

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102021000015005
Data Deposito	09/06/2021
Data Pubblicazione	09/12/2022

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	G	63	78

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	J	11	22

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	G	63	81

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	G	63	91

Titolo

PROCESSO PER IL RECUPERO E LA VALORIZZAZIONE DI POLIESTERI E POLIAMMIDI
PROVENIENTI DA MANUFATTI POLIMERICI DI SCARTO

PROCESSO PER IL RECUPERO E LA VALORIZZAZIONE DI POLIESTERI E POLIAMMIDI PROVENIENTI DA MANUFATTI POLIMERICI DI SCARTO.

CAMPO DELL'INVENZIONE

- 5 La presente invenzione riguarda un processo per il recupero e la valorizzazione di poliesteri e poliammidi provenienti da manufatti polimerici di scarto. La tecnologia viene presentata nel seguito con riferimento ad uno specifico polimero di grande rilevanza industriale, il polietilentereftalato (PET).

STATO DELLA TECNICA

- 10 Attualmente il PET viene prodotto dal bis-2-idrossietiltereftalato (BHET) per policondensazione (PC). Questa reazione richiede le 3 fasi riportate in **Figura 1**: una allo stato liquido, una allo stato fuso ed una allo stato solido. Questa evoluzione della reazione rispecchia il progressivo aumento della viscosità del polimero, che determina lunghi tempi di reazione e di rimozione dei sottoprodotti (soprattutto glicole etilenico, EG) della
- 15 reazione. Ad alte viscosità tale rimozione diventa estremamente lenta, richiedendo tempi dell'ordine della decina di ore per il suo completamento. Un metodo alternativo proposto in letteratura è la polimerizzazione ad apertura d'anello (Ring Opening Polymerization, ROP, riportato nello schema di **Figura 2**). Questo processo prevede un iniziale stadio di formazione di oligomeri ciclici mediante ciclodepolimerizzazione (CDP) che richiede
- 20 alta diluizione. Sfruttando la conseguente bassa viscosità, la rimozione dei sottoprodotti diventa molto facile. Gli oligomeri ciclici così sintetizzati vengono poi recuperati, purificati e polimerizzati mediante ROP in circa un'ora, diminuendo drasticamente i tempi della reazione di polimerizzazione. Dal punto di vista industriale questo processo non risulta però economicamente attraente perché la produzione di oligomeri ciclici è
- 25 termodinamicamente favorita solo ad alte diluizioni (concentrazioni tipiche 10 g/l). Tali condizioni portano alla necessità di volumi di solvente molto elevati e difficili da gestire in modo economico.

- Il processo che sfrutta la policondensazione come metodo di sintesi è quello più largamente utilizzato nell'industria. Il prodotto polimerico viene commercializzato sotto
- 30 forma di pellet per poi essere successivamente lavorato da aziende manifatturiere. A seconda del grado di polimerizzazione raggiunto durante la fase di polimerizzazione (e quindi delle corrispondenti proprietà chimico-fisiche), sono possibili diversi usi commerciali. In ordine crescente di qualità, i pellet vedranno quindi il loro utilizzo per

preparare fibre sintetiche, laminati, vaschette, bottiglie e materiali tecnici ad alta prestazione.

Per quanto riguarda il destino a fine vita di questi manufatti polimerici, ed in particolare di una bottiglia di PET, si deve notare che questa diventa un rifiuto plastico
5 indipendentemente dal processo con cui il polimero è stato prodotto. A questo punto è prevista una fase di raccolta, di separazione (non solo per tipologia di plastica ma anche per colore, uso e provenienza), lavaggio e tritatura ottenendo i cosiddetti fiocchi (flakes). La qualità (e quindi il costo) di questi fiocchi dipende appunto dall'efficacia delle precedenti separazioni e tali materiali avranno quindi diverse tipologie di trattamento,
10 come schematizzato in **Figura 3**. I fiocchi di minor valore sono la miscela completa dei diversi polimeri chiamata PLASMIX. Tale miscela può essere solo conferita in discarica o incenerita o decomposta a miscele di composti a basso peso molecolare mediante pirolisi. In alternativa, mediante processi di selezione e separazione è possibile frazionare quanto recuperato dalla raccolta differenziata in materiali plastici con qualità differenti.
15 In ordine crescente troviamo le fibre sintetiche, pellicole e vaschette multistrato, contenitori opachi, bottiglie colorate e bottiglie trasparenti. Queste ultime rivestono oggi un forte interesse in quanto rappresentano il materiale più richiesto dai riciclatori poiché soddisfano la maggior parte dei prerequisiti necessari ad un funzionamento efficace di diversi sistemi di riciclo.
20 I diversi flakes sono la materia prima dei successivi processi di riciclo, che possiamo classificare in due grandi categorie: chimici e meccanici.

I processi di **riciclo chimico** prevedono la depolimerizzazione del PET sino alla sua completa trasformazione nei monomeri che lo costituiscono. In alcuni casi, la depolimerizzazione è solo parziale, ma il polimero così recuperato necessita comunque
25 di una ripolimerizzazione adeguata a riportarne il peso molecolare ai valori necessari per realizzare bottiglie. In molti casi, i monomeri recuperati per motivi di costi, qualità e purezza devono essere miscelati con monomeri vergini per poter soddisfare le esigenze di mercato e di processo. I processi di riciclo chimico presentano diversi vantaggi: utilizzano flakes misti, potenzialmente anche fibre, laminati e pellicole. Sono versatili dal
30 punto di vista dei prodotti (si può tornare a monomeri di tipo diverso e anche a composti chimici diversi) e permettono di rimuovere i contaminanti. Di contro sono generalmente operati da aziende chimiche, le uniche in grado di gestire impianti che richiedono largo uso di solventi, complessi sistemi di purificazione e lunghi tempi di processo. Inoltre, gli

sviluppatori di queste tecnologie sono gli stessi che producono e commercializzano i monomeri ed il polimero vergini. Questo è quindi un sistema di riciclo versatile e vantaggioso per chi possiede già un impianto di policondensazione classico, in quanto permette di integrare l'alimentazione dei monomeri con una frazione variabile di monomeri riciclati. Per gli stessi motivi gli impianti basati sul riciclo chimico operano a produttività alte, ovvero con apparecchiature di volume e complessità elevati. Attualmente, questi processi costituiscono solo una modesta percentuale degli impianti di riciclo, maggiormente ancora in fase prototipale o in scala da laboratorio e pilota. Anche se questo tipo di processo presenta vari vantaggi, quali la possibilità di riciclare fiocchi di PET colorati, la rimozione di contaminanti e la sua versatilità rispetto ai prodotti, presenta anche importanti svantaggi, legati in particolare all'impiego di molteplici solventi chimici che devono poi essere opportunamente riciclati e smaltiti.

Per processi basati sul **riciclo meccanico** possiamo distinguere due macro tecnologie, ancora schematizzate in Figura 3: nella loro più semplice applicazione, prevedono la diretta estrusione dei fiocchi, ottenendo PET in forma di pellets che possono poi avere utilizzi diversi. Il riciclo meccanico, tuttavia, comporta un degrado termico del polimero, ottenendo quindi un PET di peso molecolare inferiore a quello di partenza. Tipicamente, pur partendo da flakes da bottiglia, si ottiene un materiale che può essere usato per prodotti di valore inferiore, quali ad esempio le fibre sintetiche. Tale sistema di riciclo viene perciò definito "aperto" o, più esplicitamente "from bottle to fibre". Per ovviare a questa limitazione, i più recenti processi di riciclo meccanico, chiamati super-clean, prevedono uno step di ripolimerizzazione (solid state polymerisation) appena prima o subito dopo l'ultimo stadio di estrusione. In questo modo il polimero finale torna di qualità adeguata alla produzione di bottiglie e il sistema di riciclo diventa "chiuso", ovvero "from bottle to bottle". I punti di forza di questo metodo sono economicità, facilità di implementazione (non sono necessari solventi) e la scala di processo adattabile alle esigenze di riciclo (sono possibili scale piccole). Per contro, non è possibile operare alcuna purificazione (salvo la parziale rimozione degli inquinanti più volatili): questo costringe ad utilizzare solo fiocchi monocromatici di qualità e costo elevati, il che rende il processo scarsamente flessibile. Allo stato attuale, più dell'80% delle bottiglie riciclate sfrutta processi di riciclo meccanico. Le altre forme di PET non vengono quindi riciclate in quanto verrebbero troppo degradate da un processo meccanico.

Si noti che il processo di riciclo oggetto della presente invenzione è (i) applicabile non solo ai poliesteri di alta qualità per bottiglie (PET) ma anche alle fibre poliestere e poliammidiche e (ii) non presenta gli inconvenienti delle tecnologie sopra descritte.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

5 Il richiedente ha ora trovato un processo che, pur essendo un processo chimico in quanto contempla una ciclodepolimerizzazione parziale associata ad una distillazione contemporanea del solvente, è un processo veloce in grado di rimuovere la maggior parte dei sottoprodotti e contaminanti. Inoltre, operando in presenza di catalizzatore e ad una diluizione opportuna, il polimero viene degradato solo parzialmente ed i prodotti del
10 degrado sono essenzialmente oligomeri ciclici. In questo modo il materiale che viene recuperato è pronto per essere sottoposto a ripolimerizzazione mediante ROP, raggiungendo il grado bottiglia (bottle grade) in meno di 30 minuti.

Rispetto ai processi chimici di tipo convenzionale questo approccio presenta l'indiscutibile vantaggio che non è necessario condurre una depolimerizzazione completa.

15 Inoltre, riducendo la complessità del processo ed il numero di solventi da utilizzare rispetto ad un tradizionale processo di riciclo chimico, è realizzabile non solo da grandi realtà industriali ma anche da piccole e medie industrie.

Oggetto della presente invenzione è pertanto un processo di recupero di poliesteri e poliammidi a partire dai corrispondenti manufatti polimerici di scarto, comprendente i
20 seguenti stadi:

- a) Depolimerizzazione totale e/o parziale del poliestere/poliammide ed ottenimento degli oligomeri lineari e/o ciclici e/o monomeri;
- b) Recupero e purificazione dei prodotti provenienti dallo stadio a);
- c) Polimerizzazione del prodotto proveniente dallo stadio b).

25 Questo processo si caratterizza per il fatto che lo stadio b) viene condotto in un solvente aprotico polare e/o apolare alla temperatura prossima al punto di ebollizione del solvente, compresa tra 100 e 300°C, ed in presenza di un catalizzatore, distillando contemporaneamente il solvente di reazione ed i sottoprodotti volatili in esso disciolti. Solo effettuando lo stadio b) in questo modo è possibile condurre una parziale
30 depolimerizzazione in cui la miscela di oligomeri è costituita soprattutto da oligomeri ciclici.

DESCRIZIONE DELLE FIGURE

La Figura 1 riporta il tradizionale schema di polimerizzazione industriale del PET mediante policondensazione.

La Figura 2 riporta lo schema di polimerizzazione del PET mediante polimerizzazione ad apertura d'anello (Ring Opening Polymerization, ROP).

5 La Figura 3 riporta l'attuale filiera di raccolta, separazione e trattamento delle diverse frazioni polimeriche. In particolare vengono identificati i materiali adatti ai diversi trattamenti.

La Figura 4 riporta i risultati di conversione e di peso molecolare medio numerale in funzione del tempo ottenuti impiegando la ciclodepolimerizzazione convenzionale (CDP) e quella assistita da distillazione (DA-CDP) secondo la presente invenzione, a differenti
10 concentrazioni iniziali di PET.

La Figura 5 riporta uno schema a blocchi del processo della seguente invenzione con un maggior dettaglio relativo al secondo stadio del processo (purificazione e recupero del prodotto). In particolare:

- 15 - nel processo b1) viene schematizzato il sistema per la separazione selettiva e purificazione delle frazioni polimeriche ed oligomeriche;
- nel processo b2) viene schematizzato un processo di cristallizzazione diretta con lavaggio multistadio mediante un singolo solvente o una miscela di solventi a temperatura costante e/o variabile;
- 20 - nel processo b3) viene schematizzato un processo di cristallizzazione diretta con lavaggio controcorrente.

Relativamente ai prodotti uscenti dal terzo stadio del processo oggetto della presente invenzione, la Figura 6 riporta:

- la conversione percentuale a PET in funzione del tempo di reazione;
- 25 • il peso molecolare medio numerale del polimero in funzione del tempo di reazione;
- il peso molecolare medio numerale in funzione della conversione percentuale a PET con due scale diverse.

Tutti questi risultati si riferiscono a prodotti uscenti dal terzo stadio del processo oggetto
30 della presente invenzione (stadio c) a partire da miscele polimero/oligomeri ottenute dopo lo stadio di recupero e purificazione secondo metodi diversi (stadio b). Tali miscele sono indicate come *raw*, *hot*, *cold*, e *mix (cold+hot)*, e le loro caratteristiche saranno spiegate nel seguito.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

Per gli scopi della presente invenzione, la definizione *comprendente* non esclude la presenza di ulteriori componenti o stadi oltre a quelli indicati dopo la suddetta definizione.

5 Per gli scopi della presente invenzione, con le definizioni *costituito da*, e *consistente in*, si esclude la presenza di ulteriori componenti o stadi oltre a quelli elencati dopo tali definizioni.

Per gli scopi della presente invenzione per *ciclodopolimerizzazione* si intende una depolimerizzazione che dà luogo ad una miscela di polimeri a diverso peso molecolare,
10 in particolare polimeri ad alto peso molecolare ed oligomeri ciclici a basso peso molecolare.

Per gli scopi della presente invenzione per *depolimerizzazione parziale* si intende una reazione di depolimerizzazione in cui la frazione di polimero depolimerizzato risulta compresa tra 0.1% e 80 %, preferibilmente tra 0.1% e 40 % in peso sul peso totale del
15 polimero di partenza.

Per gli scopi della presente invenzione per:

- a) *policondensazione* si intende la reazione di polimerizzazione che prevede l'unione di due catene lineari di qualsiasi lunghezza con il rilascio di un sottoprodotto a basso peso molecolare;
- 20 b) *chemolisi* del polimero si intende la reazione di depolimerizzazione opposta alla policondensazione, che comporta la rottura del polimero in due catene più corte favorita dall'inserimento nella catena di una o più molecole che promuovono la rottura della catena polimerica;
- c) *decomposizione* del polimero si intende la reazione di depolimerizzazione opposta alla
25 policondensazione e che comporta la rottura del polimero in due catene più corte dovuta al degrado della catena polimerica (esempio stress meccanico, termico, fisico, ossidazione, irraggiamento, ecc.);
- d) polimerizzazione ad apertura di anello o *ring opening polymerization* o *ROP* è invece la reazione di polimerizzazione per apertura di un oligomero ciclico;
- 30 e) *back biting* si intende una reazione di ciclodopolimerizzazione opposta alla ROP, che prevede quindi la rottura del polimero con formazione di una catena lineare più corta e di un oligomero ciclico;

f) *end biting* è una reazione di ciclodepolimerizzazione che prevede una chiusura testacoda di una catena lineare oligomerica per formare un oligomero ciclico e un sottoprodotto a basso peso molecolare; la reazione inversa è una reazione di apertura dell'anello causata dal sottoprodotto a basso peso molecolare grazie al quale si forma un
5 oligomero con le stesse unità ripetitive dell'oligomero ciclico di partenza.

Il PET viene prodotto principalmente in due qualità: *fibre grade* e *bottle grade*. Questi standard differiscono principalmente nel peso molecolare medio e nelle ricette di produzione come la quantità e il tipo di comonomeri, coloranti e stabilizzanti.

Per gli scopi della presente invenzione, per *fibre grade* PET si intende un
10 polietilentereftalato avente peso molecolare compreso tra 15000 e 20000 g/mol ed una viscosità intrinseca compresa tra 0,55 e 0,67 dl/g. Il PET per fibre per filati tecnici come corde per pneumatici ha peso molecolare superiore (viscosità intrinseca 0.95 dl/g).

Per gli scopi della presente invenzione, per *bottle grade* PET si intende un
15 polietilentereftalato avente peso molecolare compreso tra 24000 e 36000 g/mol ed una viscosità intrinseca compresa tra 0.75 e 1 dl/g.

Per gli scopi della presente invenzione per polimero avente alto peso molecolare si intende un polimero avente peso molecolare medio numerale compreso tra 20000 e 40000 g/mol.

Per oligomeri a basso medio peso molecolare si intendono oligomeri con peso molecolare
20 compreso tra 1000 e 3500 g/mol.

Per oligomeri a bassissimo peso molecolare si intendono oligomeri con peso molecolare compreso tra 200 e 1000 g/mol.

Nel processo secondo la presente invenzione come manufatti polimerici in poliestere si intendono tutti i composti aventi percentuale di poliestere compresa tra l'1 e il 100%.

25 Nel processo secondo la presente invenzione come manufatti polimerici in poliammide si intendono tutti i composti aventi una percentuale di poliammide compresa tra l'1 e il 100%.

Nel processo secondo la presente invenzione come poliestere si intendono tutti i polimeri facenti parte di tale categoria chimica come: polietilentereftalato (PET),
30 polietilenfuranoato (PEF), polibutilentereftalato (PBT), polietilennaftalato (PEN), poli(butilenadipato-tereftalato) (PBAT), politrimetilene tereftalato (PTT), polibutilene succinato (PBS), poliesteri insaturi (UPE), acido polilattico (PLA), poliidrossialcanoati (PHA), ecc.

Nel processo secondo la presente invenzione come poliammide si intendono tutti i polimeri facenti parte di tale categoria chimica come: poliammide 6 (Nylon 6), poliammide 11 (Nylon 11), poliammide 12 (Nylon 12), poliammide 66 (Nylon 66), poliammide 610 (Nylon 610), poliammide 66/610 (Nylon 66/610), poliammide 6/12
5 (Nylon 6/12), poliammide 666 (Nylon 666 or 6/66), poliammide 6/69 (Nylon 6/69), Nylon 1010, Nylon 1012, poliarilamide, poliarammidi (Kevlar®), poliftalamide, poliammidoammine, ecc.

Nel processo secondo la presente invenzione come manufatti polimerici di scarto vengono preferibilmente impiegati fiocchi di bottiglie di polietilentereftalato, ovvero i
10 prodotti di triturazione/macinazione delle bottiglie di PET.

Altri manufatti di scarto utilizzati come materiale di partenza sono i contenitori per imballaggio in poliestere quali ad esempio: vaschette alimentari, pellicole, ecc.

Altri manufatti di scarto utilizzati come materiale di partenza sono i prodotti plastici in poliammidi quali ad esempio: componenti per automotive, tubi, contenitori, imballaggi,
15 materiali tecnici, ecc.

Altri manufatti di scarto utilizzati come materiale di partenza sono le fibre di poliestere triturate, quali ad esempio: scarpe, vestiti, coperture, corde, ecc., e fibre poliammidiche, quali ad esempio Nylon 6, Nylon 6,6, Kevlar, ecc.

Per gli scopi della presente invenzione per stabilizzanti si intendono quei composti
20 antiossidanti quali ad esempio fenoli poli-sostituiti, fosfiti, ecc., abitualmente impiegati per impedire il degrado del polimero durante le lavorazioni.

Per gli scopi della presente invenzione per perfomers si intendono quei composti in grado di modificare le proprietà reologiche e meccaniche del polimero.

Nel processo secondo la presente invenzione, nello stadio a) la ciclodepolimerizzazione
25 viene effettuata operando una contemporanea distillazione del solvente. In questo modo, oltre al solvente, vengono allontanati anche i sottoprodotti basso bollenti che, nel caso specifico del PET, comprendono glicol etilenico ed acqua.

Il solvente polare aprotico è preferibilmente scelto tra: un diariletere, mono/di/tri-C1-C3-alcossi-benzene, aril-C1-C3-alchilene-ossi-C1-C5-alcano, di-(aril-C1-C3alchilene)-etere
30 aril-C1-C3-alchilene-osso-benzene, C4-C6 cicloalchilchetone, in cui arile è un fenile o un fenile sostituito con uno o più C1-C3 residui alchilici lineari o ramificati.

Più preferibilmente, il solvente è scelto tra: difenilettere, 1,3 dimetossibenzene, benzilmetilettere, benzilbutilettere, di-benzilettere, cicloesanone, benzofenone, più preferibilmente è difenilettere.

5 Il solvente apolare è preferibilmente un idrocarburo lineare C5-C8, più preferibilmente è n-esano.

Lo stadio a) del processo secondo la presente invenzione viene preferibilmente condotto a pressione compresa tra 100 e 1000 mbar, più preferibilmente tra 200 e 500 mbar, più preferibilmente in presenza di gas inerte, ancor più preferibilmente in azoto.

10 Il catalizzatore è scelto tra ottanoato ciclico di stagno, ossido di dibutilstagno, ossido di antimonio, più preferibilmente è ossido di antimonio. La concentrazione del catalizzatore è preferibilmente compresa tra 0,001 e 0,5% peso/peso di manufatto polimerico.

La concentrazione del polimero in solvente nello stadio a) è preferibilmente compresa tra 10 e 800 g/l, più preferibilmente tra 50 g/l e 400 g/l.

15 Quando in particolare i manufatti polimerici di scarto sono fiocchi di bottiglie di PET o di fibre di poliestere, lo stadio a) viene condotto impiegando come solvente difenilettere, a temperatura di reazione preferibilmente compresa tra 100° e 240°C, a pressioni comprese tra 100 e 1000 mbar, preferibilmente in gas inerte, più preferibilmente azoto, e per un tempo compreso tra 1 e 5 ore.

20 Secondo una soluzione particolarmente preferita, quando il materiale polimerico di partenza è costituito da fiocchi di bottiglie di polietilentereftalato colorate il solvente nello stadio a) è difenilettere e lo stadio a) viene condotto a temperature comprese tra 200 e 224°C a pressioni comprese tra 200 e 600 mbar per un tempo compreso tra 2 e 4 ore.

25 Lo **stadio a)** del processo è la depolimerizzazione. Questo trattamento causa una diminuzione del peso molecolare del polimero dovuto alle reazioni di chemolisi e di back-biting (o ciclodepolimerizzazione). Come già noto in letteratura (e verificato sperimentalmente), una normale ciclodepolimerizzazione senza evaporazione di solvente comporta una progressiva diminuzione della produzione di oligomeri ciclici all'aumentare della concentrazione del PET. Questo comportamento è mostrato in **Figura**
30 **4** (grafici di sinistra) ed è conseguenza del fatto che le reazioni di back-biting sono sfavorite all'aumentare della concentrazione di PET. A diluizioni molto elevate, tale depolimerizzazione è praticamente completa, con formazione di oligomeri quasi esclusivamente ciclici.

Se la stessa reazione viene effettuata con contemporanea distillazione (Figura 4, grafici di destra), si ottengono molteplici vantaggi:

- 1) L'eliminazione dei contaminanti volatili originariamente presenti nel polimero di scarto ma anche di eventuali impurezze volatili legate all'utilizzo del polimero durante la sua vita (deterioramento meccanico, assorbimento di contaminanti, aromi, ecc.).
- 2) Eliminando i sottoprodotti delle reazioni sopra citate, come il glicole etilenico e l'acqua, mediante distillazione, è possibile aumentare la conversione ad oligomeri ciclici. Questo avviene perché eliminando i sottoprodotti viene favorita la reazione di end-biting. Ad esempio, lavorando a concentrazione di polimero di 100 g/l (linea gialla), il contenuto in oligomeri ciclici passa dal 20% circa nel caso di sola ciclodepolimerizzazione al 40% circa nel caso di ciclodepolimerizzazione assistita dalla distillazione, DA-CDP.
- 3) Parallelamente, l'eliminazione dei sottoprodotti porta un secondo vantaggio: rimuovendo i sottoprodotti di reazione, vengono favorite le reazioni di policondensazione che aumentano il peso molecolare del polimero non depolimerizzato anche oltre il valore richiesto dal *bottle grade*.

In altre parole, il processo classico di ciclodepolimerizzazione comporta la depolimerizzazione del polimero con la formazione di oligomeri ciclici favorita dalle alte diluizioni. A parità di condizioni operative, l'utilizzo combinato della distillazione produce: (i) un aumento nella resa di oligomeri ciclici, (ii) un aumento del peso molecolare del polimero residuo e (iii) l'eliminazione di inquinanti volatili.

Lo **stadio b)** del processo oggetto della presente invenzione comprende diverse soluzioni per la purificazione del prodotto dello stadio a). La prima possibilità b1) permette la separazione del polimero e degli oligomeri e preferibilmente comprende quattro stadi in serie, di cui l'ultimo è opzionale. La seconda possibile strada b2) comprende un sistema di purificazione diretto con lavaggi multistadio a flusso incrociato (cross-flow). La terza possibile opzione b3) comprende un processo di purificazione diretto con lavaggi multistadio in controcorrente (counter-flow) con preferibilmente un processo di lavaggio ed estrazione operante in continuo. Uno schema esemplificativo, riassuntivo delle diverse opzioni considerate, è presentato in **Figura 5**.

Il possibile **sistema di purificazione b1)** viene chiamato “sistema di separazione e purificazione Caldo-Freddo”. Questo comprende la separazione selettiva di composti ad alto, medio, basso, e bassissimo peso molecolare operando con una precipitazione selettiva e lavaggio delle frazioni raccolte.

5 Il primo (stadio b1.1), comprende uno stadio di eliminazione delle impurezze insolubili, preferibilmente per filtrazione, centrifugazione o decantazione della miscela di reazione proveniente dallo stadio a) alla temperatura di ebollizione del solvente. Queste impurezze insolubili sono diverse, ad esempio: cariche inorganiche (additivi aggiunti per favorire la lavorazione del polimero durante la preparazione del manufatto), metalli (tipicamente
10 catalizzatori aggiunti durante la sintesi del polimero) ed altre plastiche insolubili nel solvente di reazione (residui di polimeri diversi dovuti ad incompleta separazione dei flakes).

Il successivo stadio b1.2) comprende un processo di raffreddamento della miscela di reazione fino alla temperatura alla quale precipita la frazione di polimero ad alto peso
15 molecolare (non depolimerizzato) che viene recuperato per filtrazione; nel caso del PET, questa temperatura è compresa tra 140 e 180°C, preferibilmente tra 140 e 160°C.

Dopo la rimozione del polimero, in un successivo stadio b1.3) comprendente un sistema in cui il permeato viene sottoposto ad ulteriore raffreddamento fino a temperatura circa
20 ambiente. A questa temperatura precipitano gli oligomeri ciclici a basso e medio peso molecolare, che sono ancora recuperati mediante filtrazione.

Infine, il processo dell'invenzione può prevedere uno stadio b1.4) in cui la soluzione filtrata proveniente dallo stadio b1.3) viene addizionata di un solvente idrocarburico, preferibilmente n-esano, per consentire la precipitazione degli oligomeri a più basso peso molecolare.

25 Quando i manufatti di scarto sono fiocchi di polietilentereftalato ed il solvente dello stadio a) è difenilettere, la temperatura di raffreddamento dello stadio b1.2) è compresa tra 140 e 160°C e la temperatura alla quale viene lavato il prodotto proveniente dallo stadio b1.2) è compresa tra 90 e 120°C.

Poiché gli eventuali coloranti restano in soluzione, sia il precipitato, essenzialmente
30 costituito dal polimero non reagito recuperato alla temperatura di ebollizione (*hot*), che gli oligomeri, che precipitano a temperatura ambiente (*cold*), appaiono come polveri bianche. Eventuali tracce di colorazione sono legate a residui di solvente contenente appunto i coloranti originali del polimero di scarto. Se la precipitazione viene invece

effettuata raffreddando direttamente a temperatura ambiente, si ottiene un solido in polvere costituito da PET ed oligomeri ciclici che però trattiene tutte le impurezze non volatili ed i coloranti. Tale prodotto verrà indicato come *raw* prima della rimozione del solvente.

5 Il possibile **sistema di purificazione b2)** viene chiamato “sistema di separazione e purificazione diretto con lavaggio cross-flow”. Questo processo permette di ottenere direttamente una miscela polimerica-oligomerica operando con una purificazione cross-flow. Il primo (stadio b2.1), comprende uno stadio di eliminazione delle impurezze insolubili, preferibilmente per filtrazione, centrifugazione o decantazione della miscela di
10 reazione proveniente dallo stadio a) alla temperatura di ebollizione del solvente. Queste impurezze insolubili sono diverse, ad esempio: cariche inorganiche (additivi aggiunti per favorire la lavorazione del polimero durante la preparazione del manufatto), metalli (tipicamente catalizzatori aggiunti durante la sintesi del polimero) ed altre plastiche insolubili nel solvente di reazione (residui di polimeri diversi dovuti ad incompleta
15 separazione dei flakes).

Il successivo stadio b2.2) comprende un processo di raffreddamento della miscela di reazione fino a temperatura circa ambiente con precipitazione della frazione di polimero ad alto peso molecolare (non depolimerizzato) insieme gli oligomeri ciclici a basso e medio peso molecolare. Dopo cristallizzazione, il materiale solido proveniente dallo
20 stadio b2.2) viene quindi lavato e purificato con un processo multistadio cross-flow. In quest’ultimo stadio viene inizialmente eliminato il solvente ricco di contaminanti per proveniente dallo stadio a) ed il prodotto solido residuo ottenuto viene lavato con solvente puro. I lavaggi in successione possono essere effettuati con lo stesso solvente o/e con un diverso solvente rispetto a quello utilizzato dallo stadio a). Il processo multipli lavaggi
25 può essere effettuato con una temperatura del solvente di lavaggio variabile, per esempio crescente o decrescente lungo il processo di lavaggio. Le temperature tipicamente utilizzate coprono il range tra la temperatura ambiente ed il punto di ebollizione del solvente di lavaggio utilizzato. Questo processo permette una maggiore flessibilità nel processo di purificazione e lavaggio.

30 Il possibile **sistema di purificazione b3)** viene chiamato “sistema di separazione e purificazione diretto con lavaggio controcorrente”. Questo processo permette di ottenere direttamente una miscela polimerica-oligomerica operando con una purificazione controcorrente. Il primo (stadio b3.1), comprende uno stadio di eliminazione delle

impurezze insolubili, preferibilmente per filtrazione, centrifugazione o decantazione della miscela di reazione proveniente dallo stadio a) alla temperatura di ebollizione del solvente. Queste impurezze insolubili sono diverse, ad esempio: cariche inorganiche (additivi aggiunti per favorire la lavorazione del polimero durante la preparazione del manufatto), metalli (tipicamente catalizzatori aggiunti durante la sintesi del polimero) ed altre plastiche insolubili nel solvente di reazione (residui di polimeri diversi dovuti ad incompleta separazione dei flakes).

Il successivo stadio b3.2) comprende un processo di raffreddamento della miscela di reazione fino a temperatura circa ambiente con precipitazione della frazione di polimero ad alto peso molecolare (non depolimerizzato) insieme gli oligomeri ciclici a basso e medio peso molecolare. Dopo cristallizzazione, il materiale solido proveniente dallo stadio b3.2) viene quindi lavato e purificato con un processo multistadio controcorrente. In quest'ultimo stadio viene inizialmente eliminato il solvente ricco di contaminanti per proveniente dallo stadio a) ed il prodotto solido residuo ottenuto viene lavato con solvente puro. Il lavaggio può essere effettuato con lo stesso solvente o/e con un diverso solvente rispetto quello utilizzato dallo stadio a). Il processo di lavaggio ed estrazione dei contaminanti può essere effettuato in continuo con una temperatura del solvente di lavaggio variabile, per esempio crescente o decrescente lungo il processo di lavaggio. Le temperature tipicamente utilizzate coprono il range tra la temperatura ambiente ed il punto di ebollizione del solvente di lavaggio utilizzato. Questo processo permette una maggiore flessibilità nel processo di purificazione e lavaggio e una forte riduzione dei volumi di solvente utilizzato.

La reazione di polimerizzazione o **stadio c)** del processo viene condotta preferibilmente a temperatura compresa tra 220 e 280 °C, con flusso di azoto e senza aggiunta di ulteriore catalizzatore.

Allo scopo di studiare l'effetto del materiale di partenza sull'evoluzione della reazione, sono stati testati quattro diversi materiali di partenza: i due precipitati *hot* e *cold* già descritti, il precipitato *raw* ed uno ottenuto mescolando *hot* e *cold* (*mix*) in proporzioni tali da riprodurre il contenuto di PET e oligomeri ciclici del prodotto *raw*. Quest'ultimo materiale rappresenta quindi l'equivalente del *raw* ma è privo di solvente residuo, coloranti ed altre impurezze.

In Figura 6 sono riportati i dati di peso molecolare medio numerale misurati in funzione della conversione a polimero ottenuti mediante ROP a partire dai vari materiali ora descritti. In tutti i casi, è stato possibile produrre un polimero riciclato in grado di soddisfare le specifiche *bottle grade*. Come prevedibile dai dati di peso molecolare medio in funzione della conversione (Figura 6, grafico in basso a destra), il materiale *hot* ripolimerizza quasi esclusivamente per policondensazione mentre quello *cold* per ROP. Nel caso sia utilizzato come reagente la miscela detta *mix* (*hot* + *cold*) risultano presenti entrambe le reazioni di polimerizzazione. Il materiale detto *raw* presenta un breve periodo iniziale di induzione (Figura 6, grafico conversione-tempo), probabilmente dovuto alla presenza di solvente la cui evaporazione limita la temperatura di reazione nelle prime fasi, seguito comunque da una cinetica veloce. Anche la crescita di peso molecolare è molto rapida ma seguita da un deterioramento pure veloce, certamente dovuto alla presenza di contaminanti residui.

Sulla base di questi risultati è stato deciso che il materiale più promettente è quello precipitato come miscela di PET ed oligomeri ciclici ma purificato (*mix*). Si è quindi verificato che tale materiale fosse ottenibile anche mediante precipitazione diretta ad una temperatura tale da garantire un buon recupero di polimero ed oligomeri mantenendo in soluzione coloranti ed altre impurezze o additivi solubili nel solvente. In questo caso, se gli scarti sono fiocchi di PET o di fibre, la temperatura preferita è compresa tra 25 e 30°C. Infine, per eliminare le impurezze è preferibile sciacquare il precipitato con solvente caldo, preferibilmente a temperature comprese tra 90 e 120°C.

Secondo la presente invenzione, lo stadio c) di ripolimerizzazione può essere condotto impiegando uno qualsiasi dei prodotti dello stadio b) nelle sue possibili varianti:

- polimeri ad alto peso molecolare provenienti dallo stadio b1.2),
- oligomeri a basso/medio peso molecolare provenienti dallo stadio b1.3),
- oligomeri a più basso peso molecolare provenienti dallo stadio b1.4),
- la miscela polimerica-oligomerica proveniente dal processo di purificazione b2),
- la miscela polimerica-oligomerica proveniente dal processo di purificazione b3).

In alternativa, lo stadio c) del processo oggetto dell'invenzione può essere condotto a partire da miscele dei prodotti dettagliati nel precedente elenco.

Infine, nello stadio c) vengono preferibilmente aggiunti coloranti, stabilizzanti ed additivi (performers) allo scopo di consentire l'ottenimento di un polimero finale con le stesse proprietà applicative dei polimeri vergini.

5 L'equivalenza chimico-fisica tra il poliestere ottenuto con il processo secondo la presente invenzione senza alcun additivo e il polimero vergine è confermata dall'eguaglianza dei valori di permeabilità dei due materiali.

Il richiedente ha inoltre trovato che con il processo dell'invenzione è possibile rimuovere anche i contaminanti alimentari associati al normale uso del polimero, ad esempio per bottiglie di PET. Ciò viene conseguito nel processo in cui si opera la precipitazione del polimero seguita dal lavaggio del precipitato con un solvente ad esempio con difenilettere. Per verificare ciò è stata seguita la Normativa (Regolamento (CE) n. 282/2008), che prevede il *challenge test*, ovvero l'introduzione di quantitativi noti di composti inquinanti (surrogati) ed il tracciamento della successiva rimozione fino a valori di concentrazione residua che non rappresentino un rischio per la salute umana.

15 Per il test è stato scelto di studiare due casi: uno a basse ed uno ad alte concentrazioni di contaminanti. Per simulare l'assorbimento di aromi alimentari nel PET, i fiocchi sono stati lasciati a macero in una soluzione al 2.5% di limonene e mentolo a 50°C per 12-72h. Gli stabilizzanti sono stati invece inseriti in un caso allo 0.15% e nell'altro caso allo 0.5% direttamente nell'ambiente di reazione. I risultati delle analisi sul distillato hanno permesso di verificare come, dopo 5 ore di reazione, non solo siano stati eliminati l'EG e l'acqua ma anche l'additivo meno volatile, il mentolo (temperatura di ebollizione di 209°C), la cui rimozione è stata stimata pari all'81% nel caso a bassa contaminazione.

Dato il sovrapporsi dei picchi caratteristici degli aromi e degli stabilizzanti, l'efficienza di rimozione è stata quantificata definendo i seguenti tre parametri: il rapporto PET/impurezze, la purezza del PET e il rapporto solvente residuo/PET (in queste prove è stato utilizzato difenilettere come solvente).

25 Operando un semplice risciacquo con solvente puro, preferibilmente a temperatura compresa tra 90 e 120°C, è possibile sostituire il solvente "sporco" che permane nel polimero filtrato con solvente "pulito", ovvero esente dalle impurezze (aromi e stabilizzanti del polimero). In questo modo è stata stimata una rimozione complessiva delle impurezze rispettivamente pari all'84 e al 97 % nei due casi. Inoltre, la rimozione totale di mentolo nei due step del processo a) (DA-CDP) e b) (filtrazione) raggiunge valori dal 95 al 99,5%.

Infine, le impurezze costituite dal solvente residuo sono eliminate durante la polimerizzazione o stadio c). Si è visto infatti come, dopo 10 minuti di reazione sotto flusso di azoto, il 99,99% del solvente è stato rimosso e dopo altri 20 minuti sottovuoto le tracce di solvente residuo hanno raggiunto valori inferiori alla soglia di sensibilità dell’NMR 300 Mhz utilizzato per la caratterizzazione. Di conseguenza, si può affermare che la concentrazione finale di solvente sia inferiore alla sensibilità della tecnica, stimata pari a 10 ppm.

In particolare, se nella fase b) dopo la precipitazione a caldo dei sottoprodotti si opera una diretta filtrazione a freddo ed un successivo lavaggio con solvente puro, nello stadio c) di polimerizzazione si ottiene anche una rimozione dei composti semi-volatili fino al 99,5%, fino al 97% per composti pesanti e maggiore del 99,9% per il solvente.

Si riportano di seguito a scopo illustrativo, ma non limitativo del processo secondo la presente invenzione alcuni esempi del processo dell’invenzione.

15 *I) Materiali impiegati per le reazioni descritte negli esempi e per le relative analisi:*

Bottiglia Swiss Alpina, Bottiglia CocaCola®, Bottiglia Sprite®, Bottiglia Fanta®, Bottiglia Valser®, Bottiglia Rivella Fresh®, 2-Isopropyl-5-methylcyclohexanol (Menthol, Merck, 98%), p-Mentha-1,8-diene (Limonene, Merck, 98%), Irganox® B 561 FF (BASF), Irgafos® 126 (BASF), Dibutil stno ossido (Bu₂SnO, Merck, 98%), glicole etilenico anidro (EG, Sigma Aldrich, 99.8%), Difenil etere (DPhE, Aldrich, Reagent Plus®, 99%), acido trifluoroacetico (TFA, Fluorochem, 99%) e potassio trifluoroacetato (K-TFAC, Aldrich, 98%), diclorometano (DCM, Fisher, 99.99%), esafluoroisopropanolo (HFIP, Fluorochem, 99.9%). Cloroformio-d (*CDCl*₃, Armar Chemicals, 99.8%) e acido trifluoroacetico -d (TFA-d, Cambridge Isotope Laboratories, 99.5%) sono stati miscelati in rapporto 3:1. Iniziatori e stagno ossido dibutile sono stati conservati in un glove box in atmosfera di azoto. Per comparare il PET riciclato (r-PET) ottenuto con il processo dell’invenzione con il PET *bottle grade*, i campioni di quest’ultimo sono stati prelevati da bottiglie in PET.

Per stimare l’accuratezza dei metodi analitici del peso molecolare, gli standard del PET e PMMA sono stati ottenuti da PSS (Polymer Standards Service, Germania).

30 *II) Analitica*

Gli spettri ¹H NMR (300 MHz) sono stati registrati su spettrometri Bruker Avance III. Gli spettri NMR sono stati comparati con quelli del solvente residuo. I valori di

conversione e di peso molecolare medio numerico e ponderale, M_n e M_w , dei campioni di PET sono stati determinati mediante size exclusion chromatography (SEC). E' stato utilizzato a tale scopo una unità Agilent 1100 GPC/SEC provvista di una colonna lineare PFG M (PSS) connessa ad un rilevatore Agilent 1100 VWD/UV operante a 313 nm, un
5 laser multi-angolare DAWN HELEOS II seguito da un rilevatore a indice di rifrazione Optilab TrEX RI (entrambi Wyatt Technology Europe). I campioni sono stati eluiti in HFIP addizionato di 0,03 M K-TFAc a $1\text{ mL}/\text{min}$ a temperatura ambiente. La conversione è stata misurata con il software PSS WinGPC Unichrom, come la frazione di PET rispetto all'area totale del segnale UV. I pesi molecolari assoluti sono stati misurati con software
10 ASTRA di Wyatt (dn/dc (PET) = $0,249\text{ mL}/\text{g}$). Le misure NMR sono state effettuate impiegando campioni di PET con concentrazione di $0,4\text{ mg}/\text{mL}$ disciolto in TFA-d puro oppure in rapporto volumetrico 1:3 TFA-d/ $CDCl_3$.

ESEMPIO 1. Parziale (ciclo)-depolimerizzazione di bottiglie di PET assistita da 15 distillazione

È stato utilizzato un pallone a quattro colli, scaldato mediante mantello termoriscaldante munito di agitazione magnetica o in alternativa munito di agitazione meccanica attraverso uno dei colli. Il primo collo è stato impiegato per misurare la temperatura di reazione. Il secondo collo laterale è stato impiegato nel corso della reazione per prelevare i campioni
20 della reazione per mezzo di una spatola. Questi campioni venivano quindi essiccati in un forno a 120°C . Nel collo centrale è stata installata una colonna di Vigreux con in testa un condensatore al quale è stato collegato un pallone per raccogliere i vapori. Quest'ultimo è stato previamente essiccato in forno ed è stato utilizzato per misurare la velocità di raccolta del condensato, ovvero la velocità di distillazione. La composizione del distillato
25 raccolto è stata misurata mediante NMR.

Sono state preparate soluzioni di difenilietere a diversa concentrazione di fiocchi di PET (1, 5, 10 e 20 g di PET in 100 mL di DPhE, corrispondenti rispettivamente a 10, 50, 100 e 200 g/l). I fiocchi di PET sono stati precedentemente ottenuti dalle relative bottiglie, tagliandole in scaglie quadrate di dimensioni di circa 1 cm essiccate per 30 minuti in stufa
30 a 130°C sottovuoto.

Si è proceduto ad aumentare la temperatura di reazione fino alla temperatura di ebollizione del solvente e, dopo completa dissoluzione del PET, è stato aggiunto il catalizzatore a concentrazioni di 0,01-0,1 %. La reazione è stata lasciata procedere alla

temperatura di ebollizione sotto agitazione magnetica a 600 rpm per 6 ore ed a pressione di 300-500 mbar. Tale tempo di reazione è in eccesso rispetto a quello necessario ed è stato considerato per effettuare una più completa analisi cinetica.

5 Durante la reazione, la pressione veniva regolata mediante pompa da vuoto. Sia la temperatura di reazione che quella all'interno della colonna di Vigreux venivano misurate con due termocoppie del tipo K.

A fine reazione, i prodotti di reazione sono stato recuperati secondo le modalità operative riportate nell'Esempio 3.

10 Le frazioni molari di ciascun componente sia nella miscela di reazione che nel distillato sono state misurate mediante $^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3 e $\text{CDCl}_3/\text{TFA-d}$ 3:1, rispettivamente).

ESEMPIO 1-A. Ciclopolimerizzazione convenzionale di fiocchi di bottiglie di PET

15 Come reattore è stato utilizzato un pallone a tre colli da 250 ml, riscaldato mediante bagno d'olio posizionato su piastra magnetica riscaldante. Il primo collo laterale è stato impiegato per misurare la temperatura per mezzo di una termocoppia. Il secondo collo laterale è stato impiegato nel corso della reazione per prelevare i campioni della reazione per mezzo di una spatola. Questi campioni venivano quindi essiccati in un forno a 120°C . Un ricadere è stato installato sul collo centrale per condensare i vapori.

20 Sono state preparate soluzioni di difenilietere a diversa concentrazione di fiocchi di PET (1, 5, 10 e 20 g di PET in 100 mL di DPhE, corrispondenti rispettivamente a 10, 50, 100 e 200 g/l). I fiocchi di PET sono stati precedentemente ottenuti dalle relative bottiglie, tagliandole in scaglie quadrate di dimensioni di circa 1 cm essiccate per 30 minuti in stufa a 130°C sottovuoto. Durante la reazione, la temperatura veniva aumentata fino all'ebollizione e, dopo la completa dissoluzione del PET, si aggiungeva il catalizzatore a

25 concentrazioni di 0,01-0,1 %. La reazione veniva mantenuta sotto agitazione a 600 rpm per 6 ore alla temperatura di ebollizione. Quindi la reazione è stata spenta per raffreddamento e la soluzione finale veniva filtrata. Le composizioni del distillato come quelle della miscela di reazione sono state misurate mediante $^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3 e $\text{CDCl}_3/\text{TFA-d}$ 3:1, rispettivamente), come descritto nell'Esempio 1.

30 I risultati ottenuti con questo esempio sono riportati e comparati con quelli ottenuti con il processo dell'invenzione riportati in Figura 5. I vantaggi che emergono dall'analisi di questi grafici sono già stati discussi in precedenza (pagine 10-11, righe 25-33 e 1-12).

ESEMPIO 2. Eliminazione di contaminanti mediante parziale (ciclo)-depolimerizzazione di bottiglie di PET assistita da distillazione

Un pallone a 3 colli da 250 mL, scaldato con mantello elettrico dotato di agitazione magnetica è stato usato come reattore. Il primo collo laterale è stato usato per misurare la
5 temperatura della reazione. Campioni della miscela di reazione sono stati prelevati dal secondo collo laterale durante il corso della reazione per mezzo di spatole previamente essiccate in forno a 120°C. Una colonna Vigreux è stata installata sul collo centrale. In cima a detta colonna è stato disposto un condensatore per condensare i vapori e raccogliere il condensato in un palloncino, previamente essiccato in stufa a 120°C.
10 Pesando nel tempo le quantità raccolte si è misurata la velocità di distillazione, mentre la composizione del distillato è stata valutata mediante NMR.

Sono state preparate soluzioni di difenilettere a diversa concentrazione di fiocchi di PET. I fiocchi di PET sono stati precedentemente ottenuti dalle relative bottiglie, tagliandole in scaglie quadrate di dimensioni di circa 1 cm essiccate per 30 minuti in stufa a 130°C
15 sottovuoto e poi lasciate macerare a 50°C sotto agitazione in una soluzione al 2.5%*m/m* di Mentolo ed al 2.5%*m/m* di Limonene in acqua per 24-72 h. L'aggiunta di Irganox® B 561 FF and Irgafos® 126 a concentrazione di 0.15-0.5% è stata fatta direttamente nel reattore simultaneamente all'aggiunta delle scaglie. La temperatura veniva aumentata fino a raggiungere l'ebollizione e, dopo la completa dissoluzione del PET, si aggiungeva
20 il catalizzatore a concentrazioni di 0.1-0.05 %. La miscela di reazione veniva mantenuta agitata con agitatore magnetico a 600 rpm per 6 ore a 300-500 mbar ed alla temperatura di ebollizione. La pressione veniva controllata mediante pompa da vuoto.

Quindi si procedeva allo spegnimento della reazione. I prodotti di reazione venivano recuperati secondo le modalità operative descritte negli Esempi 3 e 4. La temperatura
25 nella colonna Vigreux e quella di reazione sono state misurate con due termocoppie di tipo K. Le composizioni del distillato e quelle della miscela di reazione sono state misurate mediante 1H-NMR, in *CDCl3* ed in *CDCl3/TFA-d 3:1*, rispettivamente.

ESEMPIO 3. Metodo di separazione per precipitazione termica selettiva (stadio b1))

30 Dopo la ciclodepolimerizzazione assistita (DA-CDP), la miscela di reazione degli Esempi 1 e 1A viene filtrata alla temperatura di ebollizione del solvente per eliminare i prodotti insolubili quali cariche inorganiche, metalli ed eventuali residui di polimeri diversi insolubili nel solvente di reazione. Quindi la soluzione viene raffreddata a 150-160°C. A

queste temperature precipitano i componenti ad alto peso molecolare, che vengono poi separati mediante filtrazione mediante filtro Büchner. Quindi la soluzione filtrata viene ulteriormente raffreddata a temperature comprese tra 25 e 30°C. A questa temperatura precipitano gli oligomeri a basso/medio peso molecolare, che vengono recuperati
5 mediante filtrazione mediante filtro Büchner. La soluzione filtrata viene trattata con n-esano per far precipitare gli oligomeri a bassissimo peso molecolare, che vengono infine separati mediante filtrazione.

ESEMPIO 4. Metodo di separazione per precipitazione diretta a freddo (stadi b2) e b3))

10 Dopo la ciclodepolimerizzazione assistita (DA-CDP) la miscela di reazione degli Esempi 1 e 1A viene filtrata alla temperatura di ebollizione del solvente per eliminare i prodotti insolubili quali cariche inorganiche, metalli ed eventuali residui di polimeri diversi insolubili nel solvente di reazione.

Quindi la soluzione viene raffreddata a temperatura compresa tra 25 e 30°C. A questa
15 temperatura precipitano sia i polimeri ad alto peso molecolare che gli oligomeri a basso/medio peso molecolare. I precipitati sono separati mediante filtrazione con filtro Büchner. Il retentato raccolto sul filtro viene trattato con DPhE per lavare il solido, preferibilmente a temperature comprese tra 20 e 120°C, ed eliminare i contaminanti residui con un sistema di multipli lavaggi (come nella variante b2) dello stadio b) descritta
20 in precedenza) oppure in controcorrente (come nella variante b3) dello stadio b) descritta in precedenza).

La valutazione del contenuto dei contaminanti è stata effettuata mediante analisi NMR impiegando *CDCl₃*/TFA-d in rapporto volumetrico 3:1 come solvente.

25 ESEMPIO 5. Polimerizzazione e caratterizzazione del prodotto

500 mg di miscela di reazione ottenuta come descritto negli Esempi 4 e 5 sono stati caricati in un reattore a tubo Schlenk da 5 ml, e 1500 mg della stessa miscela sono stati caricati in un reattore a tubo Schlenk da 10 ml. Entrambi i reattori sono stati collocati in un blocco riscaldatore ed essiccati sottovuoto per circa 30 minuti. Si rimuovono i reattori
30 dal blocco riscaldatore ed il vuoto viene sostituito da azoto.

Si imposta la temperatura desiderata (240-280°C) nel blocco riscaldatore e i reattori vengono rimessi nel blocco riscaldatore.

Si prelevano campioni durante il corso della reazione per mezzo di spatole previamente essiccate in stufa a 120°C. Dopo il tempo desiderato (da 10 a 60 min), la reazione viene spenta per immersione del tubo Schlenk in acqua con ghiaccio.

5 Il polimero prodotto (nel seguito indicato come r-PET per differenziarlo dal polimero vergine) viene sciolto in HFIP puro e successivamente fatto precipitare per aggiunta di THF. Il prodotto viene quindi raccolto mediante filtrazione o centrifugazione.

Un'altra metodologia prevede la dissoluzione del prodotto di reazione in HFIP puro seguita da evaporazione notturna del solvente sotto cappa aspirata. Il solido viene essiccato sotto vuoto a 80°C, dando luogo ad prodotto bianco. Il solido viene analizzato
10 all'NMR, (¹H NMR(300 MHz, 25°C, TFAAd) (ppm) = 7,45 (s, 2H, -CH-Ar-), 4,88 (s, 4H, -CH₂-CH₂-O-).

Permeabilità ai gas

La permeabilità ai gas di rPET è stata valutata a 25°C e 50% di umidità relativa mediante un dispositivo MOCON Ox-Tran che utilizza film polimerici di spessore tra 12 e 90 µm
15 di spessore, con area superficiale tra 5 e 50 cm² ed una portata di gas di 10cm³/min. La calibrazione del dispositivo è stata realizzata con un PET standard fornito dalla società produttrice.

La preparazione del film per l'analisi della permeabilità è stata realizzata colando una soluzione di circa 150mg/mL di rPET in HFIP su una piastra di vetro scaldata a 60°C
20 all'interno di una stufa ventilata per far evaporare il solvente. Dopo questa fase, la permeabilità del film è stata misurata, effettuando anche misure di spessore sia prima che dopo la misura di permeabilità per verificare l'integrità del film stesso.

I risultati dimostrano che rPET presenta una permeabilità del tutto simile a quella del PET non riciclato, come sottolineato a pagina 16 righe 11-13 della presente descrizione.

25 Test Meccanici

Crio macinatura

r-PET è stato essiccato per un giorno in stufa a 130°C sottovuoto. Il polimero secco è stato polverizzato in un dispositivo Freeze/Mill 6770 in azoto liquido per 3 cicli di 5 minuti a 15 Hz.

30 *Stampaggio a compressione (Compression moulding)*

La fase di stampaggio a compressione è stata realizzata utilizzando una pressa a caldo commerciale (Rondol Technology Ltd, Stoke-on-trent, UK). La polvere di r-PET crio-macinata come sopra descritto è stata disposta in uno stampo di forma quadrata cui è stata

applicata una forza di circa 3 kN per 3 min per mezzo della suddetta pressa a caldo alla temperatura di 260°C, sufficiente alla fusione della polvere. Il raffreddamento viene poi ottenuto mettendo lo stampo sotto una pressa a freddo dotata di un sistema di raffreddamento ad acqua operante a 8°C. Si ottengono quindi film di rPET di uno spessore da 0,06 a 0,08±0,001 mm adatti per i test di permeabilità.

Comportamento sotto sforzo

Campioni a forma di manubrio (o osso di cane) larghi 1,25 mm e lunghi 5 mm sono stati tagliati mediante stampaggio a compressione (ISO 527-2, tipo 5B). Diagrammi uniassiali di sforzo/deformazione sono stati costruiti a partire da misurazione di sforzo di 0.5 sec⁻¹. I valori calcolati delle proprietà meccaniche, come il modulo di Young, la tensione di snervamento e la resistenza a frattura, sono la media di almeno cinque misurazioni. Tutti i test meccanici sono stati effettuati a temperatura ambiente (25 °C). Lo sforzo in tutti i diagrammi è inteso come lo sforzo nominale. Tutti i test sono stati effettuati sia parallelamente che perpendicolarmente rispetto alle fibre visibili. Queste prove dimostrano che il polimero ottenuto con il processo dell'invenzione è fragile, pertanto nello stadio c) è preferibile aggiungere stabilizzanti e performers di tipo convenzionale per consentire l'ottenimento di un polimero con proprietà quali l'allungamento a rottura paragonabili a quelle di polimeri dello stesso tipo preparati ex novo.

20

ESEMPIO 6. Recupero e riciclo di PET da bottiglie multicolore

Il set sperimentale per condurre la DA-CDP prevede manto termo-riscaldante, pallone da 250ml, colonna di vigreux, condensatore di Liebig, pallone di raccolta dei distillati, pompa da vuoto e sistema di agitazione (meccanica o magnetica). Nel suddetto pallone da 250 ml si caricano 100 ml di DPhE e 10-40 g di bottiglie preventivamente triturate. Viene impostata la pressione intorno ai 400mbar così da garantire una temperatura di evaporazione del solvente di circa 218°C. Si accende il manto termoriscaldante e si scalda fino al punto di ebollizione. A questo punto, tutto il polimero è completamente disciolto salvo eventuali corpi estranei grossolani ed insolubili, che possono essere facilmente rimossi. Viene quindi aggiunto lo 0,05% di catalizzatore (ossido di antimonio) e si aspetta dalle 2 alle 4 h di reazione, mantenendo una rimozione di vapore mediante distillazione di circa 3 g/h. Durante questa fase vengono distillati insieme al solvente anche i sottoprodotti delle reazioni in gioco sopra

descritte ed i contaminanti volatili provenienti dalla decomposizione e dall'assorbimento del polimero durante la sua normale vita ed utilizzo.

ESEMPIO 7. Recupero e riciclo poliestere da fibre in poliestere

5 Il set sperimentale per condurre la DA-CDP prevede manto termo-riscaldante, pallone da 250ml, colonna di Vigreux, condensatore di Liebig, pallone di raccolta dei distillati, pompa da vuoto, e sistema di agitazione (meccanica o magnetica). Nel suddetto pallone da 250 ml si caricano 100 ml di una soluzione in DPhE di fibre preventivamente triturate e con un contenuto di poliestere stimato di 10-40 g. Viene impostata la pressione intorno
10 ai 400mbar così da garantire una temperatura di evaporazione del solvente di circa 218°C. Si accende il manto termoriscaldante e si scalda fino al punto di ebollizione. A questo punto, tutto il polimero è completamente disciolto salvo eventuali corpi estranei grossolani ed insolubili, che possono essere facilmente rimossi. È in questa fase che viene quindi rimossa la fibra di cotone, elastane, ecc. Viene quindi aggiunto lo 0,05% di
15 catalizzatore (ad esempio, ossido di antimonio) e si aspetta dalle 2 alle 4 h di reazione mantenendo una portata di distillazione di circa 3g/h. Durante questa fase vengono distillati insieme al solvente anche i sottoprodotti delle reazioni in gioco sopra descritte ed i contaminanti volatili provenienti dalla decomposizione e dall'assorbimento del polimero durante la sua normale vita ed utilizzo.

20

ESEMPIO 8. Filtrazione caldo-freddo

Dopo che la miscela ha reagito per il tempo indicato negli Esempi 7 e 8, si trasferisce la miscela di reazione in un becher previa filtrazione alla temperatura di ebollizione per rimuovere eventuali corpi estranei. La soluzione viene quindi raffreddata fino a circa
25 140°C, temperatura a cui avviene la più massiccia precipitazione del polimero che viene quindi separato. La soluzione rimanente viene quindi ulteriormente raffreddata a temperatura ambiente, in modo che precipitino vari oligomeri a più basso peso molecolare. Segue quindi un lavaggio dei composti solidi ottenuti con 50 ml di solvente puro. I solidi provenienti dalla precipitazione a caldo e a freddo vengono quindi riuniti
30 per ottenere la miscela polimero-oligomeri ciclici pronta per essere ripolimerizzata.

ESEMPIO 9. Filtrazione diretta a freddo

Dopo che la miscela ha reagito per il tempo indicato negli Esempi 7 e 8, si trasferisce il polimero in un becher previa filtrazione a caldo per rimuovere eventuali corpi estranei. La soluzione viene quindi raffreddata a temperatura ambiente fino a completa precipitazione sia del polimero ad alto peso molecolare che degli oligomeri. Segue quindi un lavaggio dei composti solidi ottenuti con 100 ml di solvente puro preventivamente pre-riscaldato intorno ai 100°C per massimizzare l'efficacia nella rimozione dei coloranti. I solidi così sbiancati, privi dei coloranti e dei contaminanti pesanti solubili nel solvente, costituiscono la miscela polimero-oligomeri ciclici pronta per essere ripolimerizzata.

10 ESEMPIO 10. Ripolimerizzazione

In un reattore a tubo Schlenk o in un pallone viene caricata la miscela polimero-oligomeri ciclici sotto agitazione meccanica. Operando sottovuoto per rimuovere eventuale solvente residuo, il sistema viene portato ad una temperatura tra 240 e 280°C, temperatura a cui avviene la reazione di ripolimerizzazione. Durante questo stadio di processo, avvengono contemporaneamente sia le reazioni di policondensazione che di polimerizzazione per apertura di anello (ROP). In 10 minuti viene raggiunto il bottle grade ed in 20-30 minuti il massimo di crescita del peso molecolare del polimero.

Data l'elevata temperatura, dopo tale tempo iniziano i normali fenomeni di decomposizione termica del polimero. Per attenuare tali fenomeni è sufficiente aggiungere dei convenzionali anti-ossidanti commerciali. Tale aggiunta può non essere necessaria se la reazione viene fermata a tempi bassi ma comunque sufficienti a produrre un polimero pronto a soddisfare le esigenze di mercato.

Data l'elevata velocità di reazione, è possibile prevedere di effettuare la ripolimerizzazione alimentando la miscela polimero-oligomeri ciclici direttamente ad un estrusore commerciale operante a temperature di 260°C e con tempi di residenza di 10-15 minuti.

RIVENDICAZIONI

1. Processo di preparazione di poliesteri e poliammidi a partire dai corrispondenti manufatti polimerici di scarto, comprendente i seguenti stadi:
 - a) depolimerizzazione parziale del poliestere o poliammide ed ottenimento di una
5 soluzione di polimero ed oligomeri,
 - b) recupero e purificazione dei prodotti provenienti dallo stadio a) in forma di miscela solida,
 - c) polimerizzazione della miscela solida proveniente dallo stadio b),
in cui nello stadio a) la depolimerizzazione è solo parziale e dà luogo ad una miscela di
10 oligomeri soprattutto ciclici in cui detto stadio a) viene condotto in un solvente aprotico polare alla temperatura di ebollizione del solvente, compresa tra 180° e 300°C ed in presenza di un catalizzatore, distillando contemporaneamente il solvente di reazione.

2. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui i manufatti polimerici di scarto sono,
15 materiali in poliestere e poliammidi, più preferibilmente fiocchi di bottiglie di polietilentereftalato incolore e colorate, fibre poliammidiche e poliestere, vaschette e laminati in poliestere, manufatti in polietilenefuranoato.

3. Processo secondo la rivendicazione 1 o 2 in cui il solvente scelto tra un diariletere,
20 mono/di/tri-C1-C3-alcossi-benzene, aril-C1-C3-alchilenossi-C1-C5-alcano, di-(aril-C1-C3-alchilen)-etere, aril-C1-C3-alchilen-osso-benzene, C4-C6 cicloalchil-chetone, in cui arile è un fenile o un fenile sostituito con uno o più C1-C3 residui alchilici lineari o ramificati

- 25 4. Processo secondo la rivendicazione 3 in cui detto solvente polare aprotico è scelto tra: difeniletere, 1,3 dimetossibenzene, benzilmetiletere, benzilbutiletere, di-benziletere, cicloesanone, benzofenone, più preferibilmente è difeniletere.

- 30 5. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-4, in cui lo stadio a) viene condotto impiegando come solvente difeniletere, a temperatura di reazione preferibilmente compresa tra 100° e 240°C, a pressioni comprese tra 1 e 1000 mbar, preferibilmente in gas inerte, più preferibilmente azoto, e per un tempo compreso tra 30 min e 5 ore.

- 5 6. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-5, in cui detto catalizzatore è scelto tra organometallici e/o ossidometallici, più preferibilmente ossanoato ciclico di stagno, ossido di dibutilistagno, ossido di antimonio, più preferibilmente è ossido di antimonio.
- 10 7. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-6 in cui, il solvente nello stadio a) è difenilettere e lo stadio a) viene condotto a temperature comprese tra 208 e 224°C, a pressioni comprese tra 300 e 500 mbar, per un tempo compreso tra 2 e 4 ore.
- 15 8. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-7, in cui lo stadio b) comprende uno stadio b1.1) o b2.1) o b3.1) di eliminazione delle impurezze insolubili, preferibilmente per filtrazione, centrifugazione, pressatura o decantazione della miscela di reazione proveniente dallo stadio a) alla temperatura di ebollizione del solvente.
- 20 9. Processo secondo la rivendicazione 8, in cui la miscela di reazione proveniente dallo stadio b1.1) viene sottoposta ad un trattamento comprendente i seguenti stadi:
b1.2) in cui detta miscela di reazione viene sottoposta a raffreddamento della miscela di reazione fino alla temperatura alla quale precipita il polimero non reagito, che viene recuperato per filtrazione; nel caso del PET, questa temperatura è compresa tra 140 e 180°C, preferibilmente tra 140 e 160°C;
b1.3) dopo la rimozione del polimero, il permeato viene sottoposto ad ulteriore raffreddamento fino a temperatura ambiente, temperatura a cui precipitano gli oligomeri ciclici a basso e medio peso molecolare che sono recuperati mediante filtrazione,
25 centrifugazione, pressatura o decantazione;
ed eventualmente:
b1.4) in cui la soluzione filtrata proveniente dallo stadio b1.3) viene addizionata di un solvente idrocarburico, preferibilmente n-esano, per consentire la precipitazione degli oligomeri a più basso peso molecolare.
- 30 10. Processo secondo la rivendicazione 8, in cui, quando i manufatti di scarto sono fiocchi di polietilentereftalato ed il solvente dello stadio a) è difenilettere, la temperatura di

raffreddamento dello stadio b1.2) è compresa tra 140 e 160°C e la temperatura alla quale viene lavato il prodotto nello stadio b1.3) è compresa tra 90 e 120°C.

5 11. Processo secondo la rivendicazione 8, in cui la miscela di reazione proveniente dallo stadio b2.1) viene sottoposta ad uno stadio b2.2) di raffreddamento ad una temperatura compresa tra 20 e 40°C, preferibilmente tra 25 e 30°C, alla quale precipitano sia il polimero non reagito che gli oligomeri, che vengono separati dal solvente mediante filtrazione e successivamente lavati con solvente puro, preferibilmente a temperature comprese tra 90 e 120° C, per eliminare la colorazione dei polimeri ed ulteriori impurezze.

10

12. Processo secondo la rivendicazione 8, in cui il filtrato proveniente dallo stadio b3.1) viene sottoposto nello stadio b3.2) ad un raffreddamento a temperatura compresa tra 20 e 40°C, preferibilmente compresa tra 25 e 30°C; il precipitato così ottenuto viene lavato in controcorrente nello stadio b3.3) con solvente chetonico (preferibilmente acetone) a 15 temperature compresa tra 20°C e la temperatura di ebollizione del solvente del solvente, per rimuovere sia i coloranti che i contaminanti.

13. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 8-12, in cui impiegando uno dei seguenti prodotti o una loro miscela:

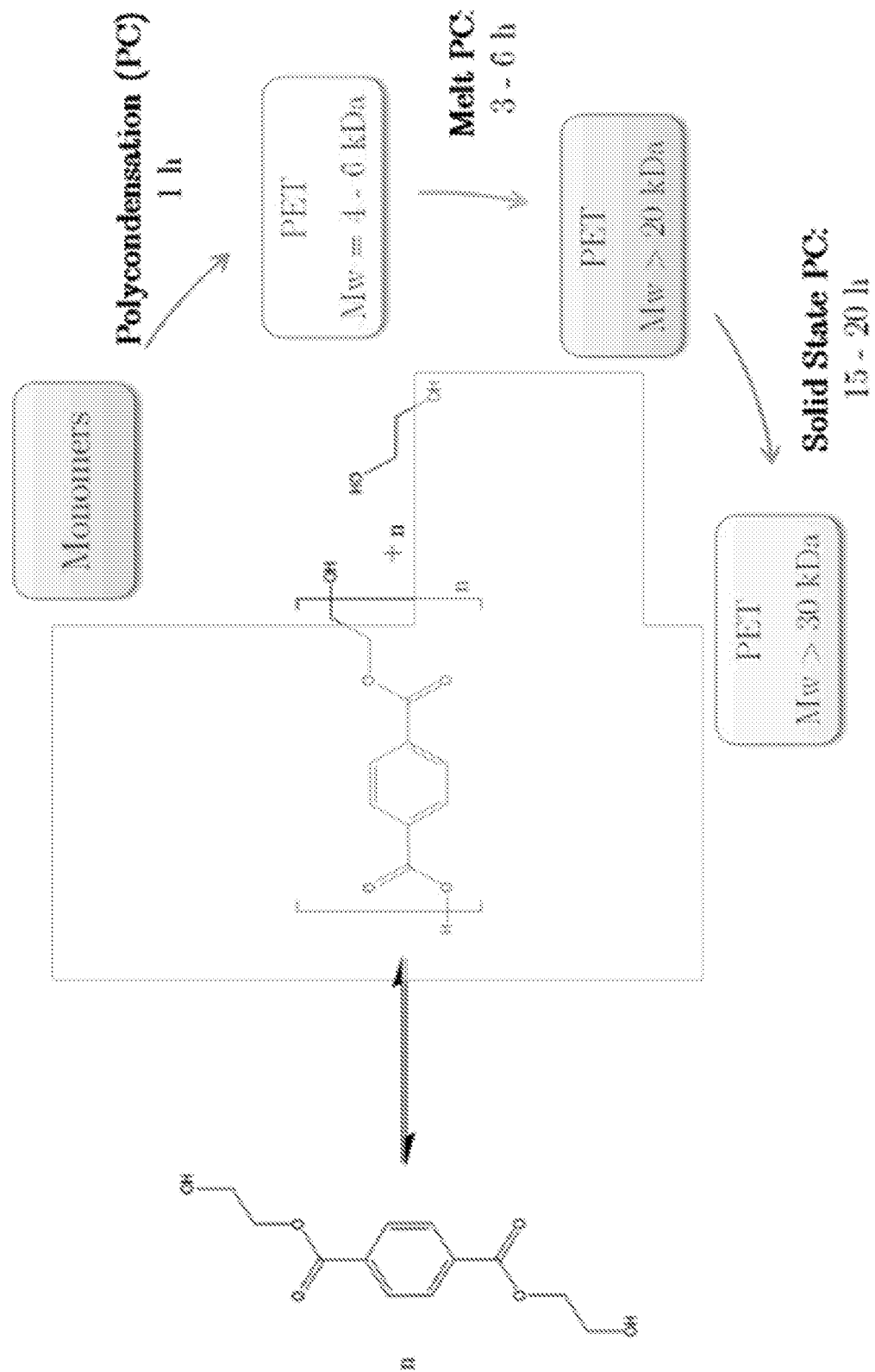
20 • polimeri ad alto peso molecolare provenienti dallo stadio b1.2),
• oligomeri a basso/medio peso molecolare provenienti dallo stadio b1.3),
• oligomeri a più basso peso molecolare provenienti dallo stadio b1.4),
• la miscela polimerica-oligomerica proveniente dal processo di purificazione b2),
• la miscela polimerica-oligomerica proveniente dal processo di purificazione b3),
25 si effettua una polimerizzazione in massa (stadio c)) a temperature comprese tra 240 e 280°C, per un tempo compreso tra 10 e 30 minuti.

14. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 8-12, in cui impiegando uno o più dei prodotti dell'elenco secondo la rivendicazione 13 in miscela con PET vergine si 30 effettua una polimerizzazione in massa (stadio c)) a temperature comprese tra 240 e 280°C, per un tempo compreso tra 10 e 30 minuti.

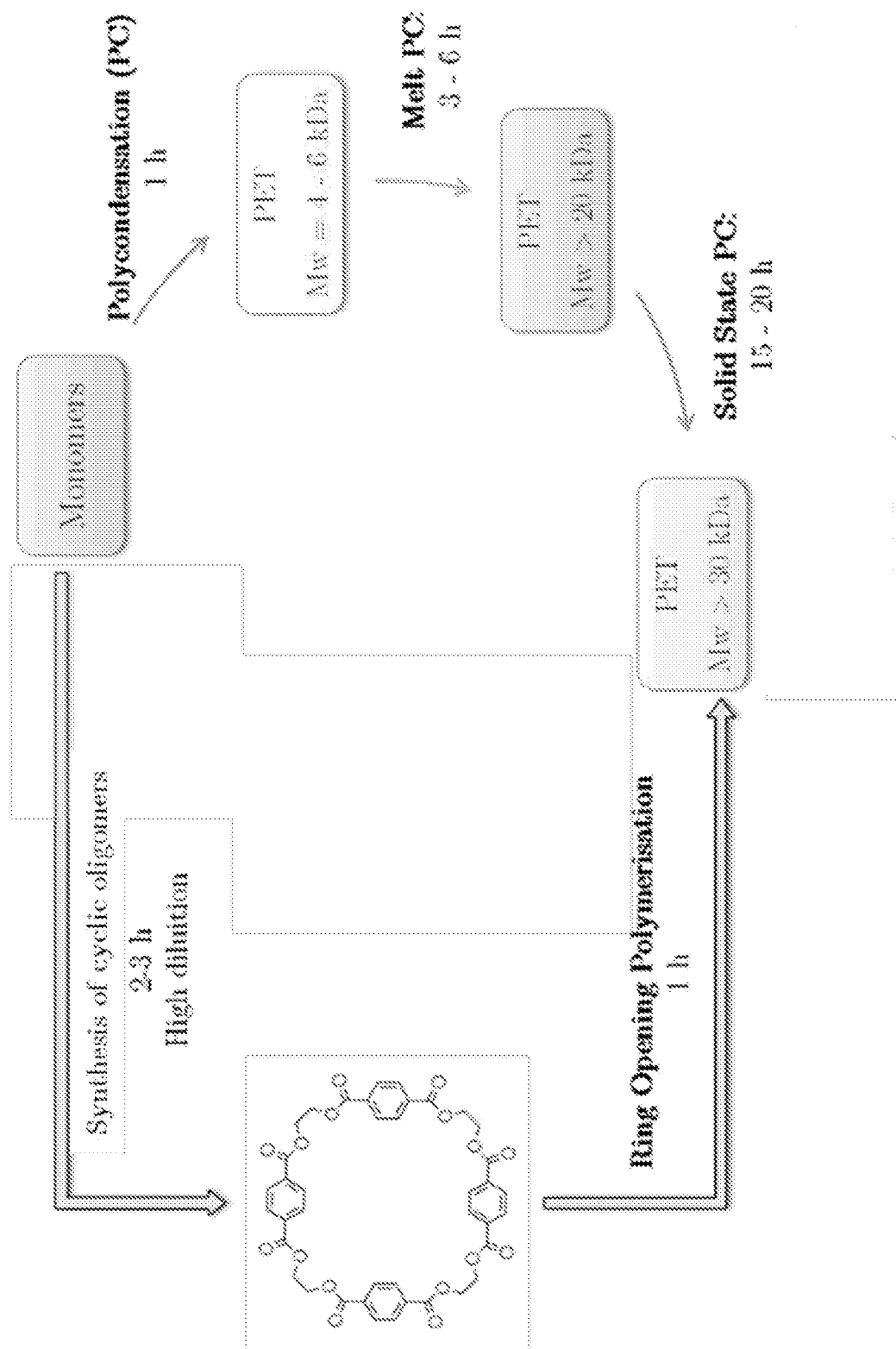
15. Processo secondo la rivendicazione 14 in cui la polimerizzazione viene condotta in un estrusore per un tempo compreso tra 10 e 15 minuti a 240-280°C.

16. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 14 e 15, in cui nello stadio c)
5 vengono aggiunti gli stabilizzanti, coloranti e performers abitualmente impiegati in questo tipo di polimerizzazione.

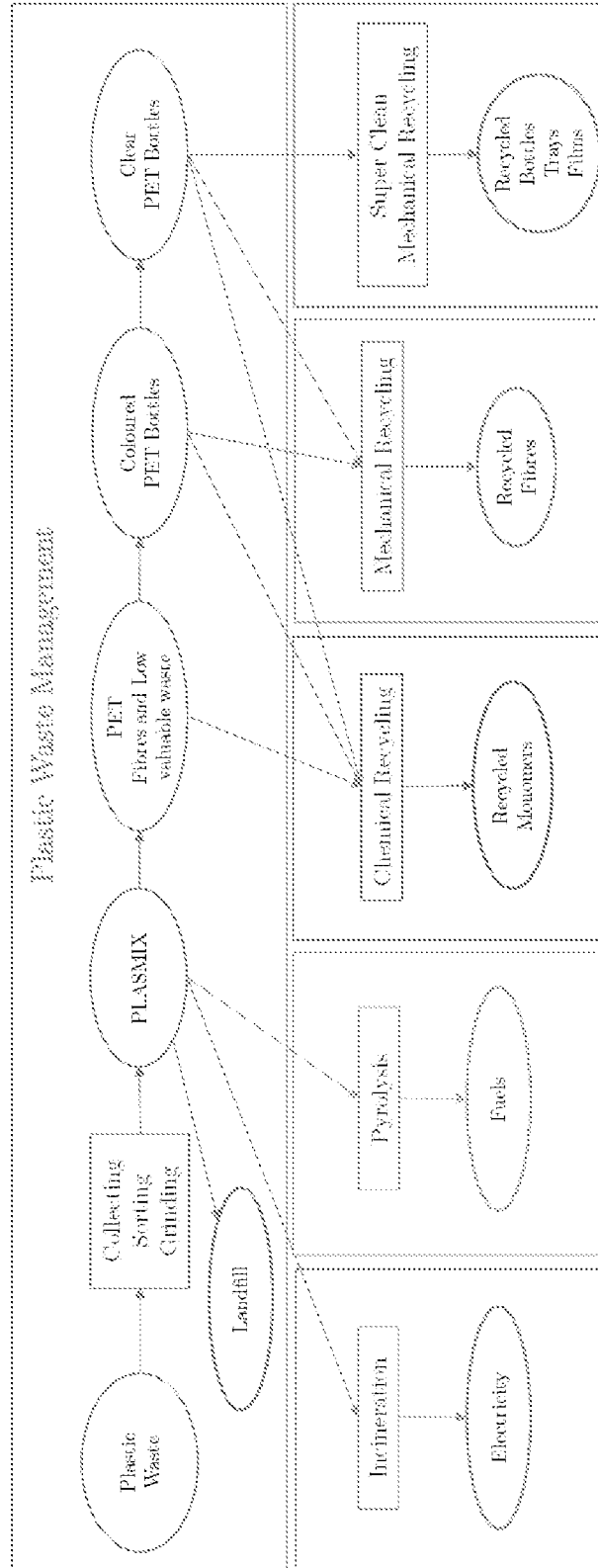
1/6
Fig.1



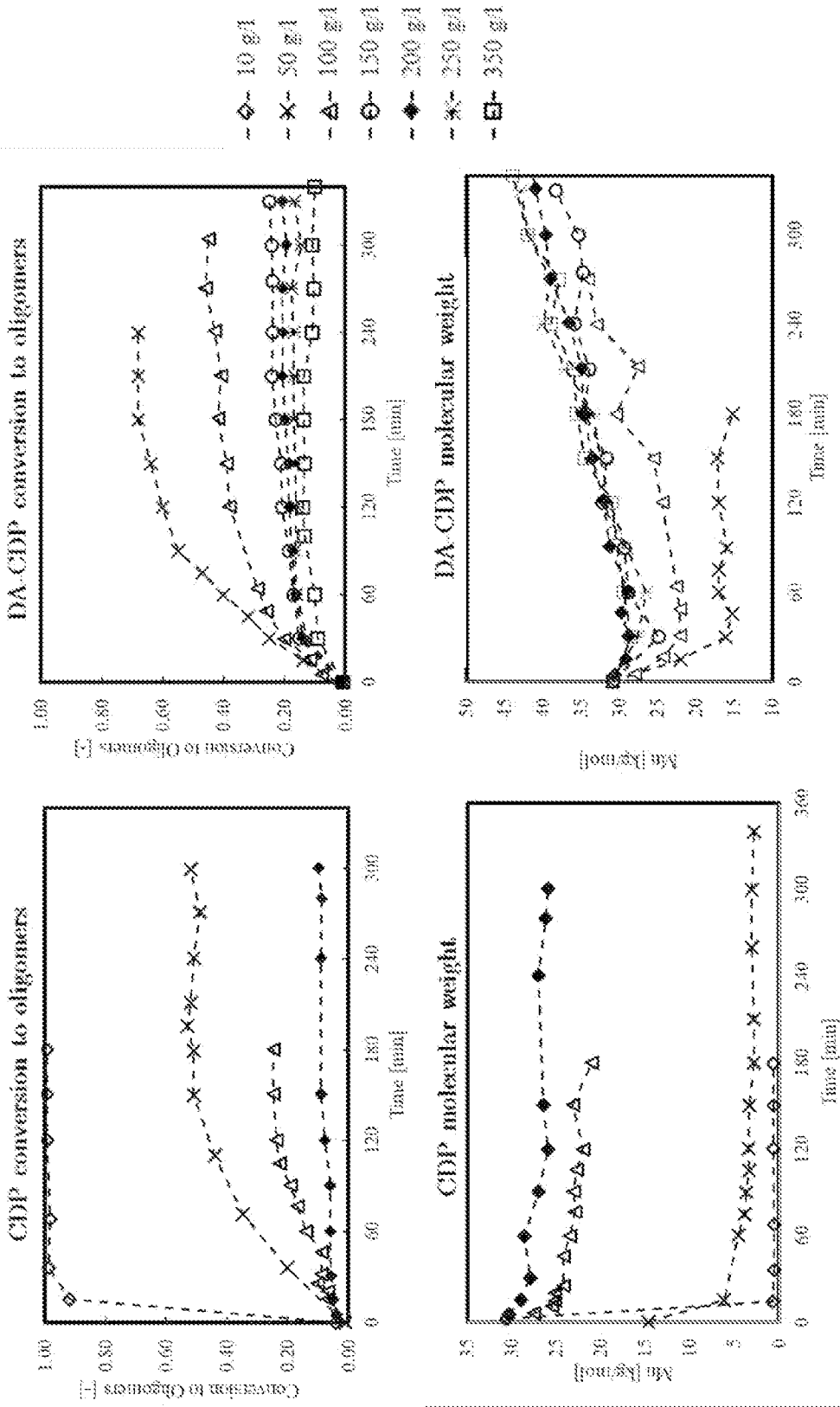
2/6
Fig.2



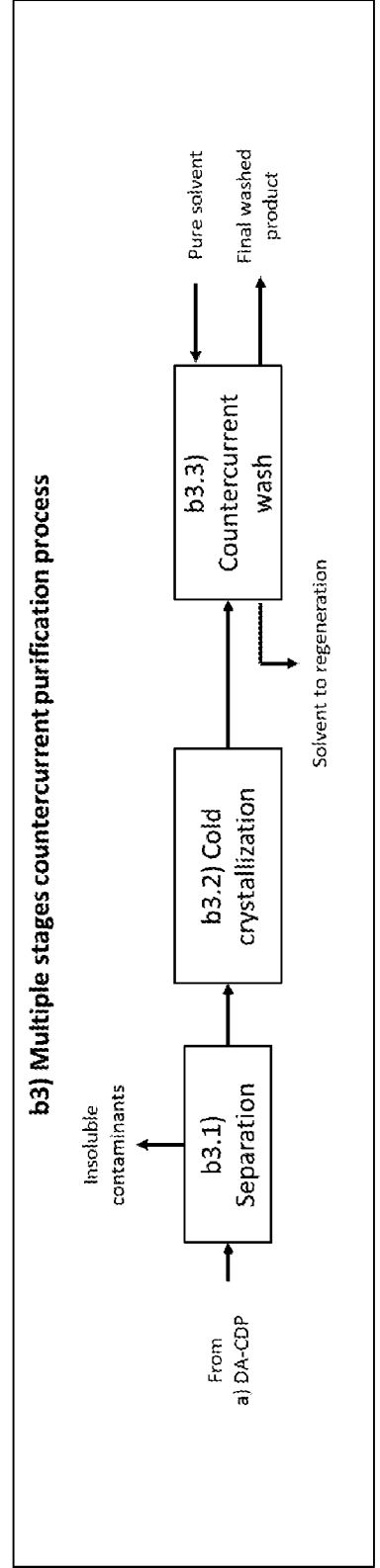
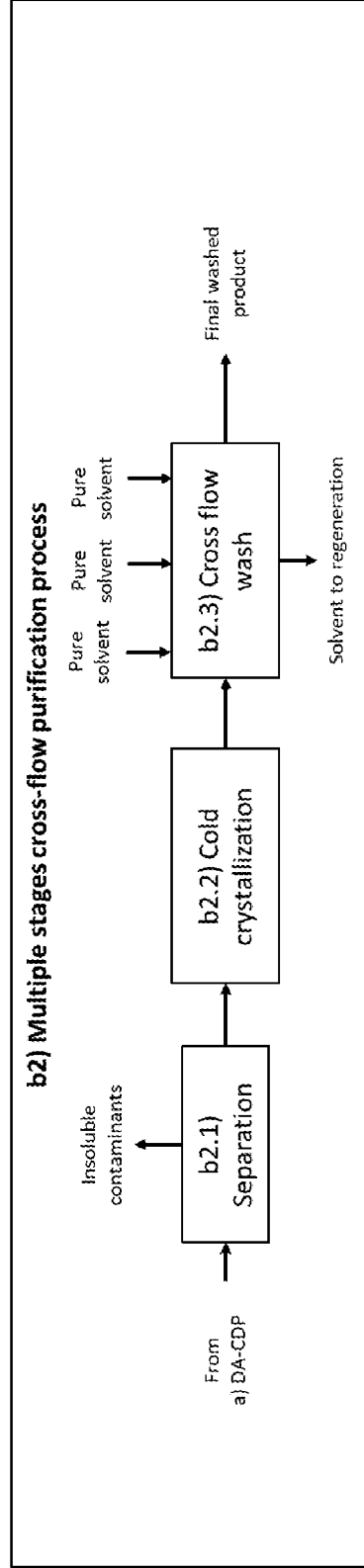
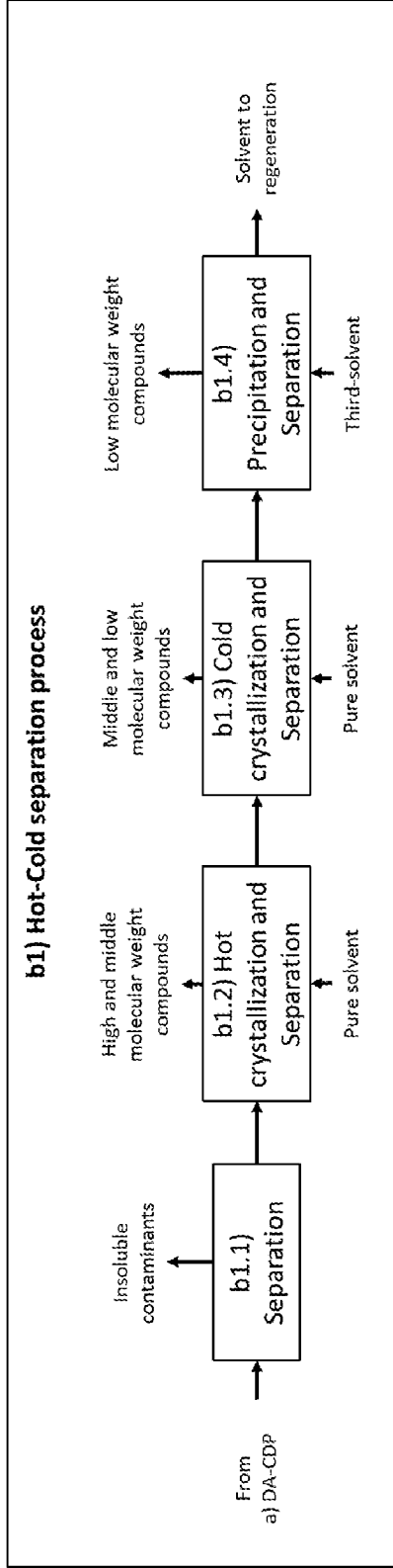
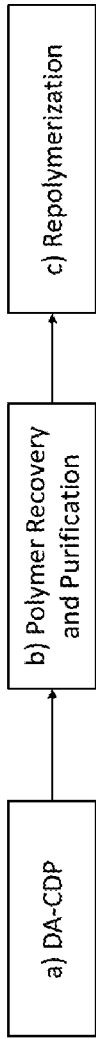
3/6
Fig.3



4/6
Fig.4



5/6
Fig.5



6/6
Fig.6

