(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 899 118**

(51) Int. CI.:

C08J 11/16 (2006.01)
C08J 11/18 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2017 PCT/IB2017/051838**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **12.10.2017 WO17175100**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2017 E 17778755 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.08.2021 EP 3440128**

(54) Título: **Reciclaje de material compuesto de matriz polimérica**

(30) Prioridad:

05.04.2016 US 201662318555 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.03.2022

(73) Titular/es:

COMPOSITE TECH HOLDINGS LIMITED (100.0%)
3 Bunhill Row
London EC1Y 8YZ, GB

(72) Inventor/es:

GOSAU, JAN-MICHAEL y
ALLRED, RONALD E.

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Reciclaje de material compuesto de matriz polimérica

Campo de la invención

La presente invención se refiere en general al reciclaje de material compuesto de matriz polimérica. En particular, la invención se refiere a un proceso para separar material de refuerzo de material compuesto de matriz polimérica que comprende el material de refuerzo dentro de una matriz polimérica termoestable.

Antecedentes de la invención

Con una preocupación cada vez mayor por el agotamiento de los recursos naturales, se está realizando un esfuerzo coordinado para iniciar programas para el reciclaje de productos de desecho industrial y de consumo.

Si bien se han desarrollado tecnologías para reciclar muchos productos basados en polímeros, estos se han limitado principalmente a productos de polímeros termoplásticos no compuestos. Por ejemplo, existen en la actualidad extensos programas para el reciclaje de poli(tereftalato de etileno) (PET), particularmente en forma de botellas de refrescos de desecho.

Los compuestos de matriz polimérica se utilizan ampliamente en la sociedad moderna, típicamente en aplicaciones que requieren que el producto polimérico exhiba propiedades mejoradas.

Los compuestos de matriz polimérica proporcionan tales propiedades mejoradas incorporando dentro de su matriz polimérica materiales de refuerzo tales como fibras, tejidos y/o partículas.

Si bien proporciona propiedades mejoradas, la presencia de material de refuerzo dentro de los materiales compuestos de matriz polimérica presenta una serie de desafíos en el reciclaje. Como parte de un proceso de reciclaje de material compuesto de matriz polimérica, a menudo es deseable separar el material de refuerzo de la matriz polimérica. Cuando el material compuesto de matriz polimérica tiene una matriz polimérica termoplástica, se puede lograr la separación del material de refuerzo aprovechando la naturaleza termoplástica de esa matriz polimérica. Por ejemplo, la matriz polimérica termoplástico se puede licuar usando calor y/o un disolvente adecuado. Una vez licuado, el material de refuerzo puede separarse utilizando técnicas conocidas para la separación de sólidos (el material de refuerzo) de líquidos (la matriz polimérica termoplástico licuado). Los materiales compuestos de matriz polimérica termoplástica también se pueden volver a moldear simplemente en nuevos productos como una forma de reciclaje.

Sin embargo, cuando el material compuesto de matriz polimérica tiene una matriz polimérica termoestable, la separación del material de refuerzo de la matriz polimérica termoestable es considerablemente más desafiante. En particular, una matriz polimérica termoestable no es susceptible de fundirse con la aplicación de calor o de solvatarse fácilmente con disolventes convencionales.

No obstante, se han desarrollado una serie de técnicas en un intento de reciclar al menos algunos de los componentes en materiales compuestos de matriz polimérica que tienen una matriz polimérica termoestable.

Por ejemplo, para recuperar el material de refuerzo, los materiales compuestos de matriz polimérica termoestable se han sometido a pirólisis por lo que la matriz polimérica orgánica se quema de hecho dejando el material de refuerzo. Si bien logran separar el material de refuerzo del material compuesto de matriz polimérica, tales técnicas de pirólisis se limitan a materiales compuestos que tienen materiales de refuerzo térmicamente estables. Esta técnica también tiende a dejar una capa de carbonilla indeseable en la superficie del material de refuerzo recuperado. Además, las propiedades mecánicas del material de refuerzo recuperado pueden, en cualquier caso, verse afectadas de forma adversa en ocasiones por las altas temperaturas empleadas.

Otro ejemplo hace uso de un denominado "agente de craqueo" que funciona para propagar microfisuras a lo largo de toda la matriz polimérica termoestable facilitando así la fractura de la matriz en pequeñas partículas. Fracturar de este modo la matriz polimérica puede dar lugar a la separación de la matriz polimérica del material de refuerzo. Sin embargo, esta técnica se vuelve menos efectiva a medida que las dimensiones del material de refuerzo se acercan a las dimensiones de la matriz polimérica fragmentada (es decir, puede ser más difícil separar material de refuerzo de tamaño similar). Además, debido a, al menos, la cinética del proceso, la técnica no es adecuada para aplicaciones a escala comercial.

El documento CN 102 558 603 A se refiere a un método para recuperar y modificar fibra de carbono de un material compuesto polimérico. El método requiere poner en contacto el material compuesto de fibra de carbono con un disolvente y un catalizador y someter la mezcla así formada a alta presión (2,5-2,7 MPa) y alta temperatura (menos de 500 ºC). El disolvente puede ser un fenol y el catalizador es un ácido tal como ácido acético y ácido sulfúrico.

Por consiguiente, existe la oportunidad de desarrollar técnicas para el reciclaje de componentes de materiales compuestos de matriz polimérica que tienen una matriz termoestable que aborden uno o más problemas asociados con técnicas conocidas en la técnica, o al menos proporcionen una alternativa viable a tales técnicas.

Compendio de la invención

Por lo tanto, la presente invención proporciona un proceso para separar material de refuerzo del material compuesto de matriz polimérica que comprende el material de refuerzo dentro de una matriz polimérica termoestable, comprendiendo el proceso poner en contacto (i) el material compuesto de matriz polimérica y (ii) una composición de recuperación que comprende un compuesto fenólico y un catalizador ácido, donde por medio del contacto con la composición de recuperación, la matriz polimérica termoestable (a) se degrada mediante escisión de cadena y se solubiliza dentro de la composición de recuperación, y (b) por consiguiente libera el material de refuerzo en la composición de recuperación.

La presente invención proporciona además el uso de una composición de recuperación para separar el material de refuerzo del material compuesto de matriz polimérica que comprende el material de refuerzo dentro de una matriz polimérica termoestable, comprendiendo la composición de recuperación un compuesto fenólico y un catalizador ácido.

La presente invención también proporciona una composición de recuperación cuando se usa para separar material de refuerzo de un material compuesto de matriz polimérica que comprende el material de refuerzo dentro de una matriz polimérica termoestable, comprendiendo la composición de recuperación un compuesto fenólico y un catalizador ácido.

En una forma de realización, el uso de la composición de recuperación comprende poner en contacto la composición de recuperación y el material compuesto de matriz polimérica.

Se ha descubierto ahora que el material compuesto de matriz polimérica que comprende material de refuerzo dentro de una matriz polimérica termoestable puede degradarse sorprendentemente en condiciones relativamente suaves usando la composición de recuperación para permitir de forma eficaz y eficiente la separación del material de refuerzo de la matriz polimérica termoestable.

El proceso de acuerdo con la invención no se limita ventajosamente al uso como materia prima de material compuesto de matriz polimérica que comprende una matriz polimérica termoestable especializada que ha sido diseñada estratégicamente para degradarse en determinadas condiciones. En otras palabras, el proceso de acuerdo con la invención se puede usar ventajosamente como material compuesto de matriz polimérica que comprende una matriz polimérica termoestable comercial convencional.

De acuerdo con la presente invención, la composición de recuperación que comprende un compuesto fenólico y un catalizador ácido promueve la degradación de la matriz polimérica termoestable mediante escisión de cadena. Por "escisión de cadena" se entiende la ruptura de los enlaces covalentes que forman la estructura molecular de la matriz polimérica termoestable. Esta escisión de cadena provoca, a su vez, que la matriz polimérica termoestable se degrade produciendo residuos de la misma que tienen un peso molecular que es suficientemente bajo para que se solubilicen en la composición de recuperación. Tal degradación de la matriz polimérica termoestable libera por consiguiente y, por lo tanto, separa el material de refuerzo del material compuesto de matriz polimérica.

El material de refuerzo separado se puede aislar fácilmente de la composición de recuperación usando técnicas de separación conocidas tales como filtración o centrifugación.

El material de refuerzo aislado se puede proporcionar ventajosamente en un estado muy "limpio" en el sentido de que estará sustancialmente libre de polímero y otros contaminantes. Muy especialmente, debido a la condición relativamente suave del proceso, el material de refuerzo se puede separar del material compuesto de matriz polimérica mientras que se mantienen sustancialmente las propiedades físicas y mecánicas del material de refuerzo original (es decir, el material de refuerzo antes de ser utilizado en el material compuesto de matriz polimérica). Por lo tanto, el material de refuerzo aislado es especialmente adecuado para ser reciclado en nuevas aplicaciones.

La presente invención proporciona además material de refuerzo separado del material compuesto de matriz polimérica de acuerdo con el proceso de la invención.

La presente invención también permite ventajosamente el reciclaje del componente polimérico termoestable degradado del material compuesto de matriz polimérica. De acuerdo con el proceso, la matriz polimérica termoestable se degrada y se solubiliza dentro de la composición de recuperación. La matriz polimérica termoestable degradada solubilizada estará en forma de especies de peso molecular relativamente bajo y se puede aislar fácilmente de la composición de recuperación usando una técnica tal como destilación o extracción con disolvente. El componente polimérico degradado aislado del material compuesto de matriz polimérica se puede reciclar en nuevas aplicaciones. De forma alternativa, la composición de recuperación que comprende el componente polimérico termoestable degradado del material compuesto de matriz polimérica puede reciclarse por sí misma en nuevas aplicaciones.

Otra ventaja que ofrece el proceso de la invención es que es particularmente adecuado para la operación a escala comercial.

A continuación, se describen aspectos y formas de realización adicionales de la invención.

Descripción detallada de la invención

El proceso de acuerdo con la invención es para separar el material de refuerzo del material compuesto de matriz polimérica que comprende el material de refuerzo dentro de una matriz polimérica termoestable.

La expresión "material compuesto de matriz polimérica" pretende hacer referencia a un polímero que comprende dentro de su matriz polimérica uno o más materiales de refuerzo que son esencialmente insolubles en la matriz polimérica.

La expresión "material de refuerzo" pretende hacer referencia a un material incorporado dentro de una matriz polimérica que sirve para modificar las propiedades de la matriz polimérica. El material de refuerzo será sustancialmente insoluble en la matriz polimérica y puede modificar las propiedades físicas y/o químicas de la matriz polimérica de diversas formas. Por ejemplo, el material de refuerzo puede reforzar, endurecer, endurecer y/o aumentar la temperatura o la resistencia al impacto de la matriz polimérica. El material de refuerzo se puede proporcionar en una diversidad de formas físicas, por ejemplo, en forma de fibra, tela y/o partículas. El material de refuerzo puede estar en forma de nanomaterial (es decir, un material que tiene al menos una dimensión que no es mayor de 100 nm). El material de refuerzo también se puede proporcionar en una diversidad de formas químicas, por ejemplo, puede ser inorgánico, orgánico, metálico, arcilla o cerámico.

El material compuesto de matriz polimérica utilizado de acuerdo con la invención tiene una matriz polimérica termoestable a lo largo de la cual se encuentra el material de refuerzo.

La expresión "matriz polimérica termoestable" pretende hacer referencia a una matriz polimérica que está reticulada formando una estructura de red tridimensional. A diferencia de una matriz polimérica termoplástica, una matriz polimérica termoestable no se funde ni fluye tras la aplicación de calor, sino que se descompondrá a temperaturas suficientemente elevadas.

Se apreciará que el polímero termoestable proporciona la matriz polimérica termoestable.

Material de refuerzo que está "dentro de una matriz polimérica termoestable" o la matriz polimérica termoestable "que comprende el material de refuerzo" pretende hacer referencia a que el material de refuerzo está asociado, distribuido o inmerso en toda la matriz polimérica termoestable de modo que no puede simplemente separarse de la matriz polimérica termoestable sin romper la matriz polimérica termoestable de alguna manera.

Ejemplos de polímeros termoestables (que proporcionan una matriz polimérica termoestable) incluyen, pero no se limitan a, resinas epoxi, melamina formaldehído, resinas de poliéster, urea formaldehído, ésteres vinílicos, resinas fenólicas, ésteres cianato, resinas de poliimida y maleimida.

En una forma de realización, la matriz polimérica termoestable se selecciona de resinas epoxi, formaldehído de melamina, resinas de poliéster, formaldehído de urea, ésteres vinílicos, resinas fenólicas, ésteres cianato, resinas de poliimida, maleimida y combinaciones de los mismos.

En otra forma de realización, la matriz polimérica termoestable se selecciona de resinas epoxi.

En una forma de realización, el material de refuerzo está en una forma seleccionada de fibra, tejido, partícula y combinaciones de los mismos.

Cuando el material de refuerzo tiene la forma de una partícula, la partícula puede tener una diversidad de formas. Por ejemplo, la partícula puede tener forma esférica o de varilla.

En una forma de realización adicional, el material de refuerzo está en forma de un nanomaterial.

En otra forma de realización, el material de refuerzo tiene una forma seleccionada de fibra, tejido y una combinación de los mismos.

El material de refuerzo puede estar realizado en una diversidad de sustancias. Por ejemplo, el material de refuerzo puede ser inorgánico, orgánico, metálico, arcilla o cerámico.

En una forma de realización, el material de refuerzo está realizado en una composición seleccionada de cerámica, arcilla, metal, óxido metálico, carburo metálico, vidrio, cuarzo, basalto, carbono, grafito, boro, nitruro de boro, materia vegetal y combinaciones de los mismos.

En una forma de realización, el material de refuerzo a base de carbono se selecciona de fibra de carbono, tejido de carbono, nanotubos de carbono, grafeno y grafito.

En una forma de realización, el material de refuerzo a base de boro se selecciona de fibras y nanotubos de boro o nitruro de boro.

En una forma de realización, el material de refuerzo es un material de refuerzo no polimérico.

En una forma de realización adicional, el material de refuerzo se selecciona de fibra de carbono, tejido de carbono, fibra de vidrio, tejido de vidrio y combinaciones de los mismos.

El material compuesto de matriz polimérica usado de acuerdo con la invención incluye una matriz polimérica termoestable que comprende material de refuerzo. Generalmente, el material de refuerzo estará distribuido por al menos parte de la matriz polimérica termoestable. Debido a la estructura reticulada de la matriz polimérica termoestable, separar el material de refuerzo del material compuesto de matriz polimérica es un desafío. En particular, el carácter termoestable (es decir, reticulado) de la matriz polimérica evita que simplemente se derrita o se disuelva del material de refuerzo.

Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que una matriz polimérica termoestable se puede degradar de manera eficaz y eficiente para liberar material de refuerzo en la misma usando condiciones de proceso relativamente suaves. El material de refuerzo se puede aislar del material compuesto de matriz polimérica en una forma sustancialmente limpia y las condiciones de procesamiento relativamente suaves permiten ventajosamente que el material de refuerzo retenga la mayoría de, si no todas, sus propiedades químicas y mecánicas originales.

El método de acuerdo con la invención implica poner en contacto el material compuesto de matriz polimérica y la composición de recuperación.

La composición de recuperación comprende un compuesto fenólico y un catalizador ácido e instalaciones de recuperación o reciclaje del material de refuerzo y residuo de matriz polimérica termoestable degradado derivado del material compuesto de matriz polimérica.

Poner "en contacto" el material compuesto de matriz polimérica y la composición de recuperación significa que el material compuesto de matriz polimérica a reciclar se añade a la composición de recuperación, la composición de recuperación se añade al material compuesto de matriz polimérica a reciclar, o una combinación de las citadas acciones, de modo que la composición de recuperación entra en contacto físico con el material compuesto de matriz polimérica. La acción de poner en contacto el material compuesto de matriz polimérica y la composición de recuperación se producirá en la práctica típicamente combinando los componentes relevantes dentro de un recipiente de reacción (descrito con más detalle a continuación). Los componentes de la composición de recuperación y/o el material compuesto de matriz polimérica pueden introducirse en dicho recipiente de reacción por separado o juntos.

"Compuesto fenólico" se pretende indicar un compuesto que comprende un grupo hidroxilo (OH) que está directamente unido de forma covalente a un anillo aromático (por ejemplo, Ar-OH).

Ejemplos de compuestos fenólicos adecuados incluyen, pero no sin estar limitados a, fenol, cresoles, catecol, resorcinol, hidroquinona, ácidos hidroxilbenzoicos, nitrofenoles, nitrosofenoles, aldehídos fenólicos y combinaciones de los mismos.

Además del compuesto fenólico, la composición de recuperación comprende un catalizador ácido. El hecho de que el catalizador sea "ácido" significa que tiene una estructura química que puede hacer que la composición de recuperación sea ácida (es decir, pH <7).

La composición de recuperación se volverá ácida si el catalizador ácido es soluble dentro de la composición de recuperación. Puede ser necesaria la aplicación de calor a la composición de recuperación para promover la solubilidad del catalizador ácido en la composición de recuperación.

La naturaleza ácida de un catalizador se puede determinar fácilmente mediante técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, la naturaleza ácida de un catalizador se puede determinar midiendo su pH.

Siempre que la composición de recuperación se vuelva ácida, no existe una limitación particular sobre el tipo de catalizador ácido utilizado.

El catalizador ácido se selecciona de ácido metanosulfónico, ácidos toluenosulfónicos o combinaciones de los mismos.

Sin pretender quedar limitado por la teoría, se cree que el catalizador ácido facilita las reacciones químicas que promueven la degradación de la matriz polimérica termoestable.

La composición de recuperación comprenderá generalmente de 1 a 99 % en peso de compuesto fenólico y de 1 a 50 % en peso de catalizador ácido, con respecto a la masa total de la composición de recuperación.

La composición de recuperación también puede comprender uno o más de otros componentes. Por ejemplo, la composición de recuperación puede comprender un disolvente tal como un disolvente orgánico (por ejemplo, tolueno, xileno, alcohol), agua o combinaciones de los mismos. En una forma de realización, el disolvente utilizado es agua.

En una forma de realización, el compuesto fenólico está presente en la composición de recuperación en una cantidad que varía de 20-99 % en peso, o 30-90 % en peso, o 40-90 % en peso, o 50-90 % en peso, 60-85 % en peso, o 60-75 % en peso.

En una forma de realización, el catalizador ácido está presente en la composición de recuperación en una cantidad que varía de 5-80 % en peso, o 5-60 % en peso, o 10-60 % en peso, o 15-60 % en peso, 20-50 % en peso o 25-40 % en peso.

En una forma de realización, la composición de recuperación comprende disolvente en una cantidad que varía de 1-50 % en peso o de 1-40 % en peso, o de 1-30 % en peso, o de 1-25 % en peso, o de 1-20 % en peso, o de 1-15 % en peso.

Cuando el compuesto fenólico y el catalizador ácido no constituyen el 100 % en peso de la composición de recuperación, el % en peso restante hasta el 100 % en peso estará compuesto por lo general por disolvente. Para maximizar el contacto entre el material compuesto de matriz polimérica y la composición de recuperación y facilitar la degradación de la matriz polimérica termoestable, la composición de recuperación estará generalmente en forma líquida.

En una forma de realización, la composición de recuperación es una composición de recuperación líquida.

Cuando uno o más componentes que forman la composición de recuperación son sólidos a temperatura ambiente, ese componente puede licuarse disolviéndose en uno o más de otros componentes disolventes líquidos presentes y/o puede aplicarse calor a la composición para convertir el componente sólido en forma líquida.

Cuando se lleva a cabo el proceso de la invención, el contacto entre la composición de matriz polimérica y la composición de recuperación tendrá lugar en general dentro de un recipiente de reacción.

Los recipientes de reacción adecuados se seleccionan para que sean sustancialmente no reactivos con los componentes de la composición de recuperación. Por ejemplo, el recipiente de reacción puede estar realizado en acero con un revestimiento interior de vidrio para contener la composición de recuperación. De forma alternativa, el recipiente de reacción puede estar realizado en aleaciones resistentes a la corrosión como Hastelloy 256 o Carpenter 20.

Para promover el contacto entre el material compuesto de matriz polimérica y la composición de recuperación, puede ser deseable agitar o mezclar estos componentes dentro del recipiente de reacción.

Por lo tanto, puede proporcionarse un recipiente de reacción que contiene el material compuesto de matriz polimérica y la composición de recuperación en forma de recipiente de reacción agitado.

El recipiente de reacción puede comprender uno o más agitadores mecánicos, por ejemplo, agitador de ancla o en "H".

El recipiente de reacción contendrá típicamente una o más aberturas para introducir o eliminar la composición de recuperación, el material compuesto de matriz polimérica y los residuos derivados del mismo.

La parte inferior del recipiente de reacción puede presentar una superficie plana o tener forma de cono truncado invertido.

El volumen del recipiente de reacción se seleccionará en función de la escala del proceso que se va a llevar a cabo. De forma ventajosa, el proceso de acuerdo con la presente invención se puede llevar a cabo fácilmente a pequeña o gran escala. Por ejemplo, el recipiente de reacción puede seleccionarse para que tenga un volumen que varía de 50 litros a 15000 litros.

Para mejorar la degradación de la matriz polimérica termoestable, será deseable en general exponer un área superficial máxima del material compuesto de matriz polimérica a la composición de recuperación. Como el material compuesto de matriz polimérica puede estar presente en diversas formas y tamaños, puede ser necesario triturarlo antes de que entre en contacto con la composición de recuperación. Dicho esto, dependiendo de la naturaleza del material de refuerzo y la aplicación prevista en la que se aplicará el material de refuerzo separado, puede ser necesario considerar un equilibrio entre trituración y maximizar el contacto del área de superficie del material compuesto de matriz polimérica con la composición de recuperación. Por ejemplo, cuando el material de refuerzo es una fibra y la aplicación prevista para la fibra separada requiere que se maximice la longitud de la fibra, puede que no sea apropiado triturar el material compuesto de matriz polimérica hasta un grado que comprometa la longitud deseada de la fibra.

El material compuesto de matriz polimérica puede sumergirse parcial o totalmente en la composición de recuperación.

El proceso de acuerdo con la invención puede acomodar de forma ventajosa el material compuesto de matriz polimérica en fragmentos grandes o pequeños. Por ejemplo, el material compuesto de matriz polimérica puede estar en forma de polvo o, de forma alternativa, puede presentar dimensiones de hasta 100 cm o más.

Si el material compuesto de matriz polimérica que se va a usar de acuerdo con la invención requiere trituración, esto se puede lograr usando técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, el material compuesto de matriz polimérica se puede triturar usando una trituradora, molino de martillos, trituradora o granuladora.

Dependiendo de la naturaleza (por ejemplo, forma física y composición química) del material compuesto de matriz polimérica y la naturaleza (por ejemplo, composición química) de la composición de recuperación, para al menos facilitar un grado deseado de degradación de la matriz polimérica termoestable en un marco temporal aceptable puede ser necesario proporcionar calor a la composición de recuperación que está en contacto con el material compuesto de matriz polimérica.

En una forma de realización, el proceso comprende proporcionar calor a la composición de recuperación que está en contacto con el material compuesto de matriz polimérica.

En ese caso, la presente invención proporciona un proceso para separar el material de refuerzo del material compuesto de matriz polimérica que comprende el material de refuerzo dentro de una matriz polimérica termoestable, comprendiendo el proceso:

(a) poner en contacto (i) el material compuesto de matriz polimérica y (ii) una composición de recuperación que comprende un compuesto fenólico y un catalizador ácido; y

(b) proporcionar calor a la composición de recuperación,

donde por medio del contacto con la composición de recuperación, la matriz polimérica termoestable (a) se degrada mediante la escisión de cadena y se solubiliza dentro de la composición de recuperación, y (b) por consiguiente libera el material de refuerzo en la composición de recuperación.

Proporcionar calor a la composición de recuperación puede (i) ayudar a convertir uno o más componentes de la misma en forma líquida si están presentes en forma sólida y, por lo tanto, mejorar el contacto entre el material compuesto de matriz polimérica y la composición de recuperación, y/o (ii) mejorar la degradación de la matriz polimérica termoestable mediante escisión de cadena y posterior solvatación de residuos degradados de la matriz polimérica termoestable dentro de la composición de recuperación.

La presente invención proporciona además un proceso para separar el material de refuerzo del material compuesto de matriz polimérica que comprende el material de refuerzo dentro de una matriz polimérica termoestable, el proceso comprende:

(a) poner en contacto (i) el material compuesto de matriz polimérica y (ii) una composición de recuperación que comprende un compuesto fenólico y un catalizador ácido; y

(b) proporcionar calor a la composición de recuperación,

donde (i) la composición de recuperación en contacto con el material compuesto de matriz polimérica está en forma líquida, y (ii) a través del contacto con la composición de recuperación líquida, la matriz polimérica termoestable (a) se degrada mediante escisión de cadena y se solubiliza dentro de la composición de recuperación, y (b) por consiguiente libera el material de refuerzo en la composición de recuperación.

La composición de recuperación se calienta a una temperatura de al menos 30 ºC, o al menos 40 ºC, o al menos 50 ºC, o al menos 60 ºC, o al menos 70 ºC, o al menos 80 ºC, o al menos 90 ºC, o al menos 100 ºC, o al menos 110 ºC, o al menos 120 ºC, o al menos 130 ºC, o al menos 140 ºC, o al menos 150 ºC, o al menos 160 ºC, o al menos 170 ºC, o al menos 180 ºC, o al menos 190 ºC, hasta 200 ºC.

La composición de recuperación se calienta a una temperatura que varía de aproximadamente 30 ºC a aproximadamente 200 ºC, o de aproximadamente 50 ºC a aproximadamente 200 ºC, o de aproximadamente 70 ºC a aproximadamente 200 ºC, o de aproximadamente 80 ºC hasta aproximadamente 200 ºC, o desde aproximadamente 90 ºC hasta aproximadamente 200 ºC, o desde aproximadamente 100 ºC hasta aproximadamente 200 ºC.

En una forma de realización adicional, la composición de recuperación comprende un catalizador ácido y se calienta a una temperatura de aproximadamente 100 ºC a aproximadamente 200 ºC.

El suministro de calor a la composición de recuperación se puede conseguir usando técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, el calor se puede proporcionar desde un recipiente de reacción calentado dentro del cual está contenida la composición de recuperación.

Para facilitar la degradación de la matriz polimérica termoestable, también puede ser deseable llevar a cabo el proceso baja una presión aumentada (en relación con la presión atmosférica).

El proceso comprende proporcionar presión a la composición de recuperación que está en contacto con el material compuesto de matriz polimérica.

La composición de recuperación se somete a una presión de al menos 100 kPa (1 bar), o al menos 200 kPa (2 bar), o al menos 300 kPa (3 bar), o al menos 500 kPa (5 bar), o al menos 800 kPa (8 bar), o al menos 1000 kPa (10 bar), o al menos 1500 kPa (15 bar), hasta 2000 kPa (20 bar).

La composición de recuperación se somete a una presión que varía de aproximadamente 100 kPa (1 bar) a aproximadamente 2000 kPa (20 bar), o de 500 kPa (5 bar) a aproximadamente 2000 kPa (20 bar).

Someter la composición de recuperación a una presión aumentada se puede conseguir usando técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, el proceso según la invención se puede llevar a cabo en un recipiente de reacción a presión.

De acuerdo con la invención, la matriz polimérica termoestable se degrada al estar en contacto con la composición de recuperación. Sin pretender quedar limitado por la teoría, se cree que la composición de recuperación hincha la matriz polimérica termoestable y, por lo tanto, ayuda a la entrada de la composición de recuperación dentro de la matriz polimérica termoestable. La composición de recuperación puede entonces promover eficazmente la escisión de cadena en toda la matriz polimérica termoestable. Esta escisión de cadena, a su vez, hace que la matriz polimérica termoestable se degrade produciendo residuos de la misma que tienen un peso molecular que es suficientemente bajo para que solubilicen en la composición de recuperación. Tal degradación de la matriz polimérica termoestable libera, por consiguiente, y, por lo tanto, separa el material de refuerzo del material compuesto de matriz polimérica.

La degradación de la matriz polimérica termoestable también puede producirse mediante otras rutas químicas tales como deshidrogenación y/o hidrólisis.

Tales vías de degradación de la matriz polimérica termoestable son distintas de las técnicas convencionales de pirólisis y "craqueo" utilizadas para separar el material de refuerzo de los compuestos de matriz polimérica.

Los expertos en la técnica apreciarán que la incapacidad del polímero termoestable para fundirse y su insolubilidad en disolventes es principalmente el resultado de la estructura reticulada de la matriz polimérica termoestable que evita el flujo o solvolisis de las cadenas poliméricas que forman la matriz polimérica. Gracias a la escisión de cadena inducida según el proceso de la presente invención, la matriz polimérica termoestable se fragmenta en segmentos moleculares de peso molecular suficientemente bajo que pueden solvatarse dentro de la composición de recuperación. Por consiguiente, por medio de la escisión de cadena, la matriz polimérica termoestable se solubiliza dentro de la composición de recuperación.

Como resultado de que la matriz polimérica termoestable se degrada y se solubiliza dentro de la composición de recuperación, el material de refuerzo dentro de la matriz polimérica termoestable se libera en la composición de recuperación y, por consiguiente, se separa del material compuesto de matriz polimérica.

Por tanto, el proceso según la invención produce una composición de recuperación que comprende fragmentos moleculares solubilizados de la matriz polimérica termoestable y material de refuerzo disperso o distribuido.

El material de refuerzo puede aislarse de forma ventajosa de la composición de recuperación usando técnicas de separación convencionales. Por ejemplo, el material de refuerzo separado puede aislarse de la composición de recuperación mediante filtración o centrifugación.

Cuando la composición de recuperación que comprende fragmentos moleculares solubilizados de la matriz polimérica termoestable y el material de refuerzo disperso o distribuido (es decir, el producto del proceso de composición de recuperación) resulta ser sólido a la temperatura a la que el material de refuerzo separado debe aislarse de la composición de recuperación, el producto de procesar la composición de recuperación se puede calentar para licuar y facilitar el aislamiento del material de refuerzo separado.

En una forma de realización, el método comprende además aislar el material de refuerzo de la composición de recuperación, por ejemplo, mediante filtración o centrifugación.

La composición de los fragmentos moleculares de la matriz polimérica termoestable formada por degradación durante el proceso variará dependiendo del tipo de matriz polimérica termoestable del material compuesto de matriz polimérica. Dichos fragmentos moleculares tendrán típicamente una composición que refleja los componentes monoméricos usados para formar la matriz polimérica termoestable. Por ejemplo, cuando se prepara una matriz polimérica termoestable usando monómero de base fenólica, los fragmentos moleculares de la matriz polimérica termoestable formados durante el proceso pueden tener una composición fenólica. Aunque tales productos de degradación se solubilizan en la composición de recuperación, no se pretende que representen parte de la composición de recuperación *per se*. En otras palabras, se pretende que la composición de recuperación *per se* sea la que está presente y se usa al comienzo mismo del proceso y antes de que tenga lugar cualquier degradación de la matriz polimérica termoestable.

Por consiguiente, la composición de recuperación usada de acuerdo con la invención comprenderá un compuesto fenólico y un catalizador ácido antes de que tenga lugar degradación alguna de la matriz polimérica termoestable. Por lo tanto, el compuesto fenólico y el catalizador ácido de la composición de recuperación *per se* no se forman *in situ* durante el proceso de la invención.

El proceso de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo por lotes o de forma continua.

En una forma de realización, el proceso se lleva a cabo por lotes. En ese caso, la invención proporciona un proceso por lotes para separar el material de refuerzo del material compuesto de matriz polimérica que comprende el material de refuerzo dentro de una matriz polimérica termoestable, el proceso comprende poner en contacto (i) el material compuesto de matriz polimérica, y (ii) una composición de recuperación que comprende un compuesto fenólico y un catalizador ácido, donde por medio del contacto con la composición de recuperación, la matriz polimérica termoestable (a) se degrada mediante escisión de cadena y se solubiliza dentro de la composición de recuperación, y (b) por consiguiente libera el material de refuerzo en la composición de recuperación.

Los expertos en la técnica apreciarán que un proceso "por lotes" implica combinar todos los componentes de la materia prima de partida que se utilizarán en el proceso, por ejemplo, en un recipiente de reacción, donde permanecen durante la duración del proceso. Por el contrario, un proceso "continuo" implica la introducción de componentes de materia prima que se utilizarán en el proceso, por ejemplo, en un recipiente de reacción, durante toda la duración del proceso. En ese caso, el producto producido a partir del proceso también se retira con frecuencia, por ejemplo, del recipiente de reacción, durante el proceso.

Puesto que la matriz polimérica termoestable se degrada y se solvata dentro de la composición de recuperación, el material de refuerzo puede aislarse ventajosamente en una forma muy "limpia" en el sentido de que está sustancialmente exento de residuos de polímero y otros contaminantes.

Más en particular, el proceso de acuerdo con la presente invención degrada la matriz polimérica termoestable en condiciones relativamente suaves y, por consiguiente, el material de refuerzo puede separarse del material compuesto de matriz polimérica mientras se mantienen sustancialmente las propiedades físicas y mecánicas del material de refuerzo original. Por lo tanto, el material de refuerzo aislado se puede reciclar en aplicaciones que exigen propiedades estrictas del material de refuerzo.

Si es necesario, después de que se aísle de la composición de recuperación, el material de refuerzo puede lavarse, secarse y/o someterse a otras técnicas de procesamiento posteriores.

El material de refuerzo aislado obtenido del proceso de la invención puede reciclarse para su uso en la producción de nuevos productos de material compuesto de matriz polimérica.

Habiendo llevado a cabo el proceso de la invención, la composición de recuperación comprenderá residuos degradados de la matriz polimérica termoestable. De forma ventajosa, esa composición de recuperación puede continuar usándose en el proceso de la invención hasta el momento en que la cantidad de residuo degradado de la matriz polimérica termoestable comience a interferir de forma adversa con el proceso, por ejemplo, ralentizando el proceso.

Los residuos degradados de la matriz polimérica termoestable en la composición de recuperación estarán típicamente en forma de una mezcla de compuestos hidrocarbonados de peso molecular relativamente bajo que pueden estar o no sustituidos con uno o más grupos funcionales. Los residuos degradados pueden aislarse ventajosamente de la composición de recuperación usando técnicas conocidas tales como destilación, extracción con disolvente, etc. Una vez aislados los residuos degradados de la composición de recuperación, tanto la composición de recuperación como los residuos degradados pueden reciclarse.

La composición de recuperación "limpia" puede reciclarse ventajosamente para su uso en el proceso de acuerdo con la invención.

Los residuos degradados aislados de la matriz polimérica termoestable derivados del proceso de la invención pueden incluir compuestos fenólicos que pueden reciclarse para su uso, por ejemplo, en composiciones adhesivas de fenol-formaldehído.

En una forma de realización, el método comprende además aislar el residuo degradado de la matriz polimérica termoestable de la composición de recuperación, por ejemplo, mediante destilación.

De forma alternativa, la composición de recuperación que comprende el componente polimérico termoestable degradado del material compuesto de matriz polimérica puede reciclarse por sí sola en nuevas aplicaciones.

Por lo tanto, se puede ver que el proceso de la invención no solo maximiza el potencial de reciclaje del material compuesto de matriz polimérica, sino que se puede llevar a cabo de una manera sustancialmente autónoma. Además, el proceso es muy adecuado para llevar a cabo a escala comercial. La invención se describirá a continuación con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Ejemplo de referencia 1

Se calentó 1 kg de polímero reforzado con fibra de carbono (CFRP) triturado con una matriz de poliimida termoestable en 10 l de una mezcla de fenol (calidad técnica, que contiene 10 % en peso de agua) con 1 kg de hidróxido de sodio (composición de recuperación) a 300 ºC durante 1h bajo agitación en un recipiente a presión de acero inoxidable. Se

observó una presión de 3000 kPa (30 bar). Después de enfriar, se drenó la composición de recuperación, se prensó la fibra enmarañada separada resultante para eliminar la composición de recuperación adicional, seguido de un lavado repetido con acetona, seguido de un aclarado con agua. Tras el secado, se recuperaron 600 g de fibras. La composición de recuperación que comprende la matriz polimérica termoestable degradada se puede usar directamente como aditivo para la fabricación de cola de madera contrachapada.

Ejemplo 2

Se calentaron 100 g de CFRP triturado con una matriz de poliuretano termoestable a 100 ºC en 2 l de una mezcla de 90 % de fenol (calidad técnica, que contiene 10 % en peso de agua) y 10 % de ácido toluenosulfónico (composición de recuperación) durante 5 días en un matraz de vidrio. La presión se mantuvo en la atmosférica. La fibra separada se separó por filtración de la composición de recuperación y se lavó con agua caliente. Se recuperaron 58 g de fibra después del secado.

Ejemplo de referencia 3

Se calentaron 100 g de CFRP triturado con matriz a base de epoxi termoestable con una mezcla de 250 ml de fenol (calidad técnica, que contiene 10 % en peso de agua), 250 ml de anilina y 50 g de hidróxido de potasio (composición de recuperación) en un recipiente a presión de acero inoxidable a 325 ºC durante 15 min. Se observó una presión de 6000 kPa (60 bar). Después de enfriar, se drenó la composición de recuperación, se prensó la fibra enmarañada separada resultante para eliminar la composición de recuperación adicional, seguido de un lavado repetido con acetona, seguido de un aclarado con agua. Tras el secado, se recuperaron 61 g de fibra.

Ejemplo 4

Se calentaron 100 g de CFRP triturado con matriz a base de vinil éster termoestable con 250 ml de fenol (calidad técnica, que contiene 10 % en peso de agua) y 250 ml de ácido metanosulfónico (composición de recuperación) en un recipiente a presión de acero inoxidable a 150 ºC durante 180 min. Se observó una presión de 400 kPa (4 bar). Después de enfriar, se drenó la composición de recuperación, se prensó la fibra enmarañada separada resultante para eliminar la composición de recuperación adicional, seguido de un lavado repetido con acetona, seguido de un aclarado con agua. Tras el secado, se recuperaron 59 g de fibra.

Ejemplo 5

Se calentaron 25 g de fibra de una placa de circuito de vidrio triturada/epoxi en 500 ml de mezcla de fenol/TSA 90/10 (calidad técnica, que contiene 10 % en peso de agua) a 95ºC durante 5 días. La presión se mantuvo en la atmosférica. Después de enfriar, la fibra separada se retiró de la composición de recuperación mediante filtración. Después de filtrar, lavar con acetona y secar, se recuperaron 19,5 g de fibra de vidrio blanca limpia.

Ejemplo 6

Se cortaron 20 g de fibra de carbono Fiberite/epoxi preimpregnada y sobrenvejecida en tiras de 1,3 cm y se calentaron en 200 ml de resorcinol y 100 ml de TSA a 140 ºC durante 24 h. Después de filtrar y lavar tres veces con acetona, se recuperaron 11,5 g de fibra de carbono limpia.

Ejemplo 7

Se calentaron 10 g de carcasas de motores de cohetes de carbono/epoxi trituradas en 100 g de una mezcla de resorcinol/TSA 90/10 a 150 ºC durante 12 h. La presión se mantuvo en la atmosférica. Después de enfriar, la fibra separada se retiró de la composición de recuperación mediante filtración. Después de filtrar, lavar con acetona y secar, se recuperaron 6 g de fibra de carbono limpia.

Ejemplo 8

Se calentaron 50 g de carcasas de motores de cohetes de carbono/epoxi trituradas en una mezcla de 125 g de fenol (calidad técnica, que contiene 10 % en peso de agua), 125 g de cresol, 125 g de resorcinol, 125 g de hidroquinona y 50 g de TSA a 150 ºC durante 14 h. La presión se mantuvo en la atmosférica. Después de enfriar, la fibra separada se retiró de la composición de recuperación mediante filtración. Después de filtrar, lavar con acetona y secar, se recuperaron por filtración 31 g de fibra de carbono.

A lo largo de esta memoria descriptiva y las reivindicaciones que siguen, a menos que el contexto requiera lo contrario, la palabra "comprende" y variaciones tales como "comprende" y "que comprende" se entenderá que implican la inclusión de un número entero o etapa o grupo de números enteros o etapas establecidos, pero no la exclusión de ningún otro número entero o etapa o grupo de números enteros o etapas.

La referencia en esta memoria descriptiva a cualquier publicación anterior (o información derivada de ella), o a cualquier materia que sea conocida, no es ni debe entenderse como un reconocimiento o admisión o cualquier forma de sugerencia de que esa publicación previa (o información derivada de ella) o la materia conocida forma parte del conocimiento general común en el campo de actividad al que se refiere esta memoria.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para separar un material de refuerzo del material compuesto de matriz polimérica que comprende el material de refuerzo dentro de una matriz polimérica termoestable, comprendiendo el proceso poner en contacto (i) el material compuesto de matriz polimérica, y (ii) una composición de recuperación que comprende un compuesto fenólico y un catalizador ácido seleccionado de ácido metanosulfónico, ácido toluenosulfónico y una combinación de los mismos, donde la composición de recuperación (iii) se calienta a una temperatura de aproximadamente 30 ºC a aproximadamente 200 ºC, y (iv) se somete a una presión que varía de aproximadamente 100 kPa (1 bar) hasta aproximadamente 2000 kPa (20 bar), y donde, por medio del contacto con la composición de recuperación, la matriz polimérica termoestable (a) se degrada mediante escisión de cadena y se solubiliza dentro de la composición de recuperación, y (b) por consiguiente libera el material de refuerzo en la composición de recuperación.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde la composición de recuperación se calienta a una temperatura de aproximadamente 50 ºC a aproximadamente 200 ºC.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde la composición de recuperación se somete a una presión que varía de aproximadamente 500 kPa (5 bar) a aproximadamente 2000 kPa (20 bar).

4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el compuesto fenólico se selecciona de fenol, cresoles, catecol, resorcinol, hidroquinona, ácidos hidroxilbenzoicos, nitrofenoles, nitrosofenoles, aldehídos fenólicos y combinaciones de los mismos.

5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde la composición de recuperación comprende del 1 al 50 % en peso del catalizador ácido y del 1 al 99 % en peso del compuesto fenólico, relativos a la masa total de la composición de recuperación.

6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde la matriz polimérica termoestable se selecciona de resinas epoxi, melamina formaldehído, resinas de poliéster, urea formaldehído, ésteres vinílicos, resinas fenólicas, poliuretanos, ésteres cianato, resinas de poliimida, resinas de maleimida y combinaciones de los mismos.

7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde la matriz polimérica termoestable es una resina epoxi.

8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el material de refuerzo está en forma de una fibra, tejido, partícula o combinación de los mismos.

9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el material de refuerzo está en forma de nanomaterial.

10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el material de refuerzo está realizado en cerámica, arcilla, metal, óxido metálico, carburo metálico, vidrio, cuarzo, basalto, carbono, grafito, boro, nitruro de boro, materia vegetal o una combinación de los mismos.

11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el material de refuerzo se selecciona de fibra de carbono, tejido de carbono, fibra de vidrio, tejido de vidrio y combinaciones de los mismos.

12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, llevado a cabo por lotes.