

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 814 353**

51 Int. Cl.:

**C08J 11/16** (2006.01)

**B01J 31/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2016 PCT/NL2016/050920**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.06.2017 WO17111602**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2016 E 16825922 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2020 EP 3394158**

54 Título: **Complejo catalizador mejorado y método de degradación de un material polimérico**

30 Prioridad:

**23.12.2015 WO PCT/NL2015/050905**  
**23.06.2016 NL 2017033**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**26.03.2021**

73 Titular/es:

**IONIQA TECHNOLOGIES B.V. (100.0%)**  
**De Lismortel 31**  
**5612 AR Eindhoven, NL**

72 Inventor/es:

**CASTILLO, SONJA IRENE-MARIE REGINALDE;**  
**VAN BERKUM, SUSANNE;**  
**PHILIPPI, VINCENT GERTRUDIS ANTONIUS y**  
**WOLTERS, JOOST ROBERT**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 814 353 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Complejo catalizador mejorado y método de degradación de un material polimérico

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere a un complejo catalizador para la catálisis de degradación de un material polimérico, dicho complejo comprende partículas magnéticas y una pluralidad de grupos catalíticos unidos a las partículas magnéticas, cuyos grupos catalíticos comprenden un resto puente y una entidad catalizadora, en donde la entidad catalizadora comprende un resto heterociclo aromático cargado positivamente, y un resto cargado negativamente para equilibrar el resto aromático cargado positivamente.

10 La invención se refiere además a un método para degradar un material polimérico elegido del grupo de poliésteres, poliamidas, poliaminas y poliéteres en una reacción de degradación catalizada por un complejo catalizador en forma sólida, en donde un vehículo líquido actúa como un reactivo en la reacción de degradación, cuyo complejo catalizador comprende partículas magnéticas y unido a ellas una pluralidad de grupos catalíticos que comprenden un resto puente y una entidad catalizadora, en donde la entidad catalizadora comprende un resto heterociclo aromático cargado positivamente, y un resto cargado negativamente para equilibrar el resto aromático cargado positivamente, cuyo método comprende las etapas de

- 15 - proporcionar el complejo catalizador y el polímero a degradar;
- mezclar el complejo catalizador, el polímero a degradar y el vehículo líquido;
- llevar a cabo la reacción de degradación para obtener una mezcla que comprende monómero, oligómero, aditivo, complejo catalizador y vehículo líquido;
- 20 - añadir un medio polar, particularmente agua o una disolución acuosa, a la mezcla, para obtener una disolución hidrofílica que comprende monómero y una segunda fase que comprende oligómeros y complejo catalizador; y
- separar la primera fase acuosa de la segunda fase.

**Antecedentes de la invención**

25 Tal complejo catalizador y el método de degradación se conocen a partir de la Patente WO2014/209117A1. El complejo conocido comprende una nanopartícula magnética, para permitir una separación entre la primera fase acuosa y la segunda fase bajo el impacto de un campo magnético externo. La segunda fase contiene complejo catalizador, aditivos, oligómeros, trímeros y dímeros. Esta segunda fase puede reintroducirse en una primera etapa de reacción, en donde el polímero se degrada. Los monómeros pueden recuperarse mediante cristalización. Según dicha patente, un tamaño pequeño de 5-10 nm es óptimo en términos de rendimiento y recuperación del complejo catalizador. Esta recuperación se lleva a cabo aplicando un gradiente de campo electromagnético, tal como un imán externo. En la presente memoria, se realiza una separación entre una primera fase que comprende el disolvente, agua añadida y monómero y una segunda fase que comprende complejo catalizador, oligómeros, trímeros y dímeros.

35 En otros experimentos con el complejo catalizador, se ha encontrado que la separación entre las dos fases no es perfecta. Una cantidad significativa de complejo de catalizador tiende a terminar en la primera fase que comprende el disolvente, por ejemplo, etanodiol, y agua añadida. Este complejo catalizador debe eliminarse y no puede reutilizarse nuevamente. Esto es desventajoso para el rendimiento general y la viabilidad comercial del tratamiento de degradación.

**Compendio de la invención**

40 Por lo tanto, un objeto de la invención es proporcionar un complejo catalizador mejorado y un método de degradación mejorado que sea adecuado para la degradación de los polímeros de desecho, tales como poliamidas y poliésteres, más particularmente para el tereftalato de polietileno y otros polímeros de condensación utilizados como materiales de embalaje, materiales textiles, y similares.

45 Este objetivo se logra porque el complejo comprende un cuerpo de partículas magnéticas que contiene óxido de hierro en su superficie y es un agregado que comprende nanopartículas magnéticas, dicho agregado tiene un diámetro medio numérico de 200-350 nm y dicho cuerpo de partículas tiene un área superficial específica de 15-30 m<sup>2</sup>/g. En la presente memoria una pluralidad de grupos catalíticos se injertan en una superficie del cuerpo de partículas magnéticas, cuyos grupos catalíticos comprenden un resto puente y una entidad catalizadora, en donde el resto puente comprende un grupo funcional para la adhesión o unión al cuerpo de partículas y un grupo de enlace hacia la entidad catalizadora, y en donde la entidad catalizadora comprende un resto heterociclo aromático cargado positivamente, y un resto cargado negativamente para equilibrar el resto aromático cargado positivamente.

El objetivo se logra además mediante el empleo del complejo mejorado según la invención en un método para degradar un material polimérico de condensación elegido del grupo de poliésteres, poliamidas, poliaminas y poliéteres, como se reivindica en la reivindicación 8 y que comprende las etapas de:

- proporcionar el complejo catalizador y el polímero a degradar;
- 5 - mezclar el complejo catalizador, el polímero a degradar y el vehículo líquido;
- llevar a cabo la reacción de degradación para obtener una mezcla que comprende monómero, oligómero, complejo catalizador y vehículo líquido;
- añadir un medio polar, particularmente agua o una disolución acuosa, a la mezcla, para obtener una disolución hidrofílica que comprende monómero y una segunda fase que comprende oligómeros y complejo catalizador; y
- 10 - separar la primera fase acuosa de la segunda fase en un tratamiento centrífugo.

La invención logra no sólo una buena catálisis de la reacción de despolimerización, sino también una separación adecuada del complejo catalizador de los monómeros, se ha encontrado que el complejo catalizador debe proporcionarse con un (número) tamaño de partícula medio de 200-350 nanómetros. Se ha encontrado en experimentos que conducen a la invención que se logran buenos resultados de despolimerización con cuerpos de partículas magnéticas funcionalizadas con un tamaño que es significativamente mayor que el de las nanopartículas. La despolimerización adecuada con tales partículas más grandes se considera sorprendente, ya que normalmente tener el área de superficie más grande y con ello una mejor catálisis es la principal ventaja de las nanopartículas. Además, tales cuerpos de partículas magnéticas funcionalizadas se pueden separar fácilmente en un tratamiento centrífugo.

- 20 Según la invención, el complejo se proporciona en forma de un agregado. Éste es una red o aglomerado de nanopartículas magnéticas que se forma mediante fuerzas de Van der Waals en particular. Se descubrió que el tamaño del agregado puede variar y ajustarse mediante su fabricación. Particularmente, dicha fabricación implica una etapa de lavado de nanopartículas, después de la preparación inicial. Evidentemente, también el tamaño de las nanopartículas iniciales tiene un impacto en el tamaño del agregado. Adecuadamente, el tamaño de las nanopartículas iniciales está entre 2 y 20 nm, tal como entre 5 y 15 nm. El lavado se lleva a cabo más particularmente con un agente de lavado polar, tal como una disolución acuosa o agua. Se demostró que el agente de lavado, el número de etapas de lavado y el tiempo de contacto entre el agente de lavado y las nanopartículas tienen un impacto en la formación del agregado. El agregado resulta suficientemente estable, de modo que el posterior injerto de los grupos catalizadores sobre las nanopartículas, da como resultado la unión de estos grupos sobre la superficie del agregado. Parece que el agregado con los grupos catalizadores injertados (aquí en lo sucesivo también denominado como intermediario enlazador-catalizador) puede reciclarse y permanecer estable durante varios ciclos de degradación.

- 35 Según la invención reivindicada, el tamaño es de 200-350 nm. El tamaño del agregado se puede controlar mediante el pH durante la síntesis de la nanopartícula magnética, los agentes de lavado y la duración de las etapas de lavado. También se puede emplear sonicación, por ejemplo, durante la funcionalización, para limitar la formación del agregado y, por lo tanto, para definir el tamaño del agregado. Tal tamaño de más de 100 nm es beneficioso para obtener una separación excelente por medio de una centrífuga. Los agregados más pequeños y las nanopartículas individuales entran en la disolución hidrofílica, en lugar de en la segunda fase que incluye los oligómeros. Esto ocurre más particularmente, si para la separación se emplea un tratamiento centrífugo en lugar de mediante la aplicación de un campo magnético externo, como en la técnica anterior. Las nanopartículas magnéticas se preparan, en una realización adecuada, mediante coprecipitación a lo largo del método de Massart. Sin embargo, no se excluyen los métodos de preparación alternativos, y estos métodos pueden conducir a otros tamaños de partículas de las nanopartículas a aglomerar, o a partículas que son inherentemente porosas.

- 45 Según la invención reivindicada, el cuerpo de partículas tiene un área de superficie específica de 15-30 m<sup>2</sup>/g medido de acuerdo con una isoterma BET. Tal área de superficie revela que el material es poroso, ya que es significativamente más grande que el área de superficie que se puede calcular para una partícula esférica de diámetro correspondiente. El material puede ser mesoporoso, microporoso o incluso contener cavidades relativamente profundas. Los inventores creen, que la porosidad ayuda a la difusión de las cadenas poliméricas desde el polímero a degradar. Normalmente, por ejemplo, con PET y poliamidas, la temperatura de despolimerización se elige a una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea y por debajo de la temperatura de fusión. En este intervalo de temperatura, la difusión de las cadenas individuales generalmente se ve obstaculizada, de modo que es principalmente unidimensional. Al crear una estructura porosa, la cadena polimérica puede difundirse a partir de un fragmento sólido en una dirección cuasi unidimensional, también conocida como replicación. La estructura porosa ayuda a permitir la ruptura del polímero por medio de la glucólisis en uno o más lugares a lo largo de la cadena del polímero. Aunque el comportamiento de difusión de las cadenas poliméricas individuales no se comprende completamente, se cree que la estructura porosa es favorable debido a su capacidad para acomodar las cadenas. Esto se ha confirmado mediante observaciones experimentales de los inventores de que el agregado despolimeriza el polímero en mayor medida, más rápido y a una temperatura más baja que los

catalizadores basados en partículas más grandes, por ejemplo, partículas de alrededor de 5 micras de tamaño. El agregado es particularmente útil en la presente memoria para la despolimerización en oligómeros. Fue un reconocimiento sorprendente que el área superficial no es de importancia clave para la velocidad de despolimerización, sino más bien la microestructura del catalizador como tal. Se agrega a esto, que se ha encontrado que el complejo catalizador tiene sinergia en la catálisis, también porque se cree que tanto la partícula magnética como la entidad catalizadora funcionan como un catalizador.

Cuando el cuerpo de partículas magnéticas es poroso, su superficie comprende tanto una superficie porosa como una superficie externa. El diámetro del cuerpo, y particularmente el agregado, se basa en la presente memoria en la superficie externa. Se observa que dicha estructura porosa es beneficiosa para la velocidad de degradación, ya que combina un área superficial alta con un tamaño aceptable para la separación centrífuga. Además, los inventores creen, que la porosidad puede ser muy beneficiosa para la degradación del polímero en oligómeros.

Además de un agregado, una composición compleja catalizadora empleada para la despolimerización de la invención puede comprender además un agregado y otro cuerpo de partículas, tales como partículas con un tamaño en el intervalo de micras, más preferiblemente partículas porosas. Adecuadamente, estos otros cuerpos de partículas tienen un área superficial específica en el intervalo de 10-50 m<sup>2</sup>/g, aunque esto puede no ser estrictamente necesario. En tal mezcla, se considera que el agregado funciona particularmente para la despolimerización del polímero y para asegurar que todo el polímero se despolimeriza, mientras que el otro material puede contribuir a otra descomposición glucolítica de los oligómeros en monómeros y dímeros.

La etapa de separación en el método de la invención implica un tratamiento centrífugo. Esto es ventajoso para la industrialización. Por otra parte, resulta que el tratamiento centrífugo es eficaz para la degradación de los polímeros de desecho, que incluyen colorantes, tales como pigmentos y tintes. En la presente memoria se encontró que los pigmentos particulados y una variedad de tintes terminan en la segunda fase, mientras que algunos tintes más polares pueden terminar en la disolución hidrofílica. Sorprendentemente, estos aditivos se pueden eliminar después en un absorbente, tal como el carbón activo. Adecuadamente, cualquier nanopartícula restante se elimina de la disolución hidrofílica por medio de filtración por membrana. Esto reduce el riesgo de que el producto monomérico final contenga contaminantes.

En un ejemplo del presente complejo catalizador, las partículas magnéticas (o el cuerpo de partículas) son al menos una de las partículas ferromagnéticas, partículas anti-ferromagnéticas, partículas ferrimagnéticas, partículas magnéticas sintéticas, partículas paramagnéticas, partículas superparamagnéticas, tales como partículas que comprenden al menos uno de Fe, Co, Ni, Gd, Dy, Mn, Nd, Sm, y preferiblemente al menos uno de O, B, C, N, tal como óxido de hierro, tal como ferrita, tal como magnetita, hematita y maghemita. En vista de los costos, incluso cuando se recupera total o ampliamente el presente complejo catalizador, se prefieren partículas relativamente baratas, tales como partículas que comprenden Fe. Preferiblemente, las nanopartículas se seleccionan para que sean sustancialmente insolubles en los disolventes (alcohólicos), también a temperaturas más altas de más de 100 °C. Un óxido que tiende a disolverse fácilmente a temperaturas más altas en un alcohol, tal como glicol, por ejemplo, tal como SiO<sub>2</sub> amorfo, no es adecuado. Particularmente, se ha encontrado que el presente complejo catalizador no necesita calcinación. Es térmicamente estable y se descubrió que ni el tamaño (diámetro) ni la forma del agregado cambian considerablemente debido al reciclaje y la reutilización. Esto es una gran ventaja.

Preferiblemente, las nanopartículas magnéticas contienen óxido de hierro. No sólo la entidad catalítica cataliza la degradación, sino que también la nanopartícula de óxido de hierro tiene un impacto positivo al respecto. La nanopartícula de hierro es más particularmente una ferrita, y más particularmente magnetita, hematita y maghemita. El óxido de hierro puede contener además elementos adicionales, tales como cobalto y/o manganeso, por ejemplo, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Los grupos funcionales del resto puente son, por ejemplo, ácido orgánico débil, tal como un ácido carboxílico o un ácido dicarboxílico, pero preferiblemente silanoles, que incluyen silanedioles y silanetrioles. El resto puente puede introducirse como un reactivo en forma de un grupo que comprende sililo, tal como sililéteres, tal como trietoxisililpropilhaluro. El grupo de enlace es, por ejemplo, una cadena de alquileo, con el alquileo normalmente entre C<sub>2</sub> y C<sub>10</sub>, preferiblemente C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, es decir, propileno, butileno, pentileno. Se prefiere el propileno. El resto puente se proporciona adecuadamente como un reactivo, en donde el grupo de enlace se funcionaliza para la reacción química con la entidad catalizadora, mientras que el grupo funcional se puede proteger. Por ejemplo, una funcionalización adecuada del grupo de enlace es la provisión como un haluro de alquilo sustituido. Una protección adecuada del grupo funcional puede estar en forma de un éster o alcoxisilano. El grupo alcoxilo es preferiblemente etoxilo, aunque no se excluyen metoxilo o propoxilo.

En otra realización, el alcoxisilano se proporciona como un trialcóxilisilano, que tiene un grupo alquileo que constituye el grupo de enlace. En una realización alternativa, se hace uso de dialquil-dialcoxisilanos, siendo uno de los grupos alquilo el grupo de enlace. En otra realización, se hace uso de monoalcoxi-trialquilosilanos, siendo uno de los grupos alquilo el grupo de enlace. En los últimos casos, los grupos alquilo son preferiblemente alquilos inferiores, tal como un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, por lo tanto, metilo, etilo, propilo, n-butilo, isobutilo. Al menos uno de los alquilos se funcionaliza después, por ejemplo, con un haluro, como se especifica anteriormente. Los alquilos lineales parecen preferibles para limitar el impedimento estérico.

Se entiende que el uso de un dialquil-dialcoxisilano y/o un monoalcoxi-trialquilsilano es beneficioso para crear una mejor separación entre la disolución hidrofílica y la segunda fase, y para garantizar que el complejo ingrese a la segunda fase, en lugar de la disolución hidrofílica, donde se perderá. Se cree que no todos los grupos alcoxilo de los trialcoxisilanos se unen a la superficie del agregado de nanopartículas. Algunos de los grupos alcoxilo pueden incluso permanecer protegidos. Sin embargo, los grupos protectores pueden eliminarse tras la adición de agua al complejo. Como resultado, la hidrofilia del complejo puede aumentar. Al usar silanos con menos grupos alcoxilo, los grupos restantes son inherentemente no polares y no pueden quedar desprotegidos. Por tanto, todo el complejo se vuelve más hidrófobo. En lugar de emplear simplemente un tipo de resto puente, también conocido como agente de acoplamiento de silano, se puede emplear también una mezcla de éstos, por ejemplo, una mezcla de alquiltrialcoxisilano y dialquil-dialcoxisilano, en donde uno de los grupos alquilo se funcionaliza como un haluro para reaccionar con la entidad catalítica, y posteriormente, después de la reacción de ambos, llevar la entidad catalítica. La adición de dialquildialcoxisilanos puede reducir el tamaño de la capa de grupos unidos a la superficie. Esto no se considera una desventaja.

El resto heterocíclico aromático comprende adecuadamente un heterociclo que tiene al menos uno, preferiblemente al menos dos átomos de nitrógeno. El heterociclo puede tener 5 ó 6 átomos, preferiblemente 5 átomos. Los heterociclos aromáticos adecuados son pirimidinas, imidazoles, piperidinas, pirrolidina, piridina, pirazol, oxazol, triazol, tiazol, metimazol, benzotriazol, isoquinol y compuestos de tipo viológeno (que tienen, por ejemplo, dos estructuras de anillo de piridina acopladas). Se prefiere particularmente una estructura de imidazol, que da como resultado un ion imidazolio. El resto cargado negativamente puede relacionarse con un complejo de sal, pero alternativamente puede relacionarse con un ion cargado negativamente, tal como un haluro. Preferiblemente, la reacción del alquilhaluro del resto puente con un resto heterocíclico aromático no cargado que incluye al menos un átomo de nitrógeno genera la carga positiva en el resto aromático, particularmente en el átomo de nitrógeno, así como la creación del haluro negativo. El haluro cargado negativamente puede fortalecerse posteriormente mediante la adición de un ácido de Lewis para formar un complejo de sal metálica. Un ejemplo es la conversión de cloruro a  $\text{FeCl}_4^-$ . El resto aromático tiene en un ejemplo al menos una cola. La al menos una cola tiene preferiblemente una longitud de  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , tal como  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , estando al menos una cola unida adecuadamente a un átomo de nitrógeno. Esta cola es más particularmente una cola que se extiende hacia el vehículo líquido y lejos del resto puente. Una cola más larga se considera beneficiosa para aumentar la hidrofobicidad del complejo. Esto puede contrarrestar las tendencias del complejo a entrar en la fase hidrofílica.

En un ejemplo del presente complejo catalizador, el resto puente (y la entidad catalizadora unida al mismo) se proporciona en una cantidad de  $5 \cdot 10^{-10}\text{-}0,1$  (resto de puente molar/gr de partículas magnéticas), preferiblemente  $10^{-7}\text{-}0,01$ , más preferiblemente  $2 \cdot 10^{-5}\text{-}10^{-3}$ , tal como  $4 \cdot 10^{-5}\text{-}10^{-4}$ , o tal como  $2 \cdot 10^{-4}\text{-}10^{-3}$ . Se ha encontrado que una cobertura limitada de la superficie del agregado con el grupo catalizador es suficiente para obtener un catalizador eficaz. Se supone que si una cantidad predeterminada (moles) de resto puente se une a una cantidad predeterminada (gr), prácticamente todos los restos puente se unen a la nanopartícula y permanecen unidos sustancialmente durante el presente método.

En caso de degradación, el polímero sólido se proporciona en un vehículo líquido que es un disolvente adecuado para el monómero. Como tal, el método se considera como un proceso de degradación sólido-líquido respaldado por la adición de un complejo catalizador recuperable. Por ejemplo, se pueden emplear alcoholes. Los alcoholes preferidos son alifáticos, por ejemplo, alcanoles y alcanodiolos. Para la glucólisis, el disolvente es preferiblemente un alcanodiol o alcanotriol, tal como glicol, glicerol, propilenglicol. El polímero a degradar según la invención es un polímero de condensación elegido de poliésteres, poliéteres, policarbonatos, poliimidias y poliamidas. Ejemplos representativos incluyen PET (tereftalato de polietileno), PEF (furanoato de polietileno), PTT (tereftalato de politrimetileno), PLA (ácido poliláctico).

En un ejemplo, el polímero es al menos un poliéster, un poliéter, tal como polioximetileno (POM), polietilenglicol (PEG), polipropilenglicol (PPG), politetrametilenglicol (PTMG), óxido de polietileno (PEO), óxido de polipropileno (PPO), politetrahidrofurano (PTHF) y politetrametiléneterglicol (PTMEG), un polipéptido, una poliamida, una poliamina, un policondensado, preferiblemente un poliéster, tal como el éster policarboxílico, en donde el éster policarboxílico se selecciona preferiblemente de tereftalato de polietileno (PET), furanoato de polietileno (PEF), tereftalato de polibutileno (PBT), tereftalato de politrimetileno (PTT), ácido poliglicólico (PGA), ácido poliláctico (PLA), policaprolactona (PCL), adipato de polietileno (PEA), polihidroxicanoato (PHA), polihidroxiobutirato (PHB), naftalato de polietileno (PEN), poli(3-hidroxiobutirato-co-3-hidroxi valerato) (PHBV), y un policondensado de ácido 4-hidroxibenzoico y ácido 6-hidroxinaftaleno-2-carboxílico (VECTRAN). En otras palabras, mediante el presente método se puede degradar una gran variedad de polímeros. Algunos ajustes pueden ser necesarios, por ejemplo, en términos del catalizador empleado, temperatura aplicada, disolvente empleado, etc. El presente método es el más adecuado para la degradación usando glucólisis, tal como en la degradación de poliésteres y poliéteres, en particular PET y PEF. Adecuadamente, el material polimérico a degradar es un material polimérico de desecho, por ejemplo, de botellas o textiles. Este material de desecho normalmente comprende uno o más aditivos. En particular, los colorantes en el mismo se consideran problemáticos.

El aditivo es adecuadamente un colorante, tal como un pigmento o tinte. Una variación de tintes y pigmentos empleados en materiales poliméricos de los ejemplos representativos mencionados anteriormente, por ejemplo, PET, puede ser bien conocida por los expertos en la técnica de la fabricación de artículos de esos polímeros, tales

5 como botellas. Se encuentra en el proceso actual que se pueden eliminar. Particularmente, cuando se usa una centrífuga para la separación de la disolución hidrofílica y la segunda fase, los aditivos pueden entrar bien en la segunda fase (primer aditivo) o bien en la disolución hidrofílica (segundo aditivo). Puede que algunos aditivos no particulados hidrofílicos, ingresen a la disolución hidrofílica. Los tintes orgánicos e hidrofóbicos, así como las partículas, pueden entrar en la segunda fase.

10 De acuerdo con una realización preferida del método de la invención, los primeros aditivos pueden eliminarse del complejo catalizador mediante tratamiento con un agente de lavado, tal como una disolución hidrofóbica, por ejemplo, diclorometano. Se ha encontrado en investigaciones preliminares que los tratamientos de degradación de varios (5-20) lotes de botellas de poliéster coloreadas pueden llevarse a cabo antes de que se necesite una etapa de lavado. Como tal, el método se considera robusto, para emplearse en condiciones relativamente sub-óptimas, tal como en una planta. El complejo catalizador puede separarse además de cualquier óxido inorgánico por medio de un campo magnético externo.

15 De acuerdo con otra realización, el segundo aditivo se elimina de la disolución hidrofílica por adsorción, preferiblemente a cambio de un medio de adsorción, tal como carbón activo. De esta manera, se ha encontrado que se pueden obtener monómeros libres de aditivos coloreados y, por lo tanto, útiles como materia prima. Más adecuadamente, la disolución hidrofílica se trata adicionalmente para eliminar cualquier material sólido en un tratamiento de filtración por membrana, tal como, por ejemplo, nanofiltración o ultrafiltración. Más preferiblemente, el monómero se obtiene en una etapa de cristalización, después del intercambio con el medio de adsorción. Cualquier disolvente residual, normalmente una mezcla de etilenglicol y agua, se recupera y recicla después de reducir el contenido de agua, cuya reducción alcanza un contenido de agua sustancialmente cero.

20 Después de la degradación, la mezcla obtenida puede enfriarse, por ejemplo, a 50-85 °C. A esta temperatura se realiza una separación, más particularmente por centrifugación. Posteriormente, una mezcla puede enfriarse aún más, por ejemplo, a 1-10 °C, para precipitar, por ejemplo, un monómero o dímero. El precipitado obtenido puede secarse adicionalmente, por ejemplo, a 50-75 °C.

25 El presente complejo catalizador se puede emplear, por ejemplo, en una relación (peso a peso) de Complejo: PET en un intervalo de 1:5 a 1:500, tal como 1:30-1:300, más preferiblemente de 1:50 a 1:200. Es una ventaja del uso del complejo catalizador de la invención con un tamaño eficaz de al menos 0,15 micras y un área superficial específica suficiente de al menos 10 m<sup>2</sup>/g, ya que se ha encontrado que una baja cantidad de catálisis es suficiente. Además, la cantidad de, por ejemplo, etilenglicol: PET puede variar de 1:2 a 1:20, tal como 1:3 a 1:10. Los polímeros de desecho pueden relacionarse con un solo tipo de polímero, tal como PET, PEF, PA, etc., y también con una mezcla de los mismos. Normalmente comprende 50-99,9% en peso de un polímero específico, tal como PET, siendo el resto impurezas, otros polímeros, otros compuestos, etc.

### 30 Breve introducción a las figuras

Estos y otros aspectos de la invención se aclararán adicionalmente con referencia a las figuras, en donde:

35 Las Figuras 1a-e muestran reacciones químicas y complejos catalizadores.

Las Figuras 2a-b muestran los espectros UV-Vis del material polimérico antes de la degradación y los colorantes remanentes después de la degradación.

Las Figuras 3a-b muestran espectros UV-Vis adicionales.

### Descripción detallada de realizaciones ilustradas

40 La Figura 1a muestra reacciones químicas. Se degrada el poli(tereftalato de etileno) (mediante el empleo de nanopartículas de magnetita a las que se unen catalizadores que comprenden un trietoxisililpropilo como compuesto de partida para el compuesto puente y como líquido iónico tetracloruro de hierro butilimidazolío ((bim) FeCl<sub>4</sub>) en 1,2-etanodiol. Como resultado se forma el éster del ácido tereftálico Bis(2-hidroxietil) (BHET). Además, se muestra que BHET puede convertirse en dímeros y oligómeros (que normalmente tienen 3-12 monómeros).

45 La Figura 1b muestra una representación esquemática del presente complejo catalizador. En ella A representa una nanopartícula, tal como maghemita, B un resto puente unido directamente a la nanopartícula, tal como trietoxisililanolpropilo, y C una entidad catalizadora, directamente unida al resto puente, siendo C1 un resto catalizador positivo, tal como bim, y C2 es un resto catalizador negativo, tal como Cl<sup>-</sup>. Si está presente una cola (por lo tanto, no se muestra), se extendería fuera de la nanopartícula.

50 La Figura 1c muestra una nanopartícula A rodeada por una serie de restos puente y entidades catalizadoras unidas a la nanopartícula.

Las Figuras 1d y 1e muestran ecuaciones de reacción para la formación del complejo catalizador de la invención de acuerdo con una realización preferida. En una primera etapa, que se muestra en la Fig. 1d, se forma un intermedio mediante la reacción de 1-(trietoxisilil)propil-3-cloruro con butilimidazol. El intermedio enlazador-catalizador

resultante es la combinación de N-[3-(trietoxisilil)propil]-butilimidazolío cargado positivamente y cloruro cargado negativamente. Posteriormente, se puede agregar un ácido de Lewis, tal como FeCl<sub>3</sub>. Sin embargo, eso no se considera necesario. En una segunda etapa, mostrada en la Figura 1e, los grupos etoxilo de dicho producto de reacción del mismo se convierten en grupos hidroxilo para dar como resultado un grupo silanol. En una tercera etapa, que se realiza, por ejemplo, en agua o en etanol o etanol acuoso, el silanol se hace reaccionar con la superficie de la nanopartícula, en presencia de una base. El complejo catalizador resultante se puede (re) dispersar posteriormente en el disolvente deseado para la degradación del polímero, por ejemplo, glicol.

En una realización preferida, se realiza una etapa de lavado para eliminar el compuesto capturado. De manera ventajosa, este lavado sólo debe hacerse después de una serie de ejecuciones o ciclos. Si una cantidad de aditivo es grande en relación con la cantidad de complejo de catalizador, el complejo de catalizador puede lavarse; normalmente la capacidad para capturar aditivos por el complejo, como se indicó anteriormente, es relativamente grande y el complejo sólo necesita lavarse después de 5-10 ciclos.

Adecuadamente, se hace uso de un agregado de partículas magnéticas a las que se injerta un intermediario enlazador-catalizador. El intermediario enlazador-catalizador se prepara a partir de la reacción de un grupo enlazador, normalmente un alquilalcoxisilano y un heterociclo aromático, que contiene particularmente al menos un átomo de nitrógeno, más particularmente pirimidina o imidazol. Para lograr la reacción, al menos uno de los grupos alquilo del grupo enlazador comprende adecuadamente un sustituyente halógeno.

#### Ejemplos

Se han realizado ensayos en PET coloreado y previamente para PET no coloreado. Los resultados de los mismos están en el mismo orden de magnitud tanto para la conversión como para la selectividad hacia BHET. Como consecuencia, los inventores concluyen que un aditivo de color no tiene, o prácticamente no tiene, ningún impacto a este respecto. Aún más, los aditivos, tal como los pigmentos, se pueden eliminar de los productos de degradación con facilidad.

Se han realizado ensayos similares a los anteriores en una amplia gama de materias primas (PET), por ejemplo, ropa de poliéster, alfombra de PET, material de PET de la industria automovilística, PET reciclado, bandejas de PET multicapa que contienen otros polímeros, tales como PE y PP. Los resultados de los mismos son del mismo orden de magnitud. Como consecuencia, los inventores concluyen que el proceso es altamente insensible a diferentes materias primas (PET) y también es robusto.

En un ejemplo, los inventores emplearon 1 g de complejo catalizador de la Fig. 1e y 5 g de PET. Los experimentos mostraron que el complejo eliminó todos los colorantes, es decir, no se detectó ningún color en la fase BHET/etilenglicol (EG)/agua obtenida. Se ha encontrado que el presente complejo es capaz de eliminar al menos 2,5 mg de colorante/g de complejo en un solo uso; los ejemplos muestran una eliminación de 25 mg de colorante/g de complejo en una sola ejecución. Cuando se emplea en secuencia de, por ejemplo, cinco veces se ha encontrado que el complejo elimina al menos 12,5 mg de colorante/g de complejo. Cuando se emplea para una gran cantidad de secuencias (por ejemplo, hasta 50 veces) no se ha encontrado ningún inconveniente en la eficacia; por lo tanto, se considera que el complejo es capaz de eliminar al menos 125 mg/g de complejo. Tal capacidad se considera suficiente para la mayoría de las aplicaciones consideradas.

#### Ejemplo 2: preparación de un complejo catalizador

Preparación del complejo enlazador-catalizador (puente-catalizador). Se mezcla un alquilimidazol con un halogenosilano en una relación molar 1:1 y se agita a una temperatura ligeramente elevada durante 8 horas.

Las nanopartículas se preparan según el método descrito por primera vez por Massart et al. en 1981: Una disolución de Fe (II) se mezcla con una disolución de Fe (III) en una relación molar 1:2 respectivamente. Las nanopartículas de óxido de hierro se forman mediante una reacción de co-precipitación en medio básico mientras se agita.

Posteriormente, las partículas de óxido de hierro resultantes se lavan con agua repetidamente, por ejemplo, 2-4 veces, y etanol. Para separar las partículas de óxido de hierro del agente de lavado, se utiliza la separación magnética.

A continuación, se mezcla bien una cantidad adecuada de intermediario enlazador-catalizador diluido con etanol con la dispersión de partículas de óxido de hierro, después de lo cual se agrega amoníaco. La mezcla de reacción se agita durante 15 horas. Dependiendo de la relación entre el enlazador-catalizador y la nanopartícula, puede variar la cantidad de enlazador-catalizador por nanopartícula. Las partículas se lavan con acetona antes de la redispersión en etilenglicol. Se puede elegir la cantidad de compuesto enlazador-catalizador. De forma adecuada, se emplea una cantidad relativamente baja de 0,1-10% de catalizador-enlazador con respecto al peso total del complejo catalizador. En una realización, la cantidad es del orden de 3-6%, en otra realización, la cantidad es inferior al 1%. Como resultado, la superficie de las nanopartículas no estará cubierta por varias capas de enlazador-catalizador. Más bien ocurre una situación en donde parte de la superficie no está cubierta. Esto se considera adecuado, para limitar el impedimento estérico de las entidades catalizadoras, particularmente los iones de imidazolío.

Como resultado, se forman agregados de nanopartículas magnéticas, normalmente en el intervalo de 2-100 nm, por ejemplo, 5-20 nm, en donde el compuesto intermedio de enlazador-catalizador se injerta en la superficie de las partículas magnéticas de óxido de hierro. También está presente una pluralidad de nanopartículas no agregadas. Se lleva a cabo una etapa de separación de tamaño para eliminar las nanopartículas no agregadas. Se puede emplear, por ejemplo, centrifugación, filtración o filtración por membrana.

Ejemplo 3: caracterización del diámetro del complejo de catalizador agregado formado

El diámetro exterior de los agregados como se obtuvo en el Ejemplo 2 se determinó mediante dispersión de luz dinámica, empleando un aparato Malvern (serie n5000). Según este método, una sola medición se basa en 7 muestras, cada una de las cuales se mide varias veces. Todas las muestras se calificaron por adelantado y se consideraron adecuadas para su empleo como catalizador en la degradación del PET. En una distribución bimodal o multimodal, se pueden identificar picos individuales. Como tal, es factible distinguir los agregados de las partículas no agregadas. El diámetro medio se determinó sobre la base del número medio (número más alto) y la intensidad más alta, de acuerdo con el programa informático del aparato. La Tabla 1 muestra los resultados. El número medio más alto varía entre 186 y 332, con una media de alrededor de 250-260 nm; la intensidad media varía de 254 a 402, con una media de alrededor de 320 nm. La media basada en la intensidad es más sensible a la presencia de pequeñas cantidades de partículas grandes (como el peso-media de peso molecular); por lo tanto, la media numérica es más apropiada. Esto confirma que los agregados con los catalizadores enlazadores injertados sobre ellos son estables. El uso confirmó que los agregados pueden reutilizarse varias veces sin desestabilización.

Tabla 1 - distribución del tamaño de partícula

Nº	Diámetro medio en nm (número más alto)	Diámetro medio en nm (intensidad más alta)
1	262 ± 22	315 ± 28
2	271 ± 9	323 ± 11
3	203 ± 10	266 ± 12
4	250 ± 7	324 ± 22
5	186 ± 22	254 ± 22
6	297 ± 46	374 ± 17
7	332 ± 20	402 ± 31
8	203 ± 23	306 ± 31
9	284 ± 12	350 ± 18
10	253 ± 14	335 ± 17

Ejemplo 4: caracterización del área de superficie

El área de adsorción de muestras preparadas de acuerdo con el método del Ejemplo 2, así como otras muestras, se caracterizó por medio de la isoterma BET, como se conoce en la técnica, empleando N<sub>2</sub> para adsorción. Un tipo de equipo factible es, por ejemplo, Nova Quantachrome 4200e. En las muestras comparativas 3-6, se aplicó sonicación durante la funcionalización de las nanopartículas magnéticas con el intermediario enlazador-catalizador, y opcionalmente durante la preparación de las nanopartículas magnéticas. Se sabe que tal sonicación inhibe la formación de agregados. También se añadieron compuestos protectores en las muestras 5 y 6. Los ejemplos comparativos 7-9 se calcularon para identificar el área superficial de las esferas no porosas de un diámetro predefinido. La Tabla 2 muestra los resultados.

Tabla 2 - área de superficie de nanopartículas, agregados y esferas no porosas

Nº	Tipo de partícula	Tratamiento de sonicación y protección	Agregado	Área superficial (BET) m <sup>2</sup> /g
1	Nanopartículas funcionalizadas	Ninguna	Sí	19
2	Nanopartículas funcionalizadas	Ninguna	Sí	26
3*	Nanopartículas funcionalizadas	Sonicación durante la funcionalización	No	63
4*	Nanopartículas funcionalizadas	Sonicación durante la síntesis/lavado de nanopartículas y durante la funcionalización	No	101
5*	Nanopartículas funcionalizadas	Como en la muestra 4, con adición adicional de estabilizador de polímero	No	90
6*	Nanopartículas funcionalizadas	Como en la muestra 4, con adiciones adicionales de estabilizador iónico	No	94
7*	Esfera no porosa de 10 nm	-	No	115
8*	Esfera no porosa de 100 nm	-	No	12
9*	Esfera no porosa de 200 nm	-	No	6
* Ejemplos comparativos				

- 5 Las mediciones indican que los agregados preparados según la invención tienen un área superficial específica en el intervalo de 15-30 m<sup>2</sup>/g. Resulta que el área superficial específica aumenta (drásticamente) cuando se aplica sonicación durante la síntesis y la funcionalización. La estabilización adicional durante la síntesis, bien mediante un polímero o por iones, no aumenta el área superficial específica. Tras la comparación con los ejemplos de referencia 7-9, parece que las áreas superficiales obtenidas para las muestras 3-6 que emplean sonicación se acercan al área superficial para esferas individuales de 10 nm. Esto sugiere fuertemente la presencia de nanopartículas individuales.
- 10 Además, resulta que el área superficial de los agregados es mucho menor que para las nanopartículas individuales de 10 nm, pero aún es mucho mayor que para las esferas de 200 nm de diámetro, que está incluso por debajo del tamaño medio de los agregados. Se puede concluir que los agregados son porosos y no lisos.

#### Ejemplo 5: método de despolimerización

- 15 La escala de referencia de un experimento de laboratorio es 50 g de etilenglicol (EG) en un matraz de 100 mL. La relación de masa de referencia de la reacción es 1 g de complejo catalizador seco: 5 g de PET: 50 g de EG. El complejo catalizador de referencia comprende nanopartículas de magnetita de 5 nm y trisilanolpropilo como resto puente y como líquido iónico (bim)FeCl<sub>4</sub> o (bim)Cl. Se ejecutó una reacción de referencia como sigue:

- 20 La dispersión del complejo catalizador se homogeneizó agitando durante 5 minutos a mano. A 10 g de dispersión de complejo catalizador se añadieron 41 g de EG y los líquidos se mezclaron brevemente a mano para homogeneizar la dispersión. Después, se añadieron 5 g de escamas de PET y el matraz de fondo redondo se colocó en la configuración de calentamiento. Las escamas de PET se prepararon a partir de botellas de PET coloreadas, tal como botellas de color azul y botellas de color rojo disponibles comercialmente. Se inició el calentamiento y, en 20 minutos, la mezcla de reacción había alcanzado la temperatura de reacción de 150-200 °C. La reacción se siguió a lo largo del tiempo tomando muestras de control en el proceso para medir la concentración de BHET producida en función del tiempo. La concentración de BHET se determinó con HPLC. Los resultados se enumeran en la Tabla 3.
- 25

Se encontró que las condiciones de reacción (temperatura, concentración del complejo catalizador, tipo y tamaño de nanopartícula) podían variar en intervalos amplios suficientes.

Tabla 3: Conversión de PET a BHET en función del tiempo para una reacción de despolimerización de PET de referencia estándar

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

5

#### Ejemplo 6

Después de la reacción de despolimerización, se añadió agua en una relación 1:1 y el complejo catalizador se separó de la corriente líquida que contiene el monómero mediante separación magnética. La fase líquida se decantó, dejando el complejo de captura como una capa tipo suspensión en el fondo del vaso de precipitados. El complejo catalizador podría redispersarse fácilmente con etilenglicol.

10

Para liberar los colorantes del complejo catalizador, se añadió un disolvente orgánico, en este ejemplo  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , y se agitó vigorosamente. El complejo catalizador se sedimentó magnéticamente, dejando un sobrenadante rojo o azul claro, dependiendo del tipo de botella empleada para las escamas. El sobrenadante podría decantarse y el complejo catalizador podría redispersarse nuevamente en etilenglicol.

#### Ejemplo 7

Los ejemplos 5 y 6 se repitieron empleando botellas de PET blancas que contenían pigmento de color blanco, aparentemente  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, cuando se realizó la sedimentación magnética en presencia del disolvente orgánico para liberar el pigmento, la fase líquida se quedó en el complejo catalizador sedimentado. Esto se dejó reposar durante la noche y una capa blanca de partículas de pigmento se sedimentó durante la noche encima del sedimento del complejo catalizador.

20

#### Ejemplo 8

La despolimerización se repitió en un recipiente de 1000 litros. La reacción de degradación se llevó a cabo a una temperatura en el intervalo de 180-210 °C. La concentración del complejo catalizador fue de aproximadamente 0,5% en peso, lo que no era muy crítico. Después de una duración predefinida de la reacción, por ejemplo 60-180 minutos, la mezcla de reacción se enfrió. Se añadió agua y la mezcla se llevó a una centrífuga para separación. Este tratamiento dio como resultado una primera disolución hidrofílica y una segunda fase. La disolución hidrofílica contenía una mezcla de agua y el disolvente, etilenglicol. La segunda fase tenía la forma de una suspensión, que contenía una porción significativa de material sólido. Al menos el 95% del flujo que ingresa a la centrífuga se convirtió en disolución hidrofílica. Por lo general, esto fue más del 98%, o incluso más del 99%. La disolución hidrofílica se condujo a través de un filtro de membrana para eliminar el material sólido a un adsorbente, es decir, carbón activo. Posteriormente, la temperatura de la disolución hidrofílica se enfrió adicionalmente a una temperatura inferior a la temperatura ambiente para efectuar la cristalización del monómero. Se observa que la relación entre la primera y la segunda fase podría variar mediante la duración de la reacción, y el grado de despolimerización. El complejo catalizador podría redispersarse fácilmente con etilenglicol. La disolución hidrofílica se alimentó a un filtro de membrana para eliminar las nanopartículas restantes. Si los agregados habían sido pretratados para eliminar las nanopartículas no agregadas, el filtro permanecía en gran parte vacío. Si los agregados no habían sido pretratados, el filtro de membrana contenía una cantidad significativa de nanopartículas. Tras el reciclaje y la reutilización de las nanopartículas agregadas, no se observó aumento en el llenado del filtro de membrana después de la centrífuga.

25

30

35

La reacción se siguió empleando espectroscopía UV/Vis. Los colorantes se extrajeron a partir de diferentes fracciones durante y después de la despolimerización empleando como disolventes adecuados acetona y acetonitrilo. Para lo mismo de la segunda fase, se empleó acetona como disolvente, como ya se había empleado para la extracción de la segunda fase. Para las otras muestras, se empleó de acetonitrilo. Se observa que el presente experimento se centró en colorantes moleculares. Los pigmentos inorgánicos, aunque hidrofílicos, se separan en la segunda fase, debido a su naturaleza particulada y/o interacción con las partículas magnéticas.

La Figura 2a muestra el espectro del material polimérico a degradar. En el intervalo visible están presentes varios picos distintos, principalmente en el intervalo de absorción azul (419 y 440 nm), y el intervalo de longitud de onda de absorción amarilla (580 y 621 nm). La absorción en el fondo es significativa (aproximadamente 0,2). Esto se debe a la presencia de material sólido. Un pico grande es visible a 330 nm. Esto se debe a la fuerte absorción del monómero (BHET) y de cualquier oligómero en el intervalo UV.

La Figura 2b muestra el espectro tanto para la disolución hidrofílica como para la segunda fase (después de la extracción). La segunda fase que incluye el complejo catalizador muestra principalmente la absorbancia en el intervalo de absorción amarillo. El espectro para la disolución hidrofílica no contiene ninguna señal en este intervalo. Esto confirma que la segunda fase que contiene el complejo catalizador y algunos oligómeros incluyen el color azul del material polimérico. Se cree que el color azul se adsorbe a las partículas de catalizador o se disuelve en el oligómero. Sin embargo, el espectro de la disolución hidrofílica contenía algo de absorción en el intervalo de absorción azul, y claramente más que el espectro de la segunda fase. El pico parece corresponder con los del material polimérico inicial. La señal es menos pronunciada, probablemente porque la disolución hidrofílica que incluye el agua diluye el color y con ello la señal.

La Figura 3a muestra otro espectro UV/Vis, que contiene los espectros de la disolución hidrofílica antes y después del tratamiento con carbón activo. Es evidente que se elimina el pico en el intervalo de absorción azul.

La Figura 3b muestra de nuevo otro espectro, en donde la diferencia entre los dos espectros en la Figura 3a se compara con la señal del polímero a degradar (Figura 2a). Todos los espectros están normalizados, es decir, los espectros tienen la misma intensidad y permiten una comparación uno a uno. La normalización se realizó para el pico grande a una longitud de onda de 330 nm. De esto se desprende claramente, que la diferencia entre los espectros en la Fig. 3a de la disolución hidrofílica muestra el mismo pico de absorción que el presente en el polímero. Este material se absorbe completamente en el carbón activo.

En resumen, por lo tanto, la presente invención proporciona un proceso mejorado para la degradación en monómeros de tereftato de polietileno (PET) y otros polímeros de condensación, tales como poliamidas, otros poliésteres, y similares. Particularmente, ha resultado posible terminar en un producto monomérico limpio, desprovisto de colorantes, también a escala industrial. Esto se logra en la invención en un proceso de varias etapas, en donde primero se realiza una separación mediante una separación por centrifugación, haciendo una diferenciación entre una segunda fase que es principalmente de naturaleza particulada y una primera fase que es principalmente de naturaleza líquida. La primera fase aún puede contener algunas nanopartículas, que después se pueden eliminar, por ejemplo, en un filtro de membrana. Además, la primera fase se trata con un material absorbente, tal como el carbón activo, para eliminar los compuestos moleculares restantes. El proceso mejorado se logra especialmente por medio de un complejo catalizador con un tamaño de partícula medio en el intervalo de 200-350 nm. Esto es particularmente una media, y no se incluye que estén disponibles fracciones menores de otros tamaños, en la medida en que puedan separarse de un líquido en un tratamiento centrífugo. Se descubrió que el tamaño y posiblemente la microestructura es más importante para la catálisis que el área superficial máxima. El cuerpo de partículas magnéticas tiene un área superficial específica de 15-30 m<sup>2</sup>/g. Este cuerpo está presente como un agregado de nanopartículas magnéticas.

**REIVINDICACIONES**

1. Un complejo catalizador para la catálisis de degradación de un material polimérico de condensación, comprendiendo dicho complejo:

- un cuerpo de partículas magnéticas que contiene óxido de hierro en su superficie;

5       - una pluralidad de grupos catalíticos injertados en la superficie de óxido de hierro del cuerpo de partículas magnéticas, cuyos grupos catalíticos comprenden un resto puente y una entidad catalizadora, en donde el resto puente comprende un grupo funcional para adhesión o unión a la superficie de óxido de hierro y un grupo enlazador hacia la entidad catalizadora, y en donde la entidad catalizadora comprende un resto heterociclo aromático cargado positivamente, y un resto cargado negativamente para equilibrar el resto aromático cargado positivamente, en donde el resto puente comprende un grupo silanol como un grupo funcional para la adhesión y un grupo alquilo como un grupo enlazador entre el grupo silanol y el resto aromático heterocíclico,

en donde el cuerpo de partículas magnéticas es un agregado que comprende nanopartículas magnéticas con un diámetro de media numérica de 200-350 nm, en donde el cuerpo de partículas tiene un área superficial específica de 15-30 m<sup>2</sup>/g.

2. El complejo catalizador de la reivindicación 1, en donde el cuerpo particulado es un cuerpo poroso, en donde la superficie comprende una superficie externa y una superficie porosa.

3. El complejo catalizador de la reivindicación 1-2, en donde las nanopartículas magnéticas tienen un tamaño de 2-20 nm.

4. El complejo catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el resto heterocíclico aromático cargado positivamente es un grupo imidazolio.

5. El complejo catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el resto puente se deriva de un monoalcoxi-trialquilsilano o un dialcoxi-dialquilsilano o una mezcla que comprende un monoalcoxi-trialquilsilano, un dialcoxi-dialquilsilano y/o un alquil-trialcoxisilano, en donde al menos uno de los grupos alquilo está funcionalizado para formar un grupo de enlace y en donde los grupos alquilo son grupos alquilo inferiores adecuadamente, tales como alquilo C1-C4.

6. Una composición que comprende el complejo catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en un vehículo líquido.

7. La composición según la reivindicación 6, en donde el vehículo líquido es un alcohol, y preferiblemente en donde el vehículo líquido alcohólico es un alcanodiol o un alcanotriol, tal como glicol, glicerol, propilenglicol.

8. Un método para degradar un material polimérico de condensación elegido del grupo de poliésteres, poliamidas, poliaminas y poliéteres, y preferiblemente ser tereftalato de polietileno, en una reacción de degradación catalizada por un complejo catalizador en forma sólida, en donde un vehículo líquido actúa como un reactivo en la reacción de degradación,

cuyo complejo catalizador es un complejo de nanopartículas magnéticas y unido a él una pluralidad de grupos catalíticos que comprenden un resto puente y una entidad catalizadora, en donde el resto puente comprende un grupo funcional para la adhesión o unión a la nanopartícula y un grupo enlazador hacia la entidad catalizadora, y en donde la entidad catalizadora comprende un resto heterociclo aromático cargado positivamente, y un resto cargado negativamente para equilibrar el resto aromático cargado positivamente,

cuyo método comprende las etapas de

- proporcionar el complejo catalizador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-5;
- proporcionar el polímero a degradar;
- mezclar el complejo catalizador, el polímero a degradar, y el vehículo líquido;
- llevar a cabo la reacción de degradación para obtener una mezcla que comprende monómero, oligómero, vehículo líquido y complejo catalizador;
- agregar un medio polar, particularmente agua o una disolución acuosa, a la mezcla, para obtener una disolución hidrofílica que comprende monómero y una segunda fase que comprende oligómeros y complejo catalizador; y
- separar la primera fase acuosa de la segunda fase en una centrifuga.

9. El método según la reivindicación 8, en donde la adición de un medio polar conduce a la precipitación de los oligómeros, en donde un primer aditivo presente inicialmente en el material polimérico entra en la segunda fase.
10. El método según la reivindicación 9, en donde un segundo aditivo presente inicialmente en el material polimérico permanece en la disolución hidrofílica y posteriormente se elimina por adsorción.
- 5 11. El método según la reivindicación 10, en donde el monómero se separa de la disolución hidrofílica por medio de cristalización después de la adsorción del segundo aditivo.
12. El método según cualquiera de las reivindicaciones 9-11, en donde la segunda fase se lava con un agente de lavado, preferiblemente después de una pluralidad de ciclos, para eliminar el primer aditivo.
- 10 13. El método según la reivindicación 9-12, en donde el primer aditivo y cualquier segundo aditivo son colorantes, tales como un pigmento o un tinte.
14. El método según cualquiera de las reivindicaciones 9-13, en donde la segunda fase se redispersa y en donde las nanopartículas magnéticas se separan de otras formas de partículas mediante la aplicación de un campo magnético externo.
- 15 15. El método según cualquiera de las reivindicaciones 8-14, en donde el material polimérico de condensación es un material de desecho que comprende además uno o más aditivos.

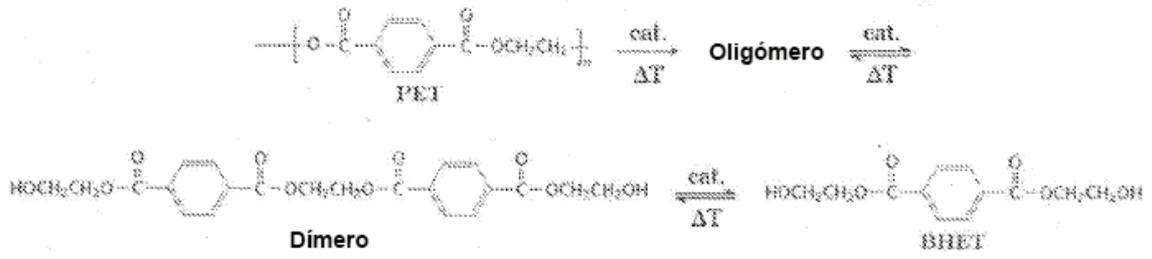


Fig. 1a

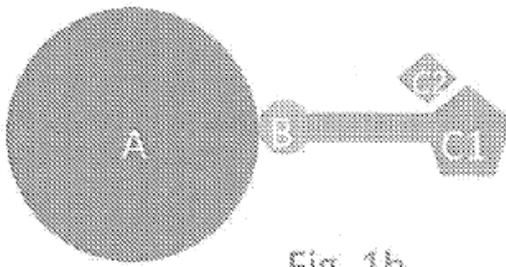


Fig. 1b

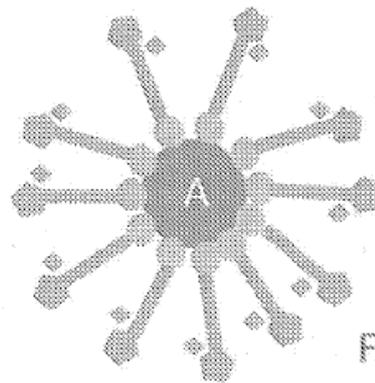
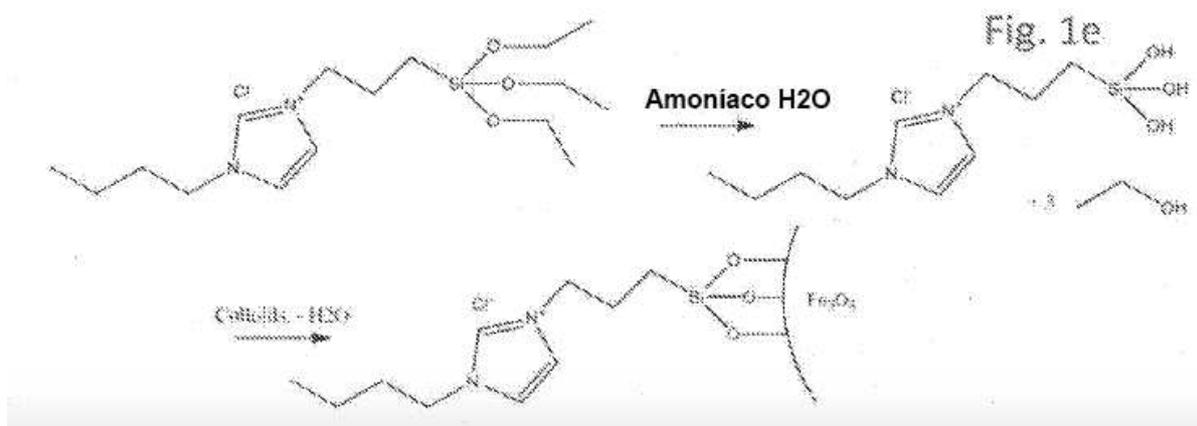
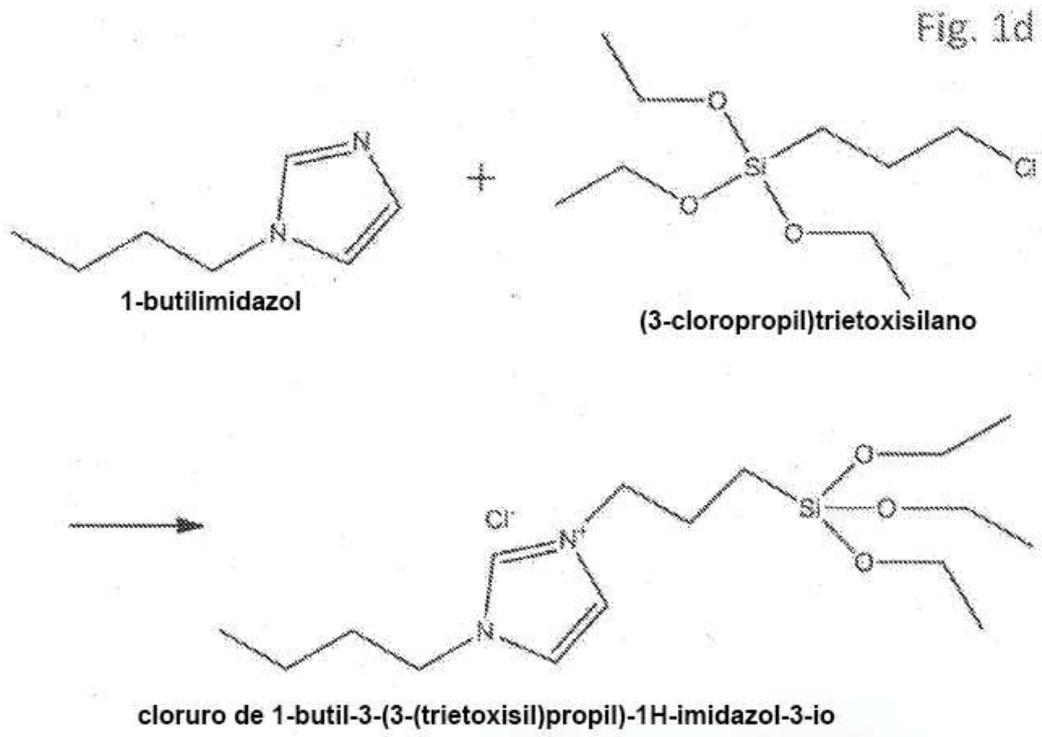


Fig. 1c



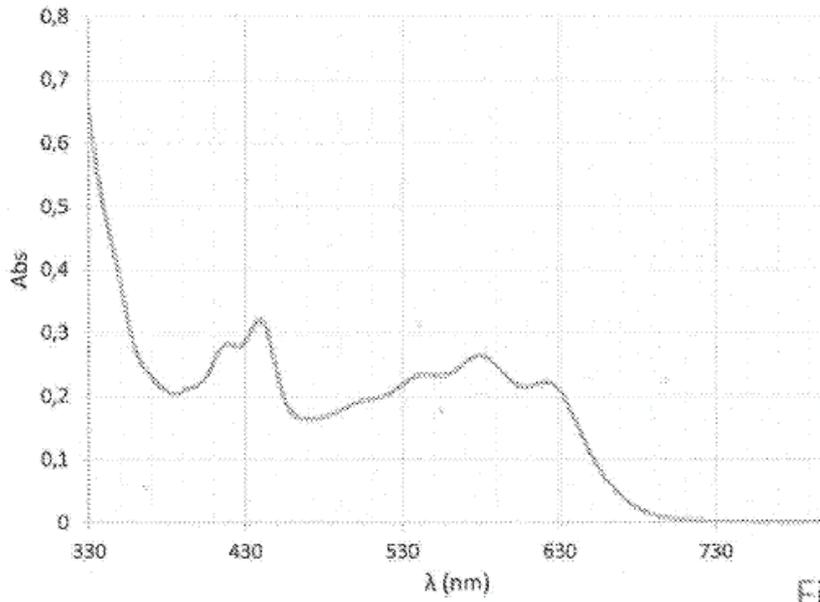


Fig. 2a

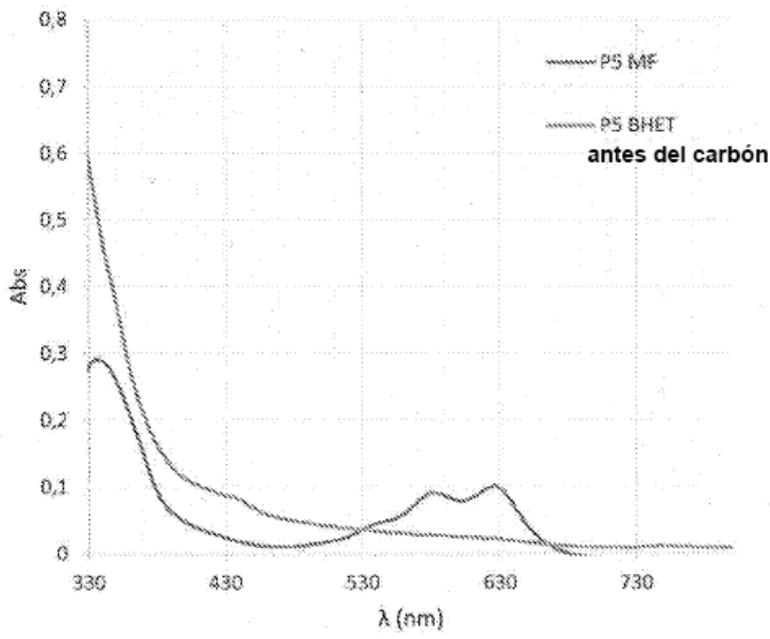


Fig. 2b

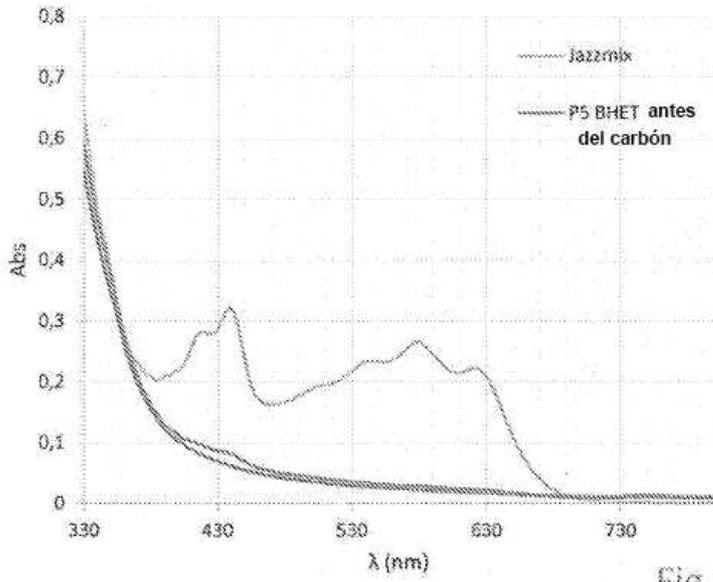


Fig. 3a

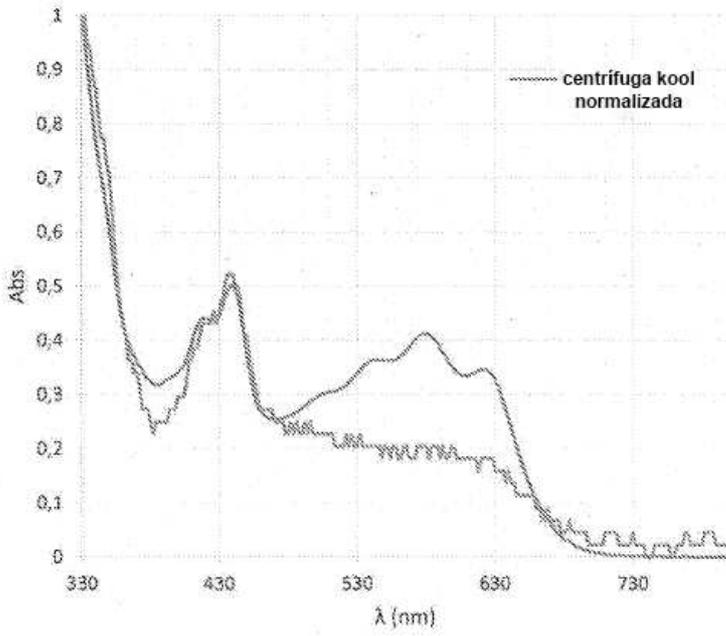


Fig. 3b