

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ PROCÉDE AMÉLIORE DE RECYCLAGE DE PET PAR METHANOLYSE.

②② Date de dépôt : 24.11.20.

③③ Priorité :

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *RECYC'ELIT Société par actions
simplifiée* — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 27.05.22 Bulletin 22/21.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 28.10.22 Bulletin 22/43.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : MEDIMAGH Raouf.

⑦③ Titulaire(s) : *RECYC'ELIT Société par actions
simplifiée*.

⑦④ Mandataire(s) : IP TRUST.



Description

Titre de l'invention : PROCEDE AMELIORE DE RECYCLAGE DE PET PAR METHANOLYSE

[0001] La présente invention a trait au domaine du recyclage des plastiques de type PET couramment utilisés pour la fabrication de bouteilles en plastiques jetables, barquettes alimentaires, textile... Plus particulièrement, elle concerne un procédé permettant le recyclage du PET en dimethyl terephthalate ou téréphthalate de diméthyle (DMT) en quelques heures (moins de 5h) par la mise en œuvre d'une réaction complète résultant en un produit dénué d'impuretés. L'étape de dépolymérisation a lieu en présence de méthanol, ainsi que d'une base organique à motif guanidine et d'une deuxième base qui peut être soit inorganique, soit un éther oxyde. Ces deux bases sont présentes en quantités catalytiques par rapport à la quantité de PET à traiter.

Etat de l'art antérieur

[0002] Le recyclage du PET est un sujet environnemental important et représente ainsi une opportunité commerciale en raison de son utilisation généralisée, de son abondance et de sa durabilité. Cependant, le recyclage des plastiques est complexe et varie selon le type de polymère, la conception de l'emballage et le type de produit.

[0003] Le principal frein à l'utilisation de matières plastiques recyclées est la contamination des flux de déchets avec différents types de polymères qui ne sont pas compatibles les uns avec les autres. Par conséquent, il n'est souvent pas possible d'ajouter du plastique de type PET recyclé au polymère vierge sans diminuer certains attributs de qualité, tels que la couleur, la clarté ou la résistance aux chocs. Ainsi, la capacité de remplacer un polymère vierge par du PET recyclé dépend fortement de la pureté du produit recyclé et des exigences du produit final.

[0004] Selon le principe de recyclage chimique, le PET peut être dépolymérisé par méthanolyse ou glycolyse et les monomères ainsi obtenus peuvent être réutilisés pour générer de nouveaux polymères de PET dit « PET recyclés ».

[0005] Selon le besoin industriel, certaines technologies de fabrication de résine PET ont recours à l'utilisation de l'ester diméthanolique de l'acide téréphthalique (DMT).

[0006] Les techniques de méthanolyse conventionnelles font appel à des procédés très gourmands en énergie et en coût d'équipements ; ces procédés mettent en œuvre une phase supercritique à des températures supérieures à 300°C et 5 bars de pression, ce qui induit des changements structuraux des unités moléculaires du PET notamment une isomérisation ou des dégradations. Ces molécules modifiées peuvent être toxiques ou engendrer des perturbations lors de la production de PET recyclé, elles nuisent à la qualité du produit dépolymérisé pour ces applications futures.

- [0007] Le document WO2020/128218 décrit un procédé de dépolymérisation du PET par méthanolyse mettant en œuvre un monoalcool tel que le méthanol et une base choisie parmi le méthoxyde de sodium, le KOH ou le NaOH en quantité stœchiométrique par rapport au PET.
- [0008] Il est connu que l'utilisation d'une base en quantité catalytique par rapport à la masse du PET permet d'obtenir du DMT mais la cinétique de la réaction est assez lente ; le temps de réaction est supérieur à 10h30, temps pendant lequel la solution réactionnelle est chauffée en continu. A titre d'exemple, on peut citer les documents US2019/0256450 et WO2020/188359 qui décrivent la dépolymérisation du PET en DMT en présence de méthanol et d'un alkoxyde tel que le méthoxyde de sodium. Ces réactions de méthanolyse ont lieu à des températures comprises entre 25°C et 100°C. Ces procédés comprennent obligatoirement une première phase de gonflement du PET avec des solvants chlorés, ou polaires tels que le DMSO ou le DMF ou le méthanol. Le document US2019/0256450 propose de faire réagir le PET avec une base, le méthoxyde de sodium en quantité catalytique, et du méthanol. Le procédé décrit dans le document WO2020/188359 se caractérise par l'ajout séquentiel de méthanol et de solutions de méthylate plusieurs fois après ajout de méthoxyde de sodium. Les auteurs décrivent des rendements élevés de production de PET.
- [0009] Pour l'homme du métier, ceci représente à l'évidence des problèmes d'opérabilité et de faisabilité industrielles quant à l'aspect sécuritaire d'un environnement ATEX tel que celui du méthanol à reflux qui requiert des précautions complexes et des dispositifs onéreux en vue d'introduire en cours de procédé des produits inflammables.
- [0010] Les superbases à motifs guanidines décrites dans la littérature telles que la 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) et la triazabicyclodecene (TBD) sont réputées comme étant des organocatalyseurs efficaces et notamment dans des réactions de dépolymérisation par glycolyse. Une telle réaction est par exemple décrite par Hendrik *et al.* (WO2012121985) ; il s'agit d'une réaction de glycolyse menée à 190°C, qui n'aboutit pas à du DMT mais au bis(2-Hydroxyethyl) terephthalate (ou BHET).
- [0011] Horn *et al.* (2012) décrit une réaction de dépolymérisation du PET par glycolyse organocatalysée par la TBD ou la DBU à 160°C. La réaction est complète en 20 min avec le DBU et en 110 min avec la TBD. La réaction produit du bis(2-Hydroxyethyl) terephthalate (BHET).
- [0012] En revanche aucun de ces brevets ne reporte l'utilisation de telles bases à motif guanidine pour l'obtention du DMT. En effet, l'utilisation du méthanol en tant que solvant de solvolysé ne donne pas de résultats dans ces procédés. D'une manière générale ce sont les diols qui sont réputés efficaces selon l'art antérieur, puisqu'ils agissent en tant que co-catalyseurs dans le mécanisme de solvolysé.
- [0013] Aucun de ces procédés n'est satisfaisant, ainsi il est souhaitable de disposer de

procédés de recyclage du PET améliorés, à faible coût et facilement opérables industriellement afin de faciliter la généralisation de ce recyclage et élargir les champs d'utilisation du PET recyclé.

Exposé de l'invention

- [0014] Les inventeurs ont mis au point un nouveau procédé de méthanolyse en conditions douces pour le recyclage du polymère polyéthylène téréphtalate (PET) en monomères DMT et monoéthylène glycol (MEG). Celui-ci est rapide et donne accès à des cristaux de DMT directement réutilisables du fait de leur pureté.
- [0015] Ce procédé de recyclage de déchets de plastiques (PET) en poudre de monomères de DMT comporte trois étapes :
- [0016] a. une étape de broyage des déchets pour produire des fragments,
 b. une étape de prétraitement desdits fragments pour faciliter leur dépolymérisation,
 c. une étape de dépolymérisation du PET en ester diméthanolique (DMT) et monoéthylène glycol (MEG), en présence (i) d'une base organique comportant un motif guanidine telle que la DBU ou la TBD et (ii) d'une base étheroxyde du type méthylate de sodium ou méthylate de potassium, ou inorganique du type hydroxyde de sodium ou hydroxyde de potassium,
- [0017] et est caractérisé en ce que l'étape c. se fait :
- [0018] – en présence d'un excès de méthanol par rapport à la quantité de PET
 – en ce que lesdites bases sont présentes en quantité catalytique par rapport à la quantité de PET
 – en chauffant entre 25°C et 80°C pendant une durée comprise entre 30 minutes et 5h.

Avantages de l'invention

- [0019] Le procédé selon l'invention propose d'associer une base étheroxyde du type méthoxyde de sodium ou de potassium ou inorganique du type hydroxyde de sodium ou de potassium avec une base organique, toutes deux en quantité catalytique par rapport au PET et du méthanol, et de les faire réagir dans des conditions douces. Il présente plusieurs avantages au regard des procédés décrits antérieurement, qui sont exposés ci-après :
- [0020] De manière remarquable, la réaction de dépolymérisation est complète, rapide et produit du DMT d'une grande pureté.
- [0021] En effet, le procédé est rapide puisque que la réaction est complète en moins de 5h, et même en moins 2h en conditions optimisées.
- [0022] La réaction de dépolymérisation est simple. La dépolymérisation et la purification peuvent se faire en une seule et même étape. Après complétion de la réaction, le

produit obtenu est directement le DMT sous forme de cristaux, sans être mélangé avec des produits intermédiaires ou de dégradation qu'il faudrait séparer du DMT.

[0023] Le rendement du procédé est élevé, au moins de 85%.

[0024] Le produit obtenu est pur à 99,9% en fin de réaction (après filtration et lavage) ; il n'y a donc pas besoin de purification ultérieure. Le DMT peut être utilisé directement. Compte tenu de son niveau de pureté, il peut être utilisé dans de nombreuses applications, pour refaire du PET ou tout autre type de résine technique faisant intervenir ce monomère. Le choix des réactifs et du fait que les conditions de la réaction soient douces, font qu'aucune réaction d'isomérisation ne se produit, ni la formation de produits de dégradation qui nuisent à la qualité du produit obtenu. Lorsqu'elles sont présentes, ces molécules secondaires à la réaction perturbent la réaction de polymérisation et une purification du DMT brut est donc nécessaire avant qu'il ne puisse être utilisé.

[0025] Ce procédé est plus économique et plus respectueux de l'environnement du fait que les bases soient utilisées dans des quantités catalytiques par rapport à la quantité de PET à recycler, et que les températures de réactions soient inférieures à 100°C, généralement comprises entre la température ambiante et 80°C. De plus, l'étape de pré-traitement peut être réalisée en présence d'un solvant aprotique, en tant qu'alternative aux solvants controversés au regard des normes environnementales, sans que cela n'affecte l'efficacité de la réaction, notamment le temps de réaction.

[0026] Du point de vue écologique, il est à noter que le bain de dépolymérisation contenant le solvant peut être réutilisé pour un nouveau cycle de traitement une fois le DMT filtré. Le bain peut être utilisé au moins 2 fois sans affecter l'efficacité de la réaction.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0027] L'invention concerne un procédé de recyclage de déchets de plastiques polyéthylène terephthalate (PET) en poudre de monomères de diméthylterephthalate (DMT) comportant trois étapes :

- [0028] a. une étape de broyage des déchets pour produire des fragments,
- b. une étape de prétraitement desdits fragments pour faciliter leur dépolymérisation,
- c. une étape de dépolymérisation du PET en DMT et monoéthylène glycol (MEG), en présence (i) d'une base organique comportant un motif guanidine et (ii) d'une base étheroxyde du type méthylate de sodium ou méthylate de potassium, ou inorganique du type hydroxyde de sodium ou hydroxyde de potassium,

[0029] caractérisé en ce que l'étape c. se fait :

[0030] – en présence de méthanol en excès par rapport à la quantité de PET

- en ce que lesdites bases sont présentes en quantité catalytique par rapport à la quantité de PET
 - en chauffant entre 25°C à 80°C pendant une durée comprise entre 30 minutes et 5h.
- [0031] Par « quantité catalytique » au sens de l'invention, on entend une quantité de base non-stœchiométrique, c'est-à-dire dans un rapport molaire de 1% à 49% par rapport à la quantité de PET prétraité. Le terme « catalytique » s'applique également à un réactif que l'on retrouve dans sa forme initiale en fin de réaction (catalyseur).
- [0032] Dans un mode de réalisation préféré, la quantité catalytique de chacune des bases est une quantité inférieure à 30%, 25% et 20% par rapport à la quantité de PET. De manière plus préférée, elle est inférieure à 15%, voire à 10%. De manière tout à fait préférée, elle est inférieure à 5%, notamment comprise entre 1 et 3%, par exemple de 1,5%.
- [0033] Ce procédé produit une poudre de DMT d'une pureté élevée de l'ordre de 99%, sous forme de cristaux, qui peuvent être filtrés à l'issue de l'étape de polymérisation. Ainsi ce procédé se caractérise par le fait que la dépolymérisation et la purification se font en une seule étape.
- [0034] La récupération des monomères de DMT se fait simplement en filtrant le solide présent dans le bain de solvant, suivi d'un lavage au méthanol.
- [0035] L'étape de dépolymérisation est précédée d'un prétraitement afin de faciliter la réaction de dépolymérisation, et l'accès des bases aux polymères.
- [0036] Ce prétraitement peut être réalisé de différentes manières, décrites dans l'état de la technique et bien connues de l'homme du métier.
- [0037] L'étape de prétraitement peut consister en un trempage sans dissolution dans un récipient assurant une agitation continue des fragments de PET dans une solution de solvant. Différents types de solvant peuvent être utilisés, seuls ou en mélange, choisis parmi :
- [0038] – Les solvants polaires aprotiques tels que le DMAc (diméthyl acétamide), le DMF (diméthyl formamide), le diméthyl sulfoxyde (DMSO), la 2-butanone ou MEK (Methyl Ethyl Ketone), des esters phénoliques ;
 - Les solvants apolaires tels que les biphényl éthers ou chlorés tels que le dichlorométhane, le dichloroéthane, le tétrachloroéthane ou le chlorobenzène.
- [0039] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le solvant est un solvant non chloré aprotique choisi parmi le DMAc, le DMF, la 2-butanone (ou MEK) et est utilisé à une température inférieure à 50° et pendant une durée inférieure à 18 heures. L'étape de trempage est suivie d'une étape de décantation et d'un essorage.
- [0040] L'étape de prétraitement est essentielle pour la réaction de dépolymérisation se déroule correctement et qu'elle donne les résultats attendus dans les conditions réac-

tionnelles décrites ci-après.

- [0041] Il est possible de réaliser une étape de lavage à l'alcool et de séchage des morceaux de PET prétraités avant l'étape de dépolymérisation.
- [0042] L'étape de dépolymérisation se fait en présence de deux bases. La première est une base organique comportant un motif guanidine, telle que la 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) et la triazabicyclodécène (TBD). Dans un mode de réalisation préféré, la base organique est la DBU. La deuxième est une base étheroxyde du type méthylate de sodium, ou inorganique du type hydroxyde de sodium ou hydroxyde de potassium. En effet, ce jeu de bases a pour intérêt de pouvoir contribuer à renouveler la formation du catalyseur de dépolymérisation pour assurer la solvolysé d'une manière rapide. Comme cité plus haut, l'utilisation de la base organique seule en présence de méthanol ne permet pas à la réaction d'avancer. De la même manière, l'utilisation de la base méthoxyde seule à des quantités catalytiques ne permet pas à la réaction de s'achever dans des temps de réaction cités plus haut pour ce procédé. L'association de ce jeu de bases est donc indispensable et n'a été reporté nulle part ailleurs.
- [0043] Dans un mode de réalisation particulier, la quantité de base DBU est inférieure à 2% par rapport à la quantité molaire de PET.
- [0044] Dans un autre mode de réalisation particulier, la base organique est la DBU et la base éther oxyde est le méthoxyde de sodium à une quantité inférieure à 5% par rapport à la quantité molaire de PET
- [0045] Dans un autre mode de réalisation particulier, la base organique est la DBU et la base inorganique est l'hydroxyde de potassium ; de préférence les deux bases sont utilisées à une quantité inférieure à 5% par rapport à la quantité molaire de PET.
- [0046] En plus des bases, la réaction de dépolymérisation se fait en présence de méthanol en tant que solvant, et le produit final est donc le DMT. Le méthanol est présent en excès par rapport à la quantité de PET. Ainsi, la quantité de méthanol est au moins 5 fois supérieure en rapport massique à la quantité de PET, typiquement comprise entre 5 fois et 20 fois.
- [0047] La réaction de dépolymérisation est réalisée en chauffant entre 25°C et 80°C, de préférence entre 50°C et 75°C, de manière tout à fait préférée entre 60°C et 70°C. Le temps de réaction sera fonction de la température et de la quantité relative des réactifs mis en jeu par rapport à la quantité de PET. L'homme du métier sait adapter ces paramètres. Ainsi, le temps de réaction sera généralement compris entre 30 minutes et 5 heures et de préférence entre 1h30 et 3h, de manière encore plus préférée de 2 à 3h.
- [0048] Dans un mode de réalisation préféré, le temps de réaction sera de 2h à 3h et la température de 55°C à 70°C.
- [0049] Le procédé selon l'invention a lieu à pression atmosphérique.

[0050] Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, le procédé sera réalisé dans les conditions suivantes :

- [0051] – en présence de méthylate de sodium dans un rapport molaire de 5% par rapport au PET, de DBU dans un rapport molaire de 1,5% par rapport au PET, et de méthanol a un rapport massique de 5 fois en chauffant pendant 4h à 70°C ;
- en présence de méthylate de sodium et de DBU, les deux bases étant dans un rapport molaire de 15% par rapport au PET, et de méthanol a un rapport massique de 10 fois en chauffant pendant 3h à 70°C ;
- en présence d'hydroxyde de potassium dans un rapport molaire de 15% par rapport au PET, de DBU également dans un rapport molaire de 15% par rapport au PET, et de méthanol a un rapport massique de 20 fois en chauffant pendant 3h à 70°C ;
- en présence de méthylate de sodium dans un rapport molaire de 15% par rapport au PET, de DBU dans un rapport molaire de 1,5% par rapport au PET, et de méthanol a un rapport massique de 10 fois en chauffant pendant 3h à 70°C ;
- en présence de méthylate de sodium dans un rapport molaire de 15% par rapport au PET, de TBD dans un rapport molaire de 15% par rapport au PET, et de méthanol a un rapport massique de 20 fois en chauffant pendant 2h30 à 70°C.

[0052] Les rendements obtenus dans ces conditions sont d'au moins 80%.

[0053] A la fin de l'étape de dépolymérisation notée par la disparition des morceaux de PET introduits initialement, le DMT peut être directement récupéré par filtration et lavage du gâteau obtenu. Il est pur à 99% et peut être directement utilisé pour générer à nouveau du PET par réaction avec de l'éthylène glycol. La qualité du DMT régénérée par ce procédé puis du PET recyclé obtenu à partir de ce DMT permet une utilisation dans des applications où une haute qualité est exigée, par exemple en mélange avec du PET vierge ou d'autres polymères lorsque la présence de contaminants serait nuisible aux critères de qualité, tels que la couleur, la clarté ou la résistance aux chocs.

[0054] Dans le cas où les morceaux de PET introduits contiennent des impuretés constituées par du métal, des débris de bois, des plastiques de nature différentes (Polypropylène, Polyéthylène, PVC...), il est possible de recourir à l'utilisation d'un tamis dont la porosité se situe à une taille intermédiaire permettant le passage de la poudre de cristaux DMT mais empêchant celui des impuretés citées ci-dessus, qui n'auront pas réagi étant donné la sélectivité du procédé vis-à-vis du PET uniquement. A titre non limitatif, un tamis de porosité allant de 0,5 à 1 mm pourrait permettre cette opération.

EXEMPLES

[0055] **EXEMPLE 1 : Recyclage du PET en DMT en présence de méthylate de sodium et de DBU en quantité catalytique, et de méthanol**

[0056] Une quantité (5 g) de morceaux de polyéthylènetéréphtalate PET provenant de barquettes alimentaires, après avoir été lavée à l'eau, est placée dans un récipient contenant du Diméthylacétamide DMAc (20 mL) de telle manière à ce que tous les morceaux de plastique soient immergés. Ces derniers sont mis sous agitation pendant 2h30. Ensuite, les morceaux de PET traités sont égouttés, optionnellement lavés avec un alcool et séchés avant d'être transférés dans un réacteur en verre de 100 mL de volume. 25 mL de méthanol anhydre sont ajoutés aux morceaux prétraités suivis de 0,9 mL d'une solution de méthoxyde de sodium (25 % dans le méthanol) correspondant à un rapport molaire de 15% de méthoxyde de sodium par rapport au PET introduit. Cette opération est suivie de l'ajout de 0,58 mL de DBU correspondant à un rapport molaire de 15% par rapport au PET introduit. Au bout de 180 minutes de réaction à 70°C, la totalité des morceaux de PET a disparu laissant place à un solide blanc en solution. Le brut réactionnel est filtré sur papier filtre ou Buchner, le liquide récupéré contient le méthanol résiduel et le monoéthylène glycol produit de la réaction de dépolymérisation ainsi que les bases mises en réaction initialement. Le solide blanc (DMT) qui est récupéré (3,6 g) est lavé par du méthanol.

[0057] **EXEMPLE 2 : Recyclage du PET en DMT en présence d'hydroxyde de potassium et de DBU en quantité catalytique, et de méthanol**

[0058] Une quantité (5 g) de morceaux de polyéthylènetéréphtalate PET provenant de barquettes alimentaires, après avoir été lavée à l'eau, est placée dans un récipient contenant du Diméthylacétamide (DMAc) (20 mL) de telle manière à ce que tous les morceaux de plastiques soient immergés. Ces derniers sont mis en agitation pendant 2h30. Ensuite, Les morceaux de PET traités sont égouttés, optionnellement lavés avec un alcool et séchés avant d'être transférés dans un réacteur en verre de 100 mL de volume. 25 mL de méthanol anhydre sont ajoutés aux morceaux prétraités suivis de 0,220 g d'hydroxyde de potassium (KOH) correspondant à un rapport molaire de 15% et un rapport massique de 5 % par rapport au PET introduit. Cette opération est suivie de l'ajout de 0,58 mL de DBU correspondant à un rapport molaire de 15% par rapport au PET introduit. Au bout de 180 minutes la totalité des morceaux de PET a disparu laissant place à un solide blanc en solution. Le brut réactionnel est filtré sur papier filtre ou Buchner, le liquide récupéré contient le méthanol résiduel et le monoéthylène glycol produit de la réaction de dépolymérisation ainsi que les bases mises en réaction initialement. Le solide blanc (DMT) qui est récupéré (4,2 g) est lavé par du méthanol (85 % de rendement).

[0059] **EXEMPLE 3 : Recyclage du PET en DMT en présence de méthylate de sodium et de DBU en quantité catalytique et de méthanol**

[0060] Une quantité (1,25 g) de morceaux de polyéthylène téréphtalate PET provenant de barquettes alimentaires, après avoir été lavée à l'eau, est placée dans un récipient contenant du Diméthylacétamide DMAc de telle manière à ce que tous les morceaux de plastiques soient immergés. Ces derniers sont mis en agitation pendant 2h30. Ensuite, Les morceaux de PET traités sont égouttés, optionnellement lavés avec un alcool et séchés avant d'être transférés dans un réacteur en verre de 50 mL de volume. 15 mL de méthanol anhydre sont ajoutés aux morceaux prétraités suivis de 0,44 mL méthoxyde de sodium (25 % dans le méthanol) correspondant à un rapport molaire de 30% par rapport au PET introduit. Cette opération est suivie de l'ajout de 0,015 mL de DBU correspondant à un rapport molaire de 1,5% par rapport au PET introduit. Au bout de 180 minutes la totalité des morceaux de PET a disparu laissant place à un solide blanc en solution. Le brut réactionnel est filtré sur papier filtre ou Buchner, le liquide récupéré contient le méthanol résiduel et le monoéthylène glycol produit de la réaction de dépolymérisation ainsi que les bases mises en réaction initialement. Le solide blanc (DMT) qui est récupéré (1 g) est lavé par du méthanol (84 % de rendement).

[0061] **EXEMPLE 4 : Recyclage du PET en DMT en présence méthylate de sodium et de TBD en quantité catalytique, et de méthanol**

[0062] Une quantité (5 g) de morceaux de polyéthylène téréphtalate PET provenant de barquettes alimentaires, après avoir été lavée à l'eau, est placée dans un récipient contenant du Diméthylacétamide (DMAc) de telle manière à ce que tous les morceaux de plastiques soient immergés. Ces derniers sont mis en agitation pendant 2h30. Ensuite, Les morceaux de PET traités sont égouttés, optionnellement lavés avec un alcool et séchés avant d'être transférés dans un réacteur en verre de 150 mL de volume. 90 mL de méthanol anhydre sont ajoutés aux morceaux prétraités suivis de 0,9 mL méthoxyde de sodium (25 % dans le méthanol) correspondant à un rapport molaire de 30% par rapport au PET introduit. Cette opération est suivie de l'ajout de 0,54 mL de TBD correspondant à un rapport molaire de 15% par rapport au PET introduit. Au bout de 150 minutes la totalité des morceaux de PET a disparu laissant place à un solide blanc en solution. Le brut réactionnel est filtré sur papier filtre ou Buchner, le liquide récupéré contient le méthanol résiduel et le monoéthylène glycol produit de la réaction de dépolymérisation ainsi que les bases mises en réaction initialement. Le solide blanc (DMT) qui est récupéré (4 g) est lavé par du méthanol (81 % de rendement).

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de recyclage de déchets de plastiques polyéthylène téréphtalate (PET) en poudre de monomères de diméthyltéréphtalate (DMT) comportant trois étapes :
- une étape de broyage des déchets pour produire des fragments,
 - une étape de prétraitement desdits fragments pour faciliter leur dépolymérisation,
 - une étape de dépolymérisation du PET en DMT et mono-éthylène glycol (MEG), en présence (i) d'une base organique comportant un motif guanidine et (ii) d'une base étheroxyde du type méthylate de sodium ou méthylate de potassium, ou inorganique du type hydroxyde de sodium ou hydroxyde de potassium,
- caractérisé en ce que l'étape c. se fait :
- en ce que lesdites bases sont présentes en quantité catalytique par rapport à la quantité de PET
 - en présence de méthanol en excès par rapport à la quantité de PET
 - en chauffant entre 25°C à 80°C pendant une durée comprise entre 30 minutes et 5h.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1 dans lequel ladite étape de prétraitement se fait en présence d'un solvant aprotique choisi parmi le diméthyl acétamide (DMAc), le diméthyl formamide (DMF) et le Methyl Ethyl Ketone (MEK).
- [Revendication 3] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite base organique comportant un motif guanidine est choisie entre la 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) et la triazabicyclodécène (TBD).
- [Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite base inorganique est choisie parmi le méthylate de sodium ou de potassium, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la quantité desdites bases est inférieure à 5%.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la

quantité de méthanol est au moins 5 fois supérieure en rapport molaire à la quantité de PET.

[Revendication 7] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape de dépolymérisation est réalisée en chauffant entre 50°C et 70°C pendant 1h30 à 3h.

[Revendication 8] Procédé selon l'une des revendications précédentes comprenant en outre une étape de lavage à l'alcool et de séchage des morceaux de PET prétraités est réalisée avant l'étape de dépolymérisation.

[Revendication 9] Procédé selon l'une des revendications précédentes comprenant en outre la récupération du DMT par simple filtration du milieu réactionnel et lavage du gâteau obtenu.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☐ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

WO 2020/128218 A1 (MEDIMAGH RAOUF [FR];
MDIMEGH KARIM [FR])
25 juin 2020 (2020-06-25)

WO 2012/121985 A2 (IBM [US]; KING
ABDULAZIZ CITY SCI & TECH [SA] ET AL.)
13 septembre 2012 (2012-09-13)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT