



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 297 698**

51 Int. Cl.:
C08J 11/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05733518 .4**

86 Fecha de presentación : **14.04.2005**

87 Número de publicación de la solicitud: **1737903**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.01.2007**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento con disolvente de un plástico.**

30 Prioridad: **15.04.2004 EP 04101559**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2008

73 Titular/es: **Solvay S.A.**
rue du Prince Albert, 33
1050 Brussels, BE

72 Inventor/es: **Vandenhende, Bernard y**
Fassiau, Eric

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 297 698 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el tratamiento con disolvente de un plástico.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento adecuado para la recuperación de plásticos de mezclas de estos que contienen disolventes.

10 Los plásticos se usan extensamente para la fabricación de una diversidad de artículos flexibles o rígidos, por ejemplo, toldos, telas revestidas y otros elementos para el revestimiento de interiores de vehículos, tuberías, marcos de ventanas o cables de potencia aislados, revestimientos poliméricos de tejados, revestimientos poliméricos de suelos, papel para pared revestido de polímeros y similares.

15 Independientemente de la naturaleza del artículo, con frecuencia nos encontramos con la tarea de extraer polímeros de mezclas, por ejemplo, soluciones, en las que estos están presentes. Por ejemplo, pueden presentarse soluciones de polímeros al finalizar ciertos procedimientos de polimerización (“en solución”) y/o durante la limpieza de ciertas instalaciones empleadas durante su fabricación.

20 Por otro lado, durante el reciclado de polímeros se puede formar una corriente mixta que contiene polímero(s). En este sentido, la molienda intensiva de estos artículos puede proporcionar una mezcla de partículas de composición heterogénea, que pueden dificultar su purificación y reutilización. Además, en el caso de artículos reforzados con fibras (tales como artículos reforzados con fibra de poliéster), las fibras forman con frecuencia una especie de relleno que complica la reutilización de los artículos molidos.

25 Las solicitudes de patente internacional WO 01/23463 y WO 01/70865 y las patentes/solicitudes francesas FR 2776663, FR 2833267, FR 03.08690 y FR 03.08691 a nombre de SOLVAY se refieren a un procedimiento para reciclar un plástico (PVC) y/o recuperar un plástico de una solución de dicho plástico en un disolvente (MEK). Estas patentes se incorporan como referencia en su totalidad a todos los efectos.

30 Los procedimientos descritos en estos documentos incluyen la precipitación del polímero en una solución añadiendo uno o más componentes no disolventes (por ejemplo, agua) en fase vapor (para facilitar la evaporación del disolvente) y/o en fase líquida (para facilitar la precipitación del polímero) y eliminar el disolvente bien por atomización (como en el documento FR 2833267) o por destilación azeotrópica (como en las otras solicitudes citadas).

35 Un procedimiento típico de destilación azeotrópica transcurre como sigue. Se añade progresivamente un componente no disolvente a una solución que contiene polímero. Tan pronto como el disolvente ha absorbido suficiente componente no disolvente (por ejemplo, vapor condensado o más agua), la resina precipitará junto con cargas, estabilizadores, pigmentos dispersados todavía en la fase orgánica mayoritaria, plastificantes y otros líquidos, por ejemplo, estabilizadores líquidos, pueden precipitar junto con la resina o permanecer todavía en solución en la fase orgánica. A medida que aumenta el componente no disolvente añadido, el sistema pasa de un medio monofásico constituido por una fase rica en disolvente que contiene el polímero y cantidades minoritarias de componente no disolvente, a un medio bifásico. Ese medio bifásico inicial está constituido, por un lado por una fase mayoritaria rica en disolvente que contiene el polímero y, además por otro lado, una fase de componente no disolvente minoritaria de gotas ricas en componente no disolvente dispersadas en la fase de disolvente. Seguidamente, después de la adición de una cantidad determinada de componente no disolvente (por ejemplo, vapor/vapor y/o líquido) en base al diagrama de fases del disolvente y el componente no disolvente, se produce una inversión de las dos fases. En este sentido, la fase mayoritaria se convierte en fase rica en agua con la fase dispersada de gotas de fase rica en disolvente que contiene el polímero ya precipitado. Durante dicho procedimiento, la inyección de vapor hace posible la eliminación sustancial del disolvente por destilación azeotrópica.

50 El disolvente recuperado se puede convertir, después de decantar, en una fase de disolvente saturada en componente no disolvente y una fase de componente no disolvente saturada en disolvente. En tales casos, ninguna de las fases tiene la capacidad de disolver el polímero (por ejemplo, en el caso de MEK). Así, es necesario reducir el contenido de componente no disolvente en la fase disolvente necesita reducirse con el fin de permitir su posterior reutilización.

55 Una solución que se propuso por el cesionario de esta solicitud en la solicitud de patente WO 01/70865, se refiere al uso de hexano como “agente de separación de fases” (“PSA” del inglés “Phase Separating Agent”) que lleva a la decantación del líquido que tiene una composición parecida a la del azeótropo en una fase acuosa y una fase consistente esencialmente en disolvente. La adición de hexano a la mezcla disolvente:componente no disolvente permite no solo una decantación más sencilla de las mezclas que tienen una composición parecida al azeótropo, sino también un aumento en la potencia disolvente de la fase rica en disolvente con respecto al plástico en cuestión. Por tanto, el procedimiento se hace más flexible, requiere menos energía y es menos costoso. Dichos procedimientos pueden ofrecer una solución sencilla, económica, viable y relativamente no contaminante que también permite la recuperación de plásticos de alta pureza.

65 Aunque tales procedimientos pueden ser eficaces en la recuperación del disolvente, se ha descubierto que tales procedimientos también limitan de forma no deseada la cantidad de plástico que se puede tratar de forma eficaz en soluciones que contienen estos agentes. Concretamente, el PSA hace que las partículas de polímero se peguen entre sí durante la precipitación si la solución tratada está demasiado concentrada. Así, la cantidad de plástico que se puede

ES 2 297 698 T3

recuperar en una operación de reciclado es limitada, lo cual no es deseable puesto que menores concentraciones de polímero en el disolvente significan mayores requerimientos energéticos por cantidad unitaria de polímero.

Se ha desarrollado previamente una mejora por el cesionario, que permite un aumento en la concentración de polímero en el disolvente, reduciendo la cantidad de energía necesaria para eliminar el disolvente. Este proceso se ha descrito en la solicitud de patente anterior de Solvay (FR 03.08691 publicada como FR 2857670). En este desarrollo, se somete el disolvente condensado a una etapa de decantación en presencia de PSA, sometiéndose entonces la fase superior, la fase orgánica que contiene el disolvente, el PSA y parte del componente no disolvente a destilación con el fin de eliminar el PSA antes de reutilizar el disolvente en la disolución.

No obstante, puesto que no hay PSA presente durante la etapa de disolución, dichos procedimientos pueden limitar también de forma no deseable la cantidad de plástico que se puede tratar de forma eficaz en soluciones que contienen estos agentes. Así, la cantidad de plástico que se puede recuperar en una operación de reciclado está todavía limitada de forma no deseada.

En el caso citado anteriormente, se ha descrito también que el PSA se puede eliminar entre la etapa de disolución-eliminación de insolubles y la etapa de precipitación. Esta eliminación se puede conseguir por destilación aunque esto afectará a la morfología de las partículas.

La presente invención se basa en la observación de que la eliminación del PSA se puede aplicar después de la disolución-eliminación de insolubles y antes de, o durante la precipitación del polímero, eliminando por extracción el PSA de la solución usando una composición de extracción apropiada. La clave parece ser que el agente de separación de fases debería estar presente durante la disolución del polímero, pero ser eliminado de hecho antes de completar la precipitación del polímero en partículas sólidas. Con el fin de evitar una precipitación sustancial durante la extracción, la composición de extracción contendrá suficiente disolvente para reemplazar el disolvente evaporado y mantener la concentración del polímero prácticamente sin alterar (de cualquier modo, normalmente se produce una ligera precipitación puesto que se elimina el PSA; esto se explicará con más detalle más adelante).

De acuerdo con una realización preferida de la invención, se hace uso de una composición de extracción que se genera, al menos en parte, durante la etapa de eliminación del disolvente del mismo proceso o de un proceso similar al mismo. Al hacer esto, nos aprovechamos de una composición ya disponible en el proceso o en uno similar/paralelo de modo que de nuevo se pueden obtener ahorros.

Por tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento con disolvente de un plástico, que comprende:

- (a) disolver el plástico poniéndolo en contacto con un disolvente y con al menos un agente de separación de fases (PSA) compatible con el disolvente y que puede mejorar la disolución del plástico en el disolvente;
- (b) precipitar el plástico poniendo en contacto la solución con al menos un componente no disolvente de modo que se obtenga una mezcla disolvente/no disolvente que contiene partículas de plástico precipitadas; y
- (c) eliminar sustancialmente el disolvente de la mezcla y recuperar las partículas de plástico sólidas,

en el que después de la etapa (a) pero antes de la etapa (c), tiene lugar una etapa (d) de extracción durante la cual se elimina al menos una porción sustancial del PSA de la solución o de la mezcla, usando dicha etapa (d) de extracción una composición de extracción que incluye disolvente en una cantidad suficiente para reemplazar el evaporado y mantener la concentración de polímero en la solución o en la mezcla prácticamente sin verse afectada.

El plástico en cuestión puede ser de cualquier tipo. Puede ser un polímero no polar, tal como un polímero de etileno (PE), propileno (PP), estireno (PS), carbonato (PC) y similares. puede ser un polímero polar, tal como un polímero de cloruro de vinilo (PVC) o de cloruro de vinilideno (PVDC) o PVDF. El término PVC se sobreentiende que se refiere a cualquier homo- o copolímero que contiene al menos 50% en peso de cloruro de vinilo, o incluso mezclas de estos materiales, tal como PVCABS y similares.

El plástico puede obtenerse de cualquier forma reconocida en la técnica. Por ejemplo, el plástico puede ser el desecho de un proceso de polimerización, de la mezcla o del uso del plástico, opcionalmente en un estado líquido o de pasta u opcionalmente incluso en solución en un disolvente. Puede ser también artículos sólidos que comprenden uno o más aditivos comunes, tales como plastificantes, estabilizadores, antioxidantes, retardantes de la llama, pigmentos, cargas y similares, incluyendo fibras reforzantes. Estas fibras pueden ser de cualquier tipo, naturales o sintéticas; es particularmente posible el uso de fibras de vidrio, fibras de celulosa o fibras plásticas. Las fibras son con frecuencia plásticas y en particular fibras de poliéster.

Estos artículos pueden estar en configuración de forma flexible o rígida, por ejemplo, tuberías, recipientes, láminas para cubrir el suelo, toldos, marcos de ventanas, vainas de aislamiento de cables de potencia y similares. Los artículos pueden haber sido fabricados por cualquier técnica conocida: moldeo por extrusión, revestimiento, por inyección y similares. Se puede demostrar que es de interés triturar estos artículos reduciéndolos a fragmentos más pequeños que son fáciles de manipular y por disolución en el procedimiento de acuerdo con la invención. En la solicitud de patente

ES 2 297 698 T3

EP 945481 anteriormente citada se describen tratamientos apropiados de trituración. La solicitud de patente europea anterior se incorpora en la presente solicitud como referencia en su totalidad a todos los efectos.

5 En el procedimiento de recuperación de la invención, el plástico se puso en contacto con un disolvente capaz de disolver el mismo, así como con un agente de separación de fases (PSA) antes de someterse a precipitación.

Naturalmente, los términos “disolvente”, “agente de separación de fases” y “componente no disolvente”, que se definirán más adelante, se refieren bien a sustancias puras o a mezclas de sustancias.

10 En este sentido, se apreciará que, sin embargo, si el artículo está reforzado con fibra, la mezcla de disolvente-agente de separación de fases no llevará a disolución los constituyentes distintos del plástico que se va a reciclar. La recuperación de cualquier material de refuerzo o “accesorios” presentes, tales como rebordes metálicos de fijación, etiquetas, conductores metálicos y similares, que se hayan incorporado al, o unido al, plástico y que no se hayan separado del mismo antes de ser sometido al procedimiento de acuerdo con la invención, se describe en una solicitud de patente anterior de Solvay, EP 945481.

15 Se puede emplear cualquier disolvente adecuado para disolver el plástico en cuestión. El disolvente se selecciona preferiblemente entre líquidos que tienen un parámetro de solubilidad (para lo cual se aporta una definición y valores experimentales en “Properties of Polymers”, D. W. Van Krevelen, 1990 Edition, páginas 200-202, y también en “Polymer Handbook”, J. Brandrup and E. H. Immergut, Editores, Segunda Edición, página IV-337 a IV-359) próximo al parámetro de solubilidad del plástico que se va a disolver.

20 El disolvente es por lo general un disolvente orgánico, con preferencia un disolvente orgánico polar como MEK (metil etil cetona), que dan buenos resultados con un gran número de polímeros y, en particular, con polímeros halogenados como PVC. Otros disolventes adecuados son: DEK, MIBK, THF, ciclohexanona, ciclopentanona, que da buenos resultados con muchos polímeros y, en particular, son adecuados para usar con polímeros como PVC, ABS, PVDF y mezclas como PVC/ABS, PC-ABS y similares.

25 En contraste con lo anterior, los componentes no disolventes incluyen los materiales que no son eficaces para disolver cantidades sustanciales de los plásticos deseados. Estos se seleccionan preferiblemente para que tengan un parámetro de solubilidad notablemente diferente al del plástico a disolver. “Notablemente diferente” se refiere a que difiere en más de 6 unidades; como complemento, “próximo a” significa que difiere en menos de 4 unidades, preferiblemente no más de 1,8 unidades.

30 Ejemplos específicos de componentes no disolventes adecuados incluyen líquidos orgánicos como agua (particularmente adecuado en el caso de polímeros solubles en medios no acuosos). Se prefiere el agua a la vista de aspectos medioambientales y económicos asociados generalmente con procesos industriales. Por otro lado, el agua puede proporcionar ciertas ventajas, por ejemplo, puede crear una mezcla azeotrópica con diversos disolventes polares como MEK, que hace posible facilitar la eliminación del disolvente por destilación azeotrópica.

35 Los agentes de separación de fases (PSA) adecuados para usar en la invención incluyen los compuestos que favorecen la decantación de mezclas disolvente-no disolvente para el plástico.

40 De acuerdo con la presente invención, este PSA es, además, compatible con el disolvente e incompatible con el componente no disolvente y es capaz de mejorar la disolución del plástico por el disolvente. Así, este agente de separación de fases está prácticamente ausente en la fase rica en componente no disolvente que proviene del proceso de decantación y puede también favorecer la producción de un plástico sustancialmente exento de este agente. Ejemplos de agentes adecuados son n-hexano, iso-hexano comercial y similares.

45 Así, este PSA es una sustancia capaz de mejorar la capacidad del disolvente para disolver el polímero. Lo más preferible, es una sustancia que también es no miscible con el componente no disolvente y en realidad lo repele (es decir, previene que entre en la fase disolvente).

50 Se apreciará que el agente de separación de fases también puede describirse en términos de parámetros de solubilidad. Por ejemplo, aunque el parámetro de solubilidad del disolvente es próximo al del plástico, el parámetro de solubilidad del agente de separación de fases es:

- 55
- menor que el parámetro de solubilidad del plástico si el parámetro de solubilidad del componente no disolvente es mayor que el del plástico
 - mayor que el parámetro de solubilidad del plástico si el parámetro de solubilidad del componente no disolvente es menor que el del plástico.
- 60

65 Las soluciones que se pueden tratar por el procedimiento de acuerdo con la presente invención tienen una concentración de polímero tal que su viscosidad no es perjudicial para el proceso global de reciclado (por ejemplo, el componente no disolvente puede mezclarse gradualmente y/o dispersarse en la solución de modo que pueden tener lugar tanto la interacción como la precipitación). En el procedimiento de acuerdo con la invención, se puede trabajar con concentraciones de polímero mayores o iguales que 100 g/l de disolvente, incluso hasta 250 g/l e incluso,

ES 2 297 698 T3

300 g/l. No obstante, el contenido en polímero no supera de forma típica 500 g/l, incluso 400 g/l. El procedimiento de la invención hace posible aumentar la concentración de plástico en el disolvente desde 12% hasta 25%, 30% incluso 40% (en masa, de plástico frente a disolvente).

5 El procedimiento de disolución tiene lugar por lo general a una presión de al menos presión atmosférica, más específicamente al menos $1,5 \times 10^5$ Pa. Esta presión no supera ventajosamente 10×10^5 Pa, preferiblemente 5×10^5 Pa.

10 La temperatura del procedimiento de disolución es por lo general de al menos 75°C, más específicamente 100°C; por lo general no supera 125°C, más específicamente 110°C.

Además, puede resultar ventajoso trabajar en una atmósfera inerte, por ejemplo, en nitrógeno, para evitar cualquier riesgo de explosión o de degradación del disolvente, del componente no disolvente y/o del agente de separación de fases.

15 De acuerdo con la invención, es de suma importancia que el PSA esté presente durante la etapa (a) de disolución debido a que el PSA se elige para que mejore la solubilización del polímero por el disolvente. Esto permite tratar más plástico y además, tratar plásticos que pueden contener algo de componente no disolvente (muchas fuentes disponibles de desechos plásticos que incluyen agua, un componente no disolvente bien conocido de la mayoría de los plásticos).

20 De acuerdo con la invención, el plástico se precipita primero poniendo en contacto la solución con un componente no disolvente y luego, se elimina sustancialmente el disolvente del medio (que ya no es una solución sino una mezcla del disolvente y el componente no disolvente).

25 En el procedimiento de la invención, el agente de separación de fases se elimina extrayendo antes de la etapa (c) de eliminación, es decir, antes de la recuperación final de las partículas de plástico sólidas. "Extracción" se refiere a desvolatilización (es decir, evaporación) usando una composición de extracción que comprende una corriente de vapor denominada gas de extracción. En esta etapa de extracción, el gas de extracción se emplea para eliminar una fase gaseosa, fase que contiene al menos una porción sustancial del PSA, de la mezcla que contiene plástico. La fase evaporada comprenderá de forma típica una mezcla del PSA con el disolvente y una pequeña cantidad de componente no disolvente. Puesto que durante esta etapa, el PSA se elimina gradualmente, entra gradualmente en la fase en solución más componente no disolvente, por lo que parte del plástico puede empezar a precipitar.

35 En el caso de que solo se use un gas como composición de extracción, este gas de extracción, una vez introducido en la solución que contiene polímero, condensará en la solución que contiene polímero como componente "sustitutivo" para la mezcla de PSA/disolvente evaporada. En el caso de que se usen tanto un gas como un líquido como composición de extracción, sus composiciones equilibradas serán tales que, de nuevo, se producirá una sustitución del disolvente evaporado.

40 En la etapa de extracción, la composición de extracción se puede introducir en el proceso desde una fuente externa o, con preferencia, se puede reciclar desde otro punto en el proceso al menos una porción de la composición de extracción. Por ejemplo, una corriente de la etapa (c) de eliminación de disolvente puede comprender una mezcla de disolvente y no disolvente, por ejemplo, en condiciones azeotrópicas. Dicha corriente puede reutilizarse directamente como una composición de extracción.

45 La corriente reciclada también se puede tratar si, por ejemplo, está presente en un proceso discontinuo en el que reutilizar el mismo en forma de gas puede resultar demasiado difícil. En tales casos, la corriente reciclada también se puede tratar, por ejemplo, condensada, antes de usarse como medio de extracción y luego vaporizarse usando una caldera o vapor. Como alternativa, se puede usar como tal en combinación con una corriente de vapor.

50 Lo más preferible, en el procedimiento de acuerdo con la invención, la etapa (c) de extracción (c) usa una composición de extracción generada durante la etapa (c) del mismo proceso o de otro similar, preferiblemente que funciona en paralelo.

55 De hecho, existen a saber dos formas de llevar a cabo el procedimiento de la invención: de forma discontinua o continua. De forma general, si se elige la destilación azeotrópica como medio para eliminar el disolvente en la etapa (c), será un procedimiento discontinuo. Por otro lado, si se elige secado por pulverización (o atomización), puede ser un procedimiento discontinuo o continuo, siendo el último preferido.

60 Óptimamente, cuando se emplea un procedimiento discontinuo que emplea destilación azeotrópica e inversión de fases para ayudar a recuperar el polímero (véase más adelante), la composición de extracción es típicamente una mezcla del disolvente y el componente no disolvente obtenido básicamente:

65 - bien por vaporización de una mezcla azeotrópica condensada del disolvente y el componente no disolvente obtenido durante la etapa (c) de eliminación de disolvente de un lote previo por una caldera o usando vapor;

ES 2 297 698 T3

- o directamente usando un vapor azeótropo generado durante la etapa (c) de eliminación del disolvente de otro lote, que funciona en paralelo con dicho lote;
- o mezclando una mezcla azeotrópica condensada de un lote previo y un vapor no disolvente.

5 En el caso de dos lotes que funcionan en paralelo, al menos una etapa, a saber, la etapa de disolución, puede ser en común y, después de ella, se optimizará el tiempo para el funcionamiento de los dos lotes. El procedimiento de acuerdo con esta realización de la presente invención (destilación azeotrópica) también puede proporcionar el control más efectivo del tamaño de partículas del polímero recuperado de la mezcla por el uso de agentes dispersantes. En
10 este sentido, se puede emplear más de un agente dispersante, por ejemplo, uno que tenga una mayor afinidad por el componente no disolvente y otro que tenga mayor afinidad por el disolvente. Por ejemplo, agentes dispersantes adecuados incluyen tensioactivos, como bentonita, poli(alcohol vinílico), gelatina, ésteres o éteres de celulosa, (co) polímeros solubles en agua y similares. La cantidad de agente dispersante usada es por lo general mayor o igual que
15 0,001% en peso, en base al peso de PVC, preferiblemente mayor o igual que 0,01% o más preferiblemente mayor o igual que 0,1%. El contenido de agente dispersante es por lo general menor o igual que 5%, más específicamente 2%, más preferiblemente 1%.

Lo más preferible en este caso, es que la etapa (b) de precipitación transcurra en presencia de un agente dispersante que tiene una mayor afinidad por el componente no disolvente (agente dispersante (I)) y que la etapa (c) de eliminación
20 de disolvente transcurra en presencia de un agente dispersante que tenga una mayor afinidad por el disolvente (agente dispersante (II)).

En el procedimiento de acuerdo con esta realización de la presente invención (destilación azeotrópica), como se ha explicado antes, la precipitación se inicia muy temprano, mucho antes de la inversión de fase y eliminación del
25 disolvente. Por consiguiente, en esta realización, llevar a cabo la extracción con un medio que contiene un componente no disolvente puede inducir ya cierta precipitación de modo que las etapas (b) y (d) pueden desarrollarse al mismo tiempo.

No obstante, en un aspecto de la invención, se puede introducir una porción del componente no disolvente en la
30 mezcla antes de la extracción del PSA (es decir, en este caso se lleva a cabo una etapa (b) separada antes de la etapa (d)). Esta se debe hacer bajo agitación de modo que el componente no disolvente se disperse eficazmente en la fase orgánica y no se mezcle con la fase orgánica, también gracias a la presencia del PSA.

La extracción del PSA se lleva a cabo entonces, durante la cual la resina continuará precipitando (sin embargo no
35 completamente; se evitará una inversión de fase como se ha explicado antes) junto con los sólidos mientras que el disolvente absorbe cantidades crecientes del componente no disolvente altamente dispersado. En este sentido, aunque se inyecte gas de extracción, el PSA se puede extraer y el componente no disolvente será progresivamente absorbido por el disolvente, dando una precipitación suave de la resina junto con los sólidos (cargas, pigmentos y similares). Esto puede aumentar la eficacia del procedimiento y mejorar la morfología del producto final. Esta etapa del procedimiento
40 puede hacerse funcionar a presión atmosférica o a una presión ligeramente inferior como $0,5 \times 10^5$ Pa, $0,6 \times 10^5$ Pa.

La fase gas generada durante la extracción se condensa preferiblemente, luego se decanta y se reutiliza en un lote posterior (usándose la fase rica en disolvente que contiene el PSA para la etapa (a) de disolución, y usándose la fase
45 rica en componente no disolvente para la etapa (b) de precipitación).

Tras finalizar la extracción, se lleva a cabo una eliminación sustancial de disolvente por destilación azeotrópica usando al menos una fase rica en componente no disolvente. Con preferencia, se usa al menos una fase líquida y una vapor rica en componente no disolvente. Al final de dicha destilación se obtiene una suspensión de partículas
50 poliméricas en un medio rico en componente no disolvente. La producción de partículas sólidas en esta suspensión puede ser mayor o igual que 10% sin que haya aglomeración de las citadas partículas. De hecho, con el uso de agentes dispersantes como se han descrito antes, esta proporción puede ser incluso mayor o igual que 25%, incluso hasta 30%, usado junto con presión reducida y agente dispersante, evitando la nueva aglomeración.

La extracción y la destilación azeotrópica se pueden llevar a cabo en el mismo dispositivo, sucesivamente alimentado con la composición de extracción (rica en disolvente) y con la corriente(s) de destilación (rica en componente no
55 disolvente). No obstante, en el caso de al menos 2 lotes que funcionen en paralelo, estos se llevarán a cabo preferiblemente en dispositivos separados de modo que los gases que llegan de la etapa (c) de eliminación de disolvente de un lote se usen directamente para la extracción de la primera. Solo el primer lote de una serie debe incluir una etapa durante la cual se genera la composición de extracción (en lugar de reciclado).

Las partículas recogidas después de completarse la destilación se pueden aclarar, secar, centrifugar y/o tratarse por cualquier medio conocido antes de almacenar, comercializar y/o usar.

De acuerdo con otra realización, el procedimiento de la invención es un proceso continuo en el que la eliminación
65 del disolvente durante la etapa (c) se produce por secado por pulverización o atomización usando componente no disolvente como se describe en la solicitud FR 2833267 anteriormente citada, cuyo contenido se incorpora como referencia en la presente invención.

ES 2 297 698 T3

Con preferencia, en dicho caso, la composición de extracción es un gas básicamente constituido por la fase vapor generada durante la atomización. Incluso más preferiblemente, el disolvente y el componente no disolvente forman un azeótropo de modo que el gas de extracción es de nuevo una composición azeotrópica del disolvente y el componente no disolvente.

5

El uso de composiciones azeotrópicas es de hecho favorable puesto que estas permiten normalmente la evaporación a una menor temperatura y, por ello, reducen el consumo de energía.

10 En esta realización además, la etapa (d) de extracción va precedida preferiblemente por una etapa (b) de precipitación separada con el fin de obtener una buena morfología de partículas. Como alternativa o además de ello, la solución que se ha extraído se puede someter a otra precipitación mediante adición del componente no disolvente después de extracción pero antes de la atomización, esto consigue que la mezcla heterogénea tenga una menor viscosidad, recomendado en la patente FR anteriormente citada.

15 La extracción y precipitación pueden producirse en el mismo dispositivo, o en dispositivos diferentes.

El procedimiento de acuerdo con la invención se ha aplicado con éxito para el reciclado de PVC, seleccionando MEK (metil etil cetona) como disolvente y agua como componente no disolvente y un hidrocarburo alifático que tiene de 5 a 7 átomos de carbono como agente de separación de fases. Se han obtenido resultados adecuados seleccionando n-hexano como agente de separación de fases.

20

Se ilustrarán algunas realizaciones de la presente invención y se compararán con la técnica anterior (solicitud FR 03.08691 citada antes) por las figuras 1 a 4. En estas figuras, idénticos códigos de letra se refieren a operaciones idénticas, a no ser que se indique de otro modo.

25

El procedimiento de la técnica anterior ilustrado por la Figura 1 comprende las siguientes etapas:

- disolución (etapa (a));
- 30 - eliminación de insolubles (I);
- precipitación y eliminación de disolvente (etapas (b) & (c)) por inyección de fases acuosas generadas durante las etapas de decantación (D1 & D2) de un lote previo, vaporizándose (V) parte del mismo;
- 35 - por un lado recuperación de partículas plásticas sólidas (S) y por otro lado condensación (C) de los gases precedentes de las etapas (b) & (c);
- decantación (D1) de dichos gases condensados para obtener una fase acuosa y una fase orgánica, reciclándose la fase acuosa a las etapas (b) & (c) de un lote próximo;
- 40 - decantación (D2) de la fase orgánica, en presencia de PSA que procede de la etapa de destilación (DT) de un lote previo, que a su vez genera una fase acuosa (reciclada a las etapas (b) & (c) de un próximo lote) y una fase orgánica;
- 45 - destilación (DT) de dicha fase orgánica para dar, por un lado, el disolvente, que se recicla a la etapa de disolución (a) de un próximo lote y, por otro lado, el PSA, que se recicla a la segunda etapa de decantación (D2) de un lote siguiente.

Así, en el procedimiento de acuerdo con la Figura 1, el agente de separación de fases se elimina sustancialmente del medio líquido obtenido de la decantación (D2) antes de que dicho medio líquido se use de nuevo para la disolución. Este modo de trabajar posibilita, mediante el uso de un tampón disolvente (que es un "doble" del disolvente que está en tratamiento (decantación/disolución) mientras tiene lugar el ciclo de fabricación y que se usa durante el ciclo siguiente, mientras que, a su vez, se trata el disolvente usado del ciclo anterior), no prolongar la duración de los ciclos (o lotes) de fabricación.

55

No obstante, esto necesita disolvente y equipo adicionales.

La Figura 1 ilustra evidentemente un procedimiento discontinuo. En un sistema continuo, que usaría un secador por pulverización como se describe en la solicitud FR 2833267, la concentración de PSA en el disolvente también se reduce fuertemente antes de atomizar la suspensión formada.

60

Antes de esta invención, la única posibilidad era el uso de una destilación.

65 Gracias a la invención, que se ilustra en la Figura 2, es posible recuperar los gases generados en el atomizador (secador por pulverización; etapa (c)), donde el vapor de agua (Ve) es el medio de secado, e inyectar los mismos en la solución que viene de la disolución (a) - eliminación de insolubles (I) con el fin de eliminar el PSA (etapa (d)). Estos gases están compuestos esencialmente de MEK y agua, a una concentración cercana a la del azeótropo MEK-agua (12% de agua p/p). La inyección de dichos gases tiene lugar durante la etapa (d) de extracción, que va seguida (o como

ES 2 297 698 T3

en el modo anteriormente citado, precedida) por una etapa de precipitación (b) durante la cual la solución extraída se transforma en una suspensión que luego se atomiza en la etapa (c) para dar partículas de plástico sólidas (S). Se ha observado que la dispersión del componente no disolvente en la solución viscosa después de la eliminación del PSA, al mismo tiempo que se produce la precipitación de la resina, es menos eficiente que la mezcla del componente no disolvente mientras que aun está presente el PSA y posterior extracción del PSA mientras se produce la precipitación de la resina.

Los gases generados durante la extracción (d) se condensan (C) y decantan (D) con el fin de generar una fase disolvente que todavía contenga el PSA que se alimenta a la etapa (a) de disolución y una fase acuosa, sustancialmente exenta de PSA, que se alimenta a la etapa (b) de precipitación. La característica principal de esta realización es que el gas de extracción existe en el procedimiento y no se ha tenido que generar. Esto tiene como resultado un importante ahorro de energía, igual al consumo de la columna de destilación.

Además, la inversión para la unidad de extracción es menor que la de una unidad de destilación.

Cuando esta invención se usa en un sistema discontinuo, como el descrito en el documento FR 03.08691, es posible eliminar el PSA inyectando gases con una composición cercana a la de la mezcla azeotrópica. Este gas se puede generar por vaporización de gases (A) azeotrópicos condensados almacenados de un lote anterior usando una caldera o inyección de vapor (que se ilustra en la Figura 3). De forma alternativa, los gases azeotrópicos condensados se pueden inyectar como líquido en el precipitador de forma simultánea con la cantidad correcta de vapor para evaporarlos. Esto permite el uso de un depósito de compensación sencillo en lugar de una caldera.

Esto significa que dicho gas está disponible en el procedimiento. Después de limitar la inversión de fase durante la precipitación, no hay PSA residual presente y los gases condensados se pueden almacenar empezando desde la inversión de fase.

Ensayos realizados y simulación por ordenador indican que las cantidades de gases que se pueden recoger de este modo superan la cantidad necesaria de gases para extraer el PSA totalmente.

El procedimiento esquematizado en la Figura 3 comprende las siguientes etapas:

- disolución (etapa (a));
- eliminación de insolubles (I);
- (1): extracción y precipitación (etapas (d) & (b)) inyectando vapor azeotrópico obtenido de vaporización (Ve) de gases azeotrópicos condensados (A) almacenados de un lote anterior, condensándose (C1) y decantándose (D) la fase gas generada durante dicha extracción de modo que la fase orgánica de la misma se puede usar en la etapa (a) de disolución de un lote posterior;
- (2): precipitación posterior y eliminación de disolvente (etapa (c)) por inyección de la fase acuosa generada durante la etapa (D) de decantación de un lote previo y de vapor (Ve); condensación (C2) de los gases azeotrópicos así generados y almacenamiento (A) para el lote siguiente;
- (3): recuperación de partículas de plástico sólidas (S);

las etapas (1) a (3) tienen lugar en el mismo dispositivo.

El principio ilustrado en la Figura 3 se usó en el ejemplo siguiente (Ejemplo 1):

Se inició un lote con la siguiente alimentación:

Se alimentaron 67,86 kg de desechos (desechos poliméricos de cable eléctrico) en el depósito de disolución, con 2,5 kg de plastificante adicional. Se han usado 195 kg de disolvente caliente para la disolución a 100°C.

Concentración en la alimentación del precipitador (después de la filtración): 50 kg de compuesto/195 kg de disolvente (relación de 25,6%)

La solución se ha filtrado e inyectado en el depósito de precipitación.

Durante la inyección en el depósito de precipitación, tiene lugar una evaporación instantánea debido a la menor presión mantenida en este depósito.

Directamente después de que se transfiere toda la solución, se ha iniciado la extracción, inyectando 94 kg de gases con composición azeotrópica.

Durante esta inyección, llevada a cabo a presión constante, la temperatura llega al final a la temperatura exacta de ebullición del azeótropo. Se han evaporado 96 kg de disolvente del depósito (que contiene el PSA).

ES 2 297 698 T3

El procedimiento de precipitación fue el seguido en los documentos FR 03.089690 y 691 (usando 2 tipos de agentes de dispersión como se ha descrito antes).

Al finalizar, se obtuvo el mismo compuesto de PVC reciclado que en los casos citados anteriormente.

5

Una mejora adicional del procedimiento, ilustrada en la Figura 4 es usar los gases generados que vienen de la evaporación directamente en una unidad de extracción, sin condensar y volver a llevarlos a ebullición. Este es el caso de 2 lotes que funcionan en paralelo (en los que los gases que provienen de la etapa (c) de eliminación de disolvente del lote anterior se usan directamente para la extracción), como se ha explicado anteriormente. Solo el primer lote de una serie de lotes debe usar una etapa de vaporización de una mezcla azeotrópica (previamente almacenada - del último lote anterior de una serie previa -o que se prepara bajo demanda).

10

En este caso, el ahorro de energía es máximo y corresponde al consumo de la columna de destilación.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento con disolvente de un plástico, que comprende:

- 5 (a) disolver el plástico poniéndolo en contacto con un disolvente y con al menos un agente de separación de fases (PSA) compatible con el disolvente y que puede mejorar la disolución del plástico en el disolvente;
- 10 (b) precipitar el plástico poniendo en contacto la solución con al menos un componente no disolvente de modo que se obtenga una mezcla disolvente/no disolvente que contiene partículas de plástico precipitadas; y
- (c) eliminar sustancialmente el disolvente de la mezcla y recuperar las partículas de plástico sólidas,

15 en el que después de la etapa (a) pero antes de la etapa (c), tiene lugar una etapa (d) de extracción durante la cual se elimina al menos una porción sustancial del PSA de la solución o de la mezcla, usando dicha etapa (d) de extracción una composición de extracción que incluye disolvente en una cantidad suficiente para reemplazar el evaporado y mantener prácticamente sin que se vea afectada la concentración de polímero en la solución o en la mezcla.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición de extracción se genera, al menos en parte, durante la etapa (c) de eliminación de disolvente del mismo procedimiento o de uno similar.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es un procedimiento discontinuo en el que la etapa (c) de eliminación de disolvente se produce por destilación azeotrópica de la mezcla disolvente/componente no disolvente.

25 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la composición de extracción es esencialmente una mezcla de disolvente y componente no disolvente obtenida:

- 30 - bien por vaporización de una mezcla azeotrópica condensada del disolvente y el componente no disolvente obtenida durante la etapa (c) de eliminación de disolvente de un lote previo bien por una caldera o usando vapor;
- o directamente usando un vapor azeotrópico generado durante la etapa (c) de eliminación del disolvente de otro lote, que funciona en paralelo con dicho lote;
- 35 - o mezclando una mezcla azeotrópica condensada de un lote previo y un vapor del componente no disolvente.

40 5. Procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, en el que la etapa (b) de precipitación se produce en presencia de un agente dispersante que tiene una mayor afinidad por el componente no disolvente (agente dispersante (I)) y la etapa (c) de eliminación de disolvente se produce en presencia de un agente dispersante que tiene una mayor afinidad por el disolvente (agente dispersante (II)).

45 6. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, que es un procedimiento continuo en el que la etapa (c) de eliminación de disolvente se produce por secado por pulverización o atomización usando un componente no disolvente vaporizado.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la composición de extracción está constituida básicamente por la fase vapor generada durante la atomización.

50 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el disolvente y el componente no disolvente forman un azeótropo de modo que la composición de extracción es una composición azeotrópica del disolvente y el componente no disolvente.

55 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que parte del componente no disolvente está dispersado en la solución antes de la etapa (d) de extracción.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero es PVC, el disolvente es MEK, el componente no disolvente es agua y el PSA es hexano.

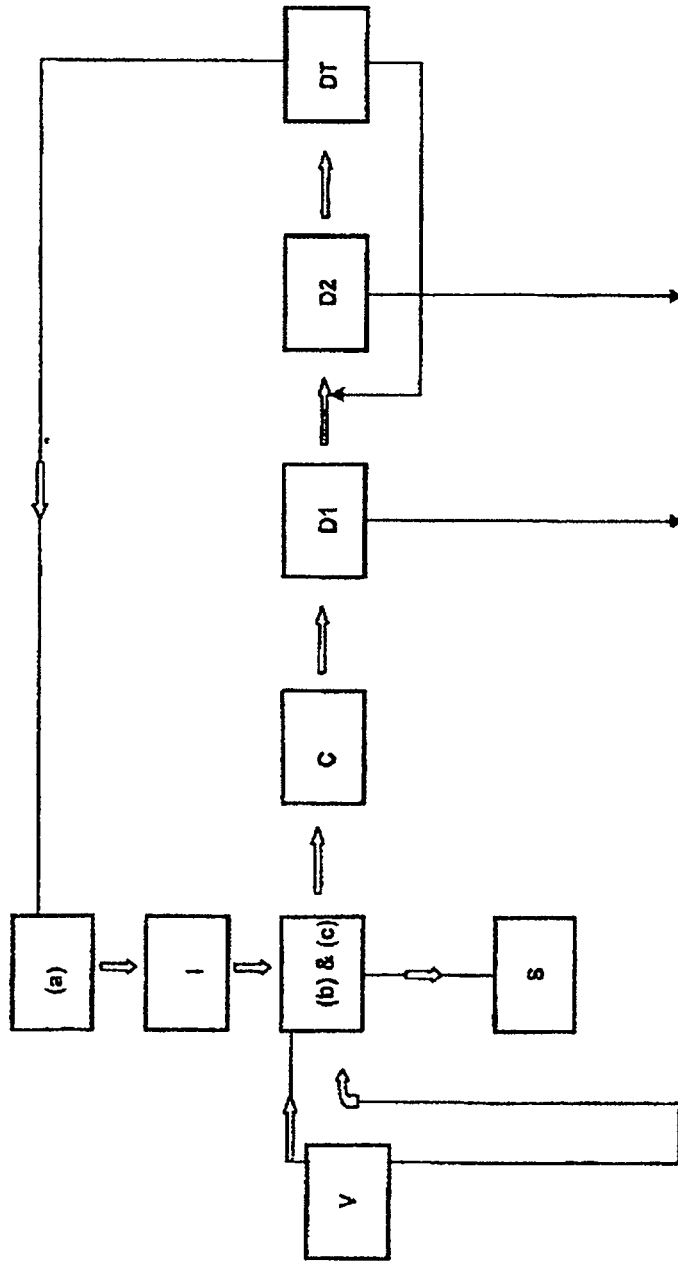


Fig. 1

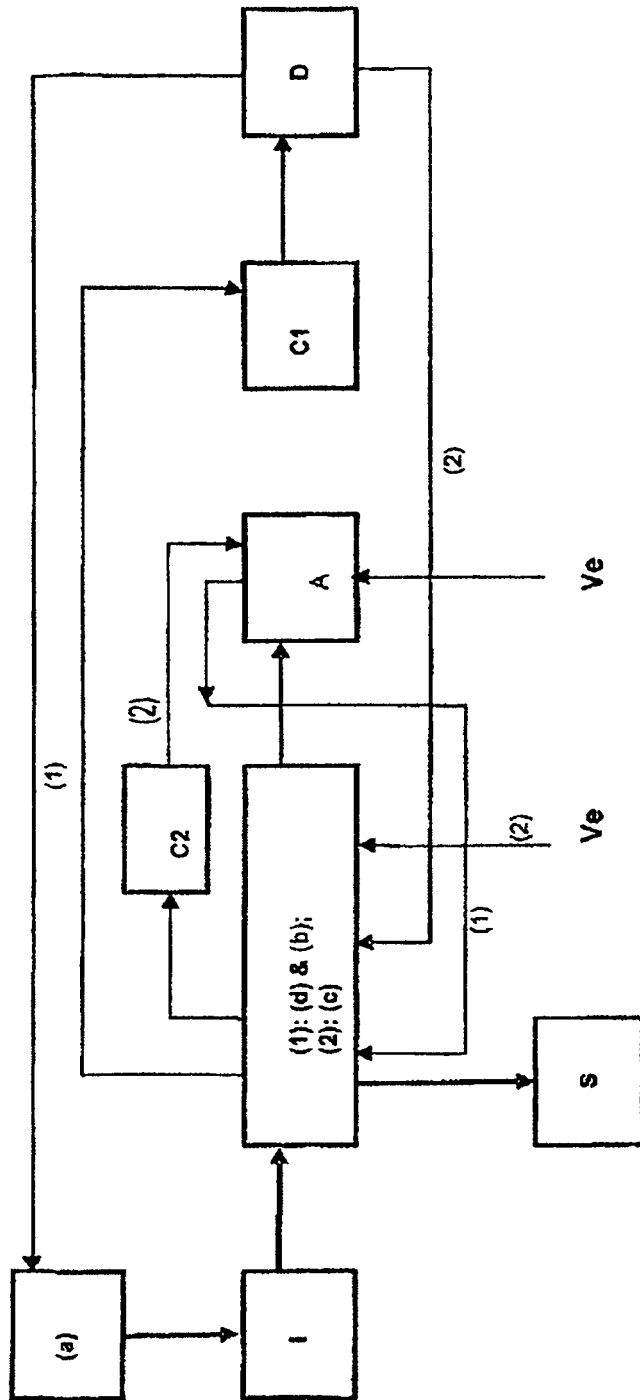


Fig. 3

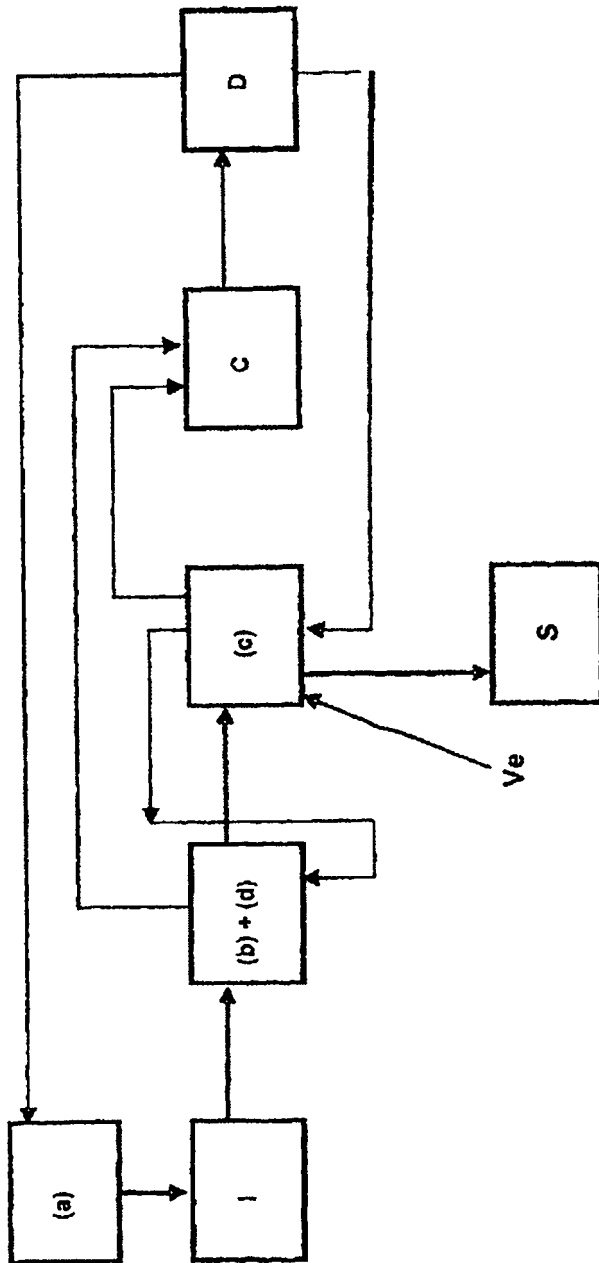


Fig. 4