:

- un termopar se inserta en la primera boca para detectar la temperatura de la mezcla líquida durante la reacción: el punto de ajuste de la temperatura se puede ajustar digitalmente en el manto de calentamiento;
- 10 - un condensador de reflujo se inserta en la segunda boca para condensar los vapores desarrollados durante la reacción por medio de una corriente de agua de refrigeración alimentada de manera continua;
- las dos bocas restantes se usan para alimentar el monoetilenglicol (EG) y el material comprendiendo PET; durante la reacción de despolimerización, estas dos bocas se mantienen cerradas por medio de dos tapones de vidrio esmerilado.

15 La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación por medio de un agitador magnético con la ayuda de una varilla de agitación magnética de PTFE, cuya velocidad de rotación se puede ajustar digitalmente en el isomanto. La temperatura de reacción y la velocidad de rotación se establecieron en 195 °C y 1400 rpm, respectivamente.

20 El EG y el catalizador (si se preparan *ex situ*) se cargan primero en el matraz de reacción. La mezcla, mantenida en agitación, se calienta a continuación a la temperatura de reacción, recondensando los vapores desarrollados a través del condensador de burbujas. Una vez que la mezcla de glicol y catalizador ha alcanzado la temperatura de reacción, el material comprendiendo PET (denominado en lo sucesivo también "PET" solamente), que se ha precalentado a 110 °C, se introduce en el matraz.

25 El momento en que comienza la carga del PET en el matraz de reacción se considera el "tiempo 0" de inicio de la reacción (t_0). A partir de t_0 , se toma una muestra del fluido de glucólisis a intervalos regulares usando una pipeta Pasteur de vidrio; el líquido se transfiere a continuación a un frasco enfriado con agua fría para detener el progreso de la reacción y a continuación se analiza por HPLC para determinar el contenido de BHET y sus oligómeros.

30 También se anota el tiempo donde se observa la disolución completa de PET en glicol.

Al final de la glucólisis, el contenido del matraz se descarga y el líquido se somete a un análisis de HPLC al final del procedimiento.

35 2. Ejemplos 1-3 (comparativo) - catalizador: acetato de zinc ($ZnAc_2$)

40 Siguiendo el procedimiento descrito en el punto 1, se llevó a cabo la despolimerización de PET granulado en presencia de acetato de zinc, dosificando el catalizador a diferentes concentraciones. El PET usado estaba en una forma sustancialmente pura (aprox. 100 % de pureza). La composición de las mezclas de reacción se proporciona en las Tablas 1-3 junto con los resultados del análisis del líquido de reacción tomados en diferentes tiempos de reacción.

45 Las relaciones en peso EG/PET y catalizador/PET se refieren a las relaciones en peso de EG y catalizador, respectivamente, al peso del material, incluido el PET.

Los parámetros "rendimiento de BHET", "rendimiento de dímero" (de BHET) y "rendimiento total" se refieren a las relaciones, respectivamente, de las cantidades de BHET, dímero de BHT y suma "BHET + dímero", refiriéndose al peso del material comprendiendo PET, expresado como un porcentaje mol/mol.

50 Tabla 1

Ejemplo	PET [g]	Pureza de PET [%]	EG [g]	Relación de EG/PET	Tipo de catalizador	Catal. [g]	Catal./PET [%]	T [°C]	Tiempo de disolución [min]
1	30	100	120	4	ZnAc ₂	0,3	1	195	135
Análisis de la muestra									
Tiempo [min]	0	30	45	75	105	135	150		
Rendimiento de BHET [%]	0	14,68	26,96	62,25	82,14	84,66	79,67		
Rendimiento de dímero [%]	0	0,28	1,17	1,82	3,96	4,44	4,24		
Rendimiento total [%]	0	15,24	29,30	65,89	90,06	93,54	88,15		

Tabla 2

Ejemplo	PET [g]	Pureza de PET [%]	EG [g]	Relación de EG/PET	Tipo de catalizador	Catal. [g]	Catal./PET [%]	T [°C]	Tiempo de disolución [min]
2	30	100	120	4	ZnAc ₂	0,6	2	195	90
Análisis de la muestra									
Tiempo [min]	0	15	30	60	90	120	165		
Rendimiento de BHET [%]	0	13,82	25,53	64,84	79,22	82,24	87,45		
Rendimiento de dímero [%]	0	0,10	1,12	2,57	4,08	4,34	4,62		
Rendimiento total [%]	0	14,02	27,77	69,98	87,38	90,92	96,69		

5

Tabla 3

Ejemplo	PET [g]	Pureza de PET [%]	EG [g]	Relación de EG/PET	Tipo de catalizador	Catal. [g]	Catal./PET [%]	T [°C]	Tiempo de disolución [min]
3	30	100	120	4	ZnAc ₂	0,9	3	195	90
Análisis de la muestra									
Tiempo [min]	0	15	30	45	60	90	135		
Rendimiento de BHET [%]	0	12,34	22,38	47,37	73,69	91,89	81,23		
Rendimiento de dímero [%]	0	0,40	0,86	1,30	2,40	3,52	4,41		
Rendimiento total [%]	0	13,14	24,10	49,97	78,49	98,93	90,05		

La Figura 1 muestra la tendencia dependiente del tiempo del rendimiento total de la reacción de despolimerización.

10 3. Ejemplos de referencia 4-5 - catalizador: acetato de calcio (CaAc₂)

Siguiendo el procedimiento descrito en el punto 1, se despolimerizó un PET (100 % de pureza) en gránulos en presencia de acetato de calcio dosificado al 1 % y al 3 % en peso del PET cargado.

15 La composición de las mezclas de reacción se proporciona en las Tablas 4-5 junto con los resultados del análisis del líquido de reacción tomados en diferentes tiempos de reacción.

Tabla 4

Ejemplo	PET [g]	Pureza de PET [%]	EG [g]	Relación de EG/PET	Tipo de catalizador	Catal. [g]	Catal./PET [%]	T [°C]	Tiempo de disolución [min]
4	30	100	120	4	CaAc ₂	0,3	1	195	120
Análisis de la muestra									
Tiempo [min]	0	30	50	70	105	135	150		
Rendimiento de BHET [%]	0	18,76	43,29	74,21	84,85	84,24	82,04		
Rendimiento de dímero [%]	0	0,35	1,06	4,01	4,55	3,88	3,70		
Rendimiento total [%]	0	19,46	45,41	82,23	93,95	92,00	89,44		

20

Tabla 5

Ejemplo	PET [g]	Pureza de PET [%]	EG [g]	Relación de EG/PET	Tipo de catalizador	Catal. [g]	Catal./PET [%]	T [°C]	Tiempo de disolución [min]
5	30	100	120	4	CaAc ₂	0,9	3	195	90
Análisis de la muestra									
Tiempo [min]	0	15	30	45	60	90	120		
Rendimiento de BHET [%]	0	18,39	38,99	65,74	85,44	94,21	83,44		
Rendimiento de dímero [%]	0	0,49	0,90	1,56	2,38	2,00	2,84		
Rendimiento total [%]	0	19,37	40,79	68,86	90,20	98,21	89,12		

La Figura 2 muestra la tendencia dependiente del tiempo del rendimiento total de la reacción de despolimerización.

- 5 La comparación de los resultados de los ejemplos 1-3 y 4-5 muestra que el catalizador de CaAc₂ tiene una eficiencia comparable a la de ZnAc₂ y una cinética de despolimerización más rápida que ZnAc₂ con el mismo peso de catalizador.

4. Ejemplos de referencia 6-7

- 10 Dado que la forma física del material comprendiendo PET también puede influir en el alcance de la reacción de despolimerización, el procedimiento descrito en la etapa 1 se llevó a cabo alimentando un desecho comprendiendo PET que consiste en un desecho de hilatura (pureza aprox. del 97,5 %) y usando ZnAc₂ o CaAc₂ como catalizador.

- 15 La composición de las mezclas de reacción se proporciona en las Tablas 6-7 junto con los resultados del análisis del líquido de reacción tomados en diferentes tiempos de reacción.

Tabla 6

Ejemplo	PET [g]	Pureza de PET [%]	EG [g]	Relación de EG/PET	Tipo de catalizador	Catal. [g]	Catal./PET [%]	T [°C]	Tiempo de disolución [min]
6	30	97,5	120	4	ZnAc ₂	1,2	4	195	15
Análisis de la muestra									
Tiempo [min]	0	10	20	30	60	90	120	180	
Rendimiento de BHET [%]	0	21,0	63,58	75,57	71,3	76,76	76,97	84,50	
Rendimiento de dímero [%]	0	2,4	3,95	4,12	3,87	3,57	3,89	4,22	
Rendimiento total [%]	0	25,80	71,48	83,81	79,04	83,90	84,75	92,94	

- 20

Tabla 7

Ejemplo	PET [g]	Pureza de PET [%]	EG [g]	Relación de EG/PET	Tipo de catalizador	Catal. [g]	Catal./PET [%]	T [°C]	Tiempo de disolución [min]
7	30	97,5	120	4	CaAc ₂	0,9	3	195	10
Análisis de la muestra									
Tiempo [min]	0	5	12	22	32	72	122		
Rendimiento de BHET [%]	0	62,53	80,39	80,64	80,42	75,98	81,84		
Rendimiento de dímero [%]	0	3,90	4,09	4,26	4,20	3,83	3,87		
Rendimiento total [%]	0	70,33	88,57	89,16	88,82	83,64	89,58		

ES 3 014 893 T3

La Figura 3 muestra la tendencia dependiente del tiempo del rendimiento total de la reacción de despolimerización de los Ejemplos 6 y 7.

5 Se puede observar que en estos ejemplos se comparan dos dosis de peso diferentes, pero corresponden a la misma dosis molar (aprox. 5,5 mmol de catalizador).

10 La comparación gráfica en la Figura 3 muestra que CaAc_2 es un catalizador de despolimerización que logra resultados bastante comparables a los de ZnAc_2 convencional, incluso a concentraciones en peso más bajas. La reacción en presencia de CaAc_2 se completa más rápidamente que con ZnAc_2 .

5. Ejemplos de referencia 8-10 - catalizador: acetato de calcio (CaAc_2)

15 La eficacia del catalizador de CaAc_2 se analizó en la reacción de despolimerización de un desecho de PET procedente de la recuperación de alfombras (pelusa). La pelusa usada tenía un contenido de PET del 80 % en peso.

El procedimiento descrito en el punto 1 se llevó a cabo alimentando la pelusa en una mezcla de reacción que incluía CaAc_2 como catalizador.

20 En las pruebas donde se alimentó la pelusa, se observó que, al final de la reacción de glucólisis, la mezcla de reacción a 195 °C todavía tenía una fracción de sólidos en suspensión con un aspecto marrón amarillento, que se eliminó por filtración en caliente (aprox. 190 °C) de la mezcla de reacción. El residuo insoluble separado por filtración, que representa aproximadamente el 10-15 % del peso de la pelusa cargada, se analizó por DSC, TGA y FT-IR. Los análisis revelaron la presencia de una mezcla de polipropileno, colas y otras sustancias inorgánicas, incluido carbonato de calcio.

25 La composición de las mezclas de reacción se proporciona en las Tablas 8-10 junto con los resultados del análisis del líquido de reacción tomados en diferentes tiempos de reacción.

Tabla 8

Ejemplo	PET [g]	Pureza de PET [%]	EG [g]	Relación de EG/PET	Tipo de catalizador	Catal. [g]	Catal./PET [%]	T [°C]	Tiempo de disolución [min]
8	60	80	240	4	CaAc_2	1,05	1,75	195	10
Análisis de la muestra									
Tiempo [min]	0	10	20	30	60	90	120		
Rendimiento de BHET [%]	0	50,95	70,06	73,44	73,43	71,34	66,05		
Rendimiento de dímero [%]	0	2,24	3,02	3,10	3,20	3,06	2,78		
Rendimiento total [%]	0	55,43	76,10	79,63	79,83	77,46	71,60		

30

Tabla 9

Ejemplo	PET [g]	Pureza de PET [%]	EG [g]	Relación de EG/PET	Tipo de catalizador	Catal. [g]	Catal./PET [%]	T [°C]	Tiempo de disolución [min]
9	100	80	200	2	CaAc_2	0,35	0,35	195	15
Análisis de la muestra									
Tiempo [min]	0	10	22	30	45	60	90	120	150
Rendimiento de BHET [%]	0	15,03	32,94	39,34	51,77	53,19	54,22	54,22	53,69
Rendimiento de dímero [%]	0	0,94	2,66	3,17	4,50	4,21	4,36	4,55	4,58
Rendimiento total [%]	0	16,92	38,26	45,68	60,78	61,61	62,94	63,32	62,84

35

Tabla 10

Ejemplo	PET [g]	Pureza de PET [%]	EG [g]	Relación de EG/PET	Tipo de catalizador	Catal. [g]	Catal./PET [%]	T [°C]	Tiempo de disolución [min]
10	100	80	200	2	CaAc ₂	0,18	0,18	195	20
Análisis de la muestra									
Tiempo [min]	0	10	21	30	45	90	120		
Rendimiento de BHET [%]	0	9,02	17,00	26,23	49,97	55,65	49,58		
Rendimiento de dímero [%]	0	0,34	0,66	0,70	2,12	3,78	3,15		
Rendimiento total [%]	0	9,70	18,31	27,62	54,21	63,22	55,89		

La Figura 4 muestra la tendencia dependiente del tiempo del rendimiento total de la reacción de despolimerización en el Ejemplo 8, mientras que la Figura 5 muestra la de las reacciones en los Ejemplos 9-10.

Los Ejemplos 9 y 10 muestran que incluso cuando se opera con concentraciones de catalizador de CaAc₂ y relaciones EG/PET relativamente bajas, los rendimientos de conversión de PET en BHET y oligómeros comparables a los de los catalizadores usados en los procedimientos de glucólisis de la técnica conocida, tales como ZnAc₂, se obtienen a relaciones EG/PET más altas.

6. Ejemplos inventivos 11-12 - catalizadores: ácido acético y acetato de bicarbonato de calcio (Ca(HCO₃)Ac) generados *in situ*

Siguiendo el procedimiento descrito en el punto 1, se realizaron las siguientes pruebas de despolimerización. En el Ejemplo 11 (comparativo), la prueba de despolimerización se llevó a cabo usando PET en forma de fibra sustancialmente libre de contaminantes (pureza aprox. del 97,5 %). Solamente se añadió ácido acético a la mezcla de reacción para analizar su posible efecto como catalizador de despolimerización. Se añadió ácido acético al EG a 30 °C, a continuación la mezcla se calentó a 195 °C, manteniéndola a reflujo. A esta temperatura, se añadió la fibra de PET. Después de 3 horas de reacción, no se observó disolución de la fibra y el análisis por HPLC del líquido de la mezcla de reacción no detectó la presencia de BHET.

El Ejemplo 12 se llevó a cabo en las mismas condiciones que el Ejemplo 11, pero añadiendo cantidades equimolares de CaCO y ácido acético al EG a 30 °C. A continuación, la mezcla se calentó a 195 °C, manteniéndola a reflujo y se añadió fibra de PET. La reacción continuó hasta que la fibra se disolvió por completo. Los datos mostrados en la Tabla 11 demuestran así que se generó un catalizador estequiométrico activo Ca(HCO₃)Ac en la mezcla de reacción a una concentración del 2,66 % en peso con respecto al peso de la fibra de PET.

Tabla 11

Ejemplo	PET [g]	Pureza de PET [%]	EG [g]	Relación de EG/PET	Tipo de catalizador	Catal. [g]	Catal. /PET [%]	T [°C]	Tiempo de disolución [min]
12	30	97,5	120	4	Ca (HCO ₃) Ac	0,8	2,66	195	50
Análisis de la muestra									
Tiempo [min]	0	10	20	30	45	60	90	120	
Rendimiento de BHET [%]	0	17,03	33,64	44,40	50,18	72,39	80,90	81,11	
Rendimiento de dímero [%]	0	1,59	2,74	2,88	3,28	4,09	4,27	3,97	
Rendimiento total [%]	0	20,21	39,12	50,16	56,74	80,57	89,44	89,05	
	Tiempo [min]			150	180				
	Rendimiento de BHET [%]			80,89	72,52				

(continuación)

Análisis de la muestra						
	Rendimiento de dímero [%]	3,86	3,39			
	Rendimiento total [%]	88,61	79,30			

La Figura 6 muestra la tendencia dependiente del tiempo del rendimiento total de la reacción de despolimerización del Ejemplo 12 en comparación con la del Ejemplo 13.

5

7. Ejemplo inventivo 13 - catalizadores: ácido acético y acetato de bicarbonato de calcio ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) generados *in situ*

10

El Ejemplo 13 se llevó a cabo en las mismas condiciones que el Ejemplo 12, pero añadiendo ácido acético y pelusa de PET al EG a 30 °C y usando CaCO_3 contenido en la pelusa de PET (80 % de pureza). El contenido de CaCO_3 en la pelusa fue de aprox. 5 % en peso con respecto al peso de la pelusa.

La composición de las mezclas de reacción se proporciona en la Tabla 12 junto con los resultados del análisis del líquido de reacción tomados en diferentes tiempos de reacción.

15

Tabla 12

Ejemplo	PET [g]	Pureza de PET [%]	EG [g]	Relación de EG/PET	Tipo de catalizador	Catal. [g]	Catal./PET [%]	T [°C]	Tiempo de disolución [min]
13	30	80	120	4	Ca (HCO_3) Ac	0,45	1,5	195	50
Análisis de la muestra									
Tiempo [min]		0	15	30	60	85	115	145	180
Rendimiento de BHET [%]	0	19,37	28,06	53,30	61,74	59,33	60,70	51,68	
Rendimiento de dímero [%]	0	1,70	1,46	2,70	3,19	3,26	2,94	2,80	
Rendimiento total [%]	0	22,76	30,99	58,71	68,13	65,84	66,58	57,28	

20

La Figura 6 muestra la tendencia dependiente del tiempo del rendimiento total de la reacción de despolimerización del Ejemplo 13. Los resultados muestran que el procedimiento de glucólisis de PET del Ejemplo 13 se produce en un grado similar al del Ejemplo 12, confirmando que es posible preparar *in situ* un catalizador de despolimerización eficaz aprovechando los compuestos metálicos presentes como contaminantes en el material comprendiendo PET reciclado.

8. Ejemplo de referencia 14 - catalizador: acetato de magnesio (MgAc_2)

25

Siguiendo el procedimiento descrito en el punto 1, se despolimerizó un PET (100 % de pureza) en gránulos usando acetato de magnesio dosificado al 0,45 % en peso de MgAc_2 con respecto al peso del PET cargado.

La composición de las mezclas de reacción se proporciona en la Tabla 13 junto con los resultados del análisis del líquido de reacción tomados en diferentes tiempos de reacción.

30

Tabla 13

Ejemplo	PET [g]	Pureza de PET [%]	EG [g]	Relación de EG/PET	Tipo de Catalizador	Catal. [g]	Catal. /PET [%]	T [°C]	Tiempo de disolución (min)
14	100	100	200	2	MgAc_2	0,45	0,45	195	130

ES 3 014 893 T3

(continuación)

Análisis de la muestra								
Tiempo [min]	0	15	30	45	60	90	120	150
Rendimiento de BHET [%]	0	10,72	17,37	36,73	63,35	85,06	83,25	82,61
Rendimiento de dímero [%]	0	0,54	0,81	1,56	2,68	3,33	4,15	3,86
Rendimiento total [%]	0	11,80	18,99	39,85	68,71	91,72	91,55	90,33

Tabla 16

Ejemplo	PET [g]	Pureza de PET [%]	EG [g]	Relación de EG/PET	Tipo de catalizador	Catal. [g]	Catal./PET [%]	T [°C]	Tiempo de disolución [min]
17	60	100	120	2	MgAc ₂	1,2	2	195	130
Análisis de la muestra									
Tiempo [min]	0	15	30	45	60	75	90	120	
Rendimiento de BHET [%]	0	3,51	9,86	10,74	34,34	46,26	58,42	66,17	
Rendimiento de dímero [%]	0	0,14	0,23	1,06	3,86	5,48	6,89	7,61	
Rendimiento total [%]	0	3,79	10,32	12,86	42,06	57,22	72,20	81,39	
Análisis de la muestra									
	Tiempo [min]	150	180						
	Rendimiento de BHET [%]	69,88	78,27						
	Rendimiento de dímero [%]	8,73	8,93						
	Rendimiento total [%]	87,34	96,13						

5

Tabla 17

Ejemplo	PET [g]	Pureza de PET [%]	EG [g]	Relación de EG/PET	Tipo de catalizador	Catal. [g]	Catal./PET [%]	T [°C]	Tiempo de disolución [min]	
18	60	100	120	2	AlAc ₃	1,2	2	195	155	
Análisis de la muestra										
Tiempo [min]		0	15	30	45	60	90	120	150	190
Rendimiento de BHET [%]		0	5,92	11,53	18,45	22,52	44,13	50,31	52,75	56,89
Rendimiento de dímero [%]		0	0,15	0,29	1,25	2,55	4,89	5,23	5,77	6,22
Rendimiento total [%]		0	6,22	12,11	20,95	27,62	53,91	60,77	64,29	69,33

5 La Figura 8 y la Figura 9 muestran la tendencia dependiente del tiempo del rendimiento total de la reacción de despolimerización de los Ejemplos 15 y 16, respectivamente, en comparación con la de los Ejemplos 3 y 5, respectivamente, donde se prepararon los mismos catalizadores *ex situ* y a continuación se añadieron a la mezcla de reacción. Los resultados muestran que los catalizadores generados *in situ* son tan eficaces como los producidos *ex situ*.

10. Ejemplos inventivos 19-20 - Recuperación de BHET por evaporación de EG y cristalización

10 Usando el mismo procedimiento que en los Ejemplos inventivos 12 y 13 respectivamente, el enfoque en los Ejemplos 19 y 20 fue separar BHET y el dímero para obtener un material que permita la polimerización a PET.

15 El residuo de glucólisis se filtró para separar el PET no convertido y otras impurezas del material glucolítico en esta primera etapa. Parte del glicol en el permeado se evapora mediante evaporación instantánea al vacío.

En este punto, se añadió un gran exceso de agua (4 veces el peso del glicol) para precipitar el producto. Este último se filtró de nuevo, se lavó con agua y finalmente se secó.

20 El material resultante se analizó a continuación por HPLC, FT-IR, DSC y RMN, confirmando que es BHET y su dímero.

Las propiedades del producto separado (contenido de grupos COOH y dietilenglicol (DEG), punto de fusión) están en línea con lo que generalmente se requiere para los materiales a polimerizar, como se muestra en la Tabla 18.

Tabla 18

	Ejemplo 19	Ejemplo 20
PET de partida	Fibra de PET	Pelusa de PET
Parámetros del procedimiento	Como en el Ejemplo 12	Como en el Ejemplo 13
COOH de BHET [mEq/kg]	36,7	35,4
Contenido de DEG en BHET [%]	0,12	0,11
Punto de fusión de BHET [°C]	108,9	107,5

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de despolimerización de un material comprendiendo tereftalato de polietileno (PET) mediante glucólisis con etilenglicol (EG), que comprende hacer reaccionar el material comprendiendo PET con EG en presencia de al menos un catalizador comprendiendo un acetato de metal a fin de obtener un producto glucolizado que contiene tereftalato de bis(2-hidroxietilo) (BHET) y/u oligómeros del mismo, donde el procedimiento comprende una etapa que consiste en preparar dicho catalizador mediante reacción *in situ* entre ácido acético y un compuesto que contiene dicho metal.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde dicha etapa que consiste en preparar dicho catalizador mediante reacción *in situ* entre ácido acético y el compuesto que contiene dicho metal comprende:
- 15 a. mezclar ácido acético, el compuesto que contiene dicho metal y EG a una temperatura dentro del intervalo de 20 °C-70 °C;
- b. calentar la mezcla obtenida en la etapa a hasta una temperatura dentro del intervalo de 170 °C-230 °C;
- c. alimentar el material comprendiendo PET a la mezcla obtenida en la etapa b para obtener el producto glucolizado,
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 2, donde dicha etapa que consiste en preparar dicho catalizador mediante reacción *in situ* entre ácido acético y el compuesto que contiene dicho metal comprende:
- a. mezclar EG, ácido acético y el material comprendiendo PET y el compuesto que contiene dicho metal a una temperatura dentro del intervalo de 20 °C-70 °C;
- 25 b. calentar la mezcla obtenida en la etapa a hasta una temperatura dentro del intervalo de 170 °C-230 °C y hacer que la reacción tenga lugar para obtener el producto glucolizado.
- 30 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde dicho acetato de metal se selecciona de: acetato de calcio, acetato de magnesio, acetato de aluminio, acetato de zinc, acetato de plomo, acetato de hierro, acetato de manganeso, acetato de antimonio y mezclas de los mismos.
- 35 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el compuesto que contiene dicho metal se selecciona de: óxido, hidróxido, carbonato, bicarbonato, cloruro y mezclas de los mismos.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el compuesto que contiene dicho metal se selecciona de: carbonato de calcio, bicarbonato de calcio, hidróxido de calcio, carbonato de magnesio, bicarbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, tricloruro de aluminio.
- 40 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el material comprendiendo PET comprende el compuesto que contiene dicho metal.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el material comprendiendo PET comprende desechos posconsumo y/o restos posindustriales que contienen PET, preferentemente desechos de alfombras posconsumo que contienen PET.
- 45 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el material comprendiendo PET está en forma de gránulos, escamas, fibras o pelusa.
- 50 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde la relación en peso EG: PET_m es de 1:1 a 8:1, preferentemente de 1:1 a 4:1, incluso más preferentemente de 1:1 a 2:1, donde PET_m indica el material comprendiendo PET.

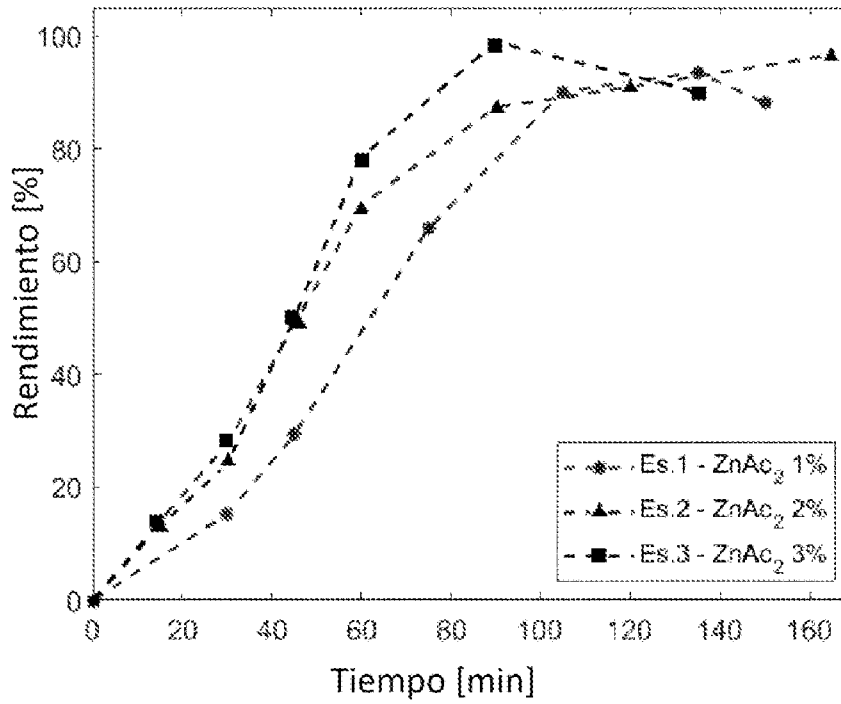


Fig. 1

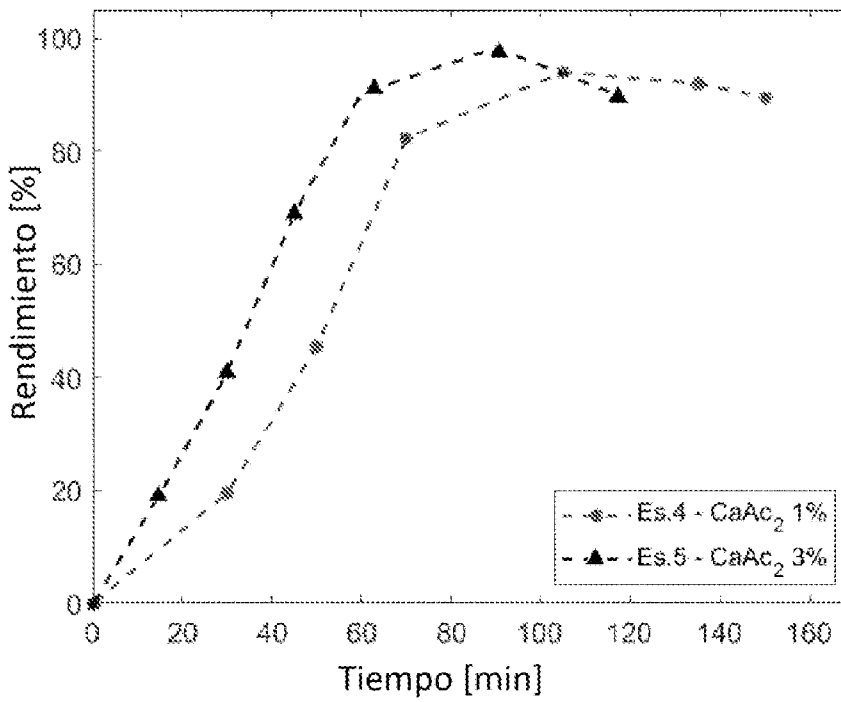


Fig. 2

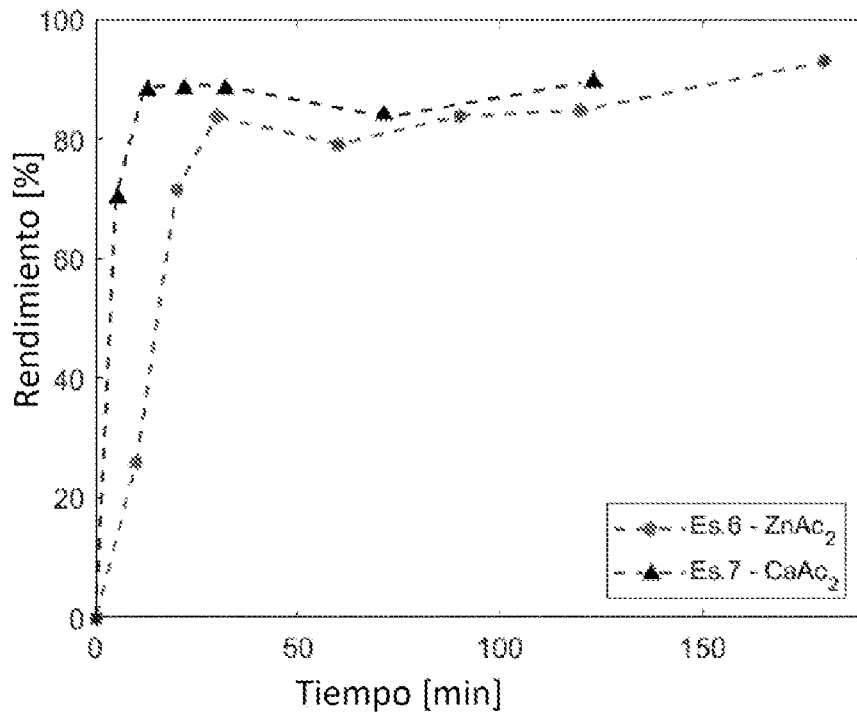


Fig. 3

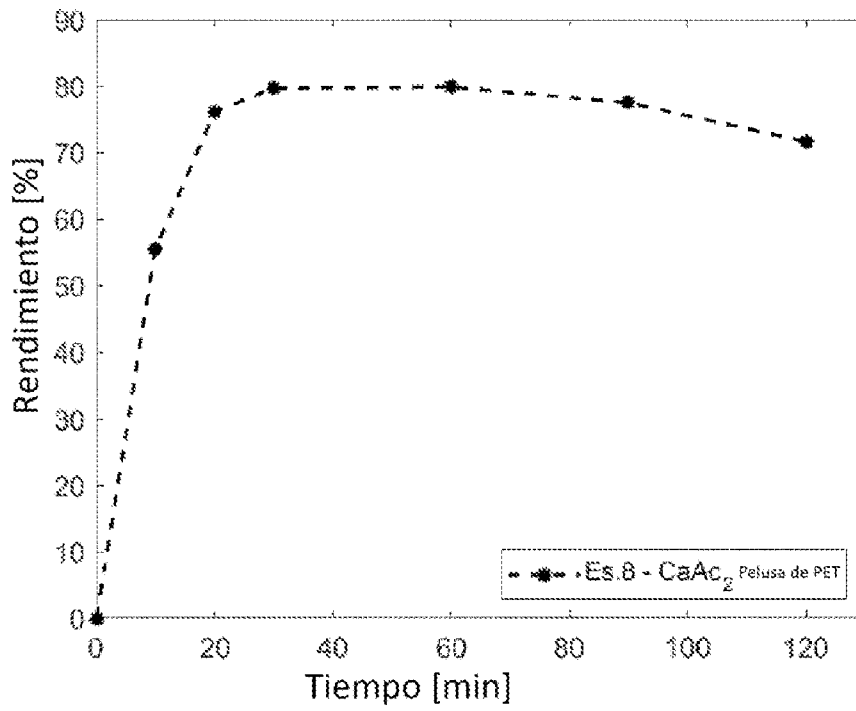


Fig. 4

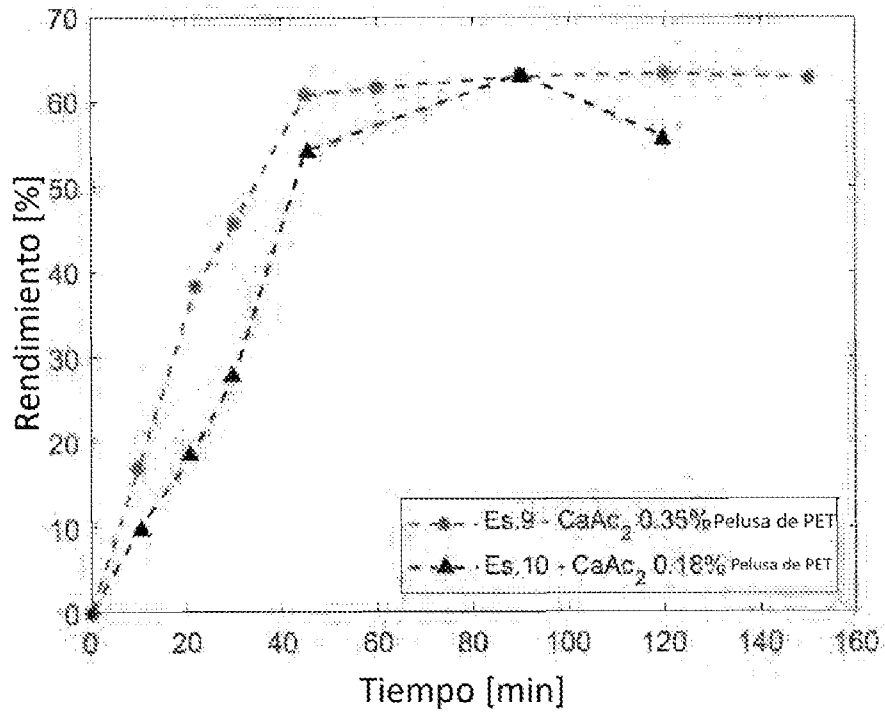


Fig. 5

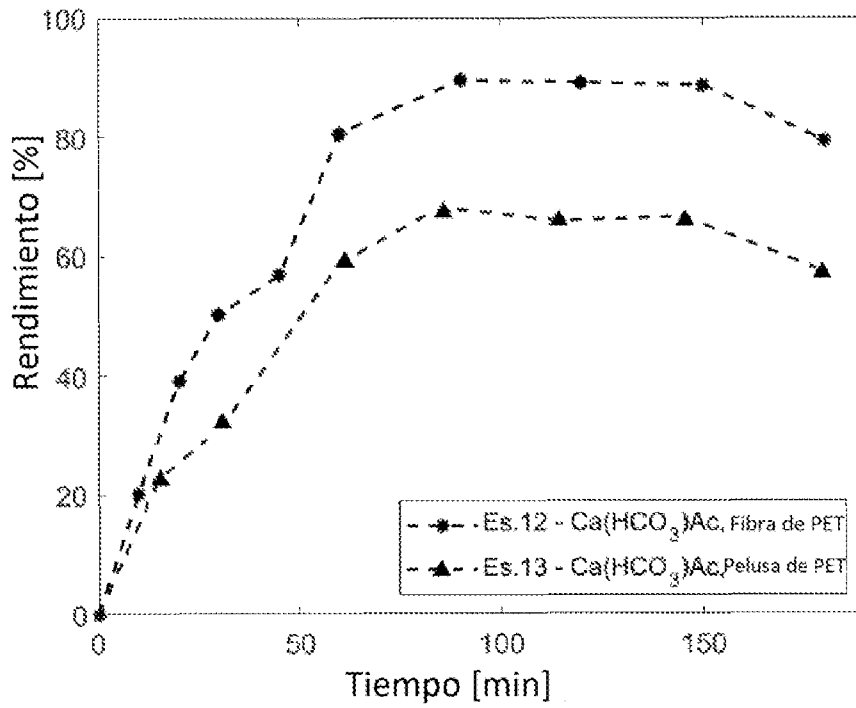


Fig. 6

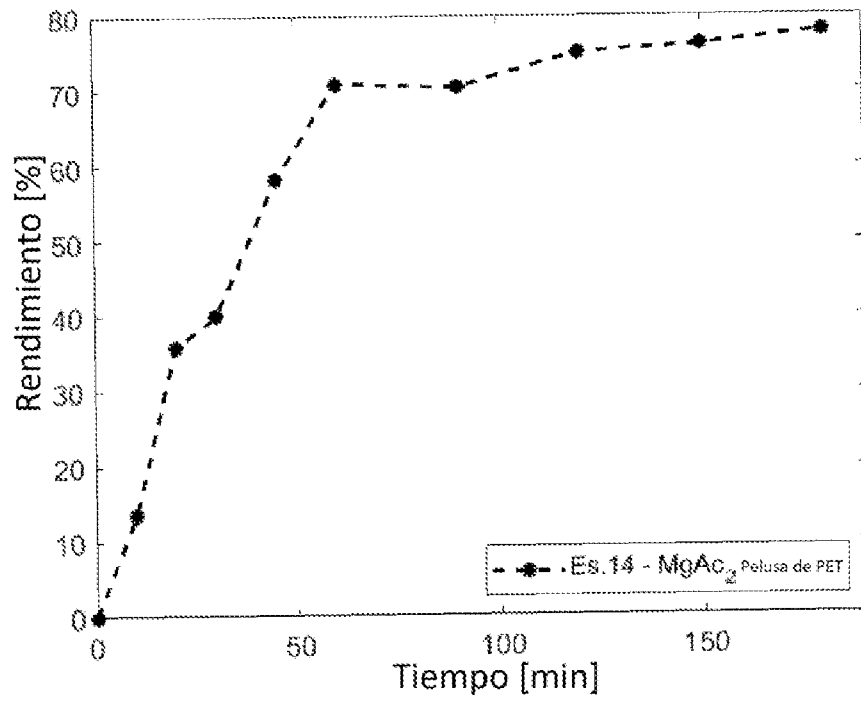


Fig. 7

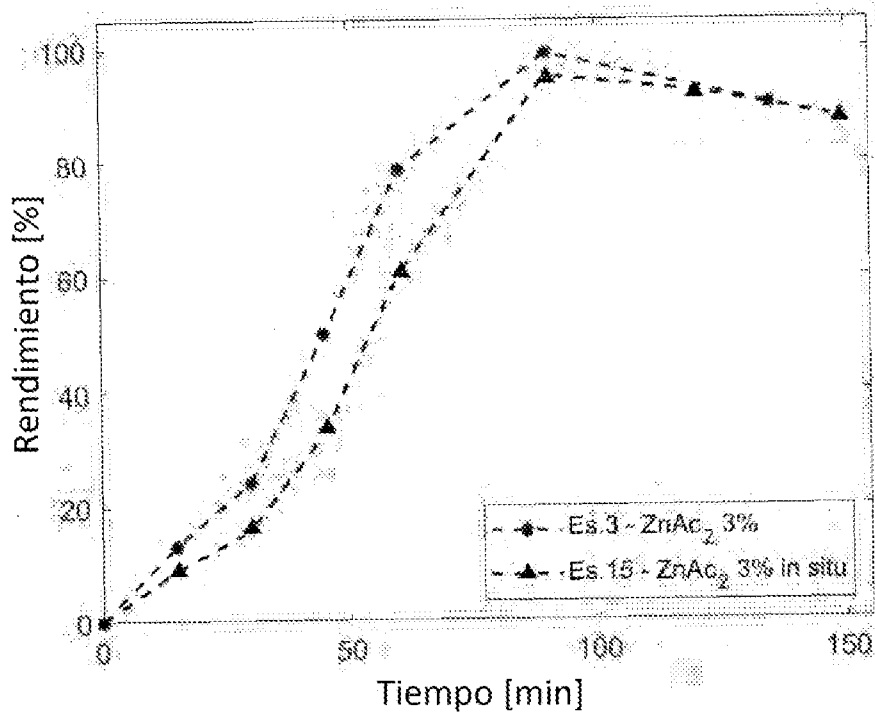
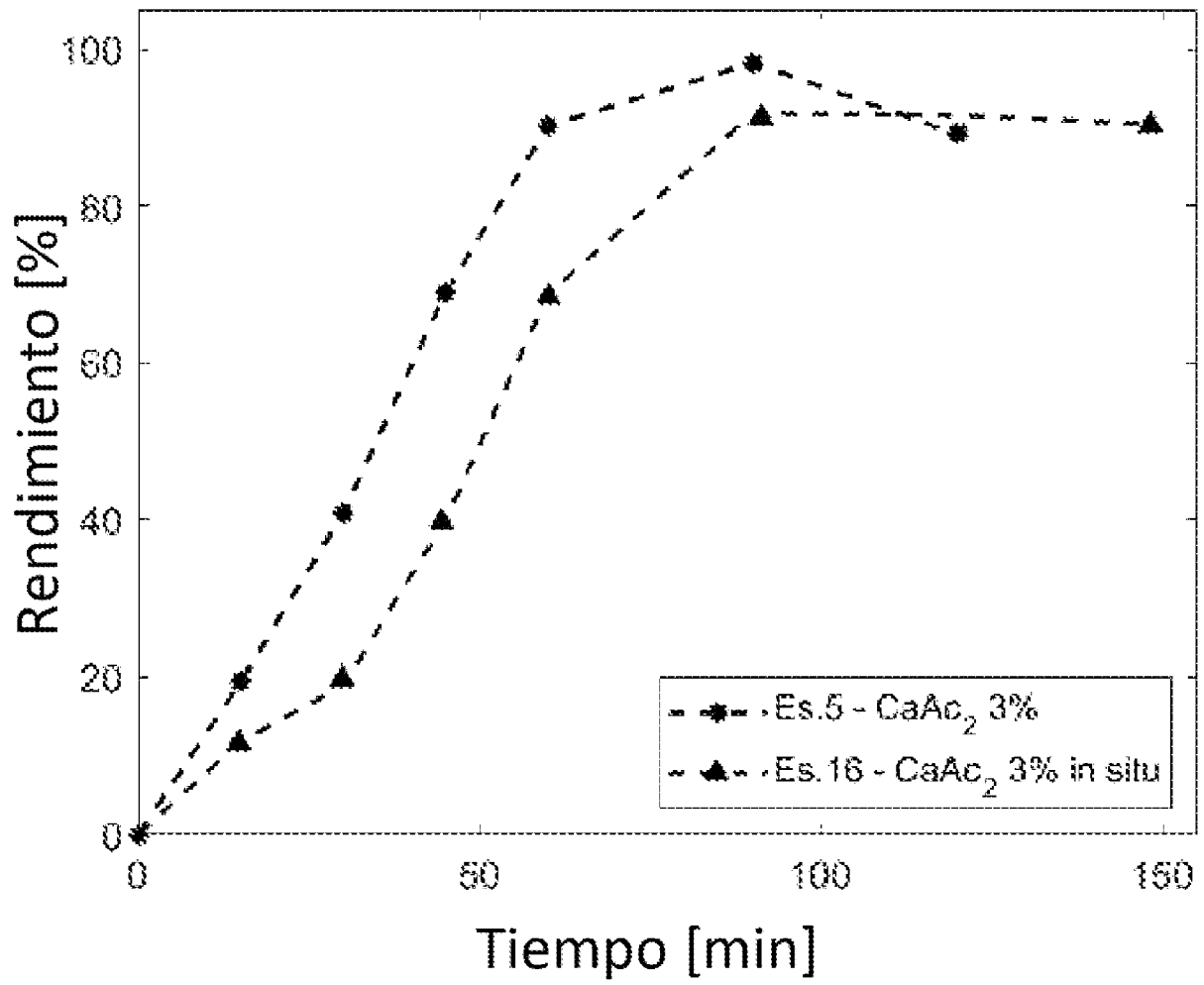


Fig. 8

**Fig. 9**