(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **3 013 121**

(51) Int. Cl.:

B09B 3/00 (2012.01)
B09B 5/00 (2006.01)
C08J 11/06 (2006.01)
C08B 16/00 (2006.01)
B29B 17/02 (2006.01)
B29K 1/00 (2006.01)
B09B 3/80 (2012.01)
B29L 31/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2019 PCT/EP2019/079067**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2020 WO20126171**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2019 E 19789723 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2024 EP 3898017**

(54) Título: **Método para reciclar una materia prima de celulosa a partir de residuos textiles mixtos**

(30) Prioridad:

21.12.2018 EP 18215489

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.04.2025

(73) Titular/es:

LENZING AKTIENGESELLSCHAFT (100.00%)
Werkstrasse 2
4860 Lenzing, AT

(72) Inventor/es:

HERCHL, RICHARD;
KLAUS-NIETROST, CHRISTOPH y
WEILACH, CHRISTIAN

(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

Método para reciclar una materia prima de celulosa a partir de residuos textiles mixtos

Sector de la técnica

La presente invención se refiere a un método para reciclar una materia prima de celulosa a partir de residuos textiles mixtos que contienen por lo menos un componente de celulosa y por lo menos un componente de polímero sintético.

Estado de la técnica

Es un objetivo de la industria textil proporcionar métodos para reciclar residuos textiles con el fin de reducir el impacto de dichos residuos en el medio ambiente.

Son habitualmente conocidos medios para el reciclaje mecánico de residuos textiles, mediante los cuales los residuos se trituran y se convierten directamente en productos finales reciclados tales como toallitas de limpieza, rellenos o materiales de aislamiento. El hilado de fibras recicladas mecánicamente normalmente da como resultado hilos de baja calidad con propiedades mecánicas inferiores. Además de eso, los métodos de reciclaje mecánico suelen tener dificultades para eliminar los componentes auxiliares, tales como los tintes. Así, las fibras recicladas mecánicamente normalmente son de peor calidad y no pueden satisfacer las elevadas exigencias de la fabricación de nuevos textiles.

Una posible solución para superar las desventajas mencionadas anteriormente del reciclaje mecánico radica en el uso de métodos de reciclaje químico. Por ejemplo, los residuos textiles que contienen un componente de celulosa pueden tratarse previamente y posteriormente fabricarse en cuerpos moldeados con celulosa regenerada. Sin embargo, los métodos para producir cuerpos moldeados regenerados son muy sensibles a la calidad de la materia prima y a las impurezas que contiene.

En el documento WO2015/077807 A1 se muestra un método para el pretratamiento de fibras de algodón recicladas a partir de residuos textiles, en el que las fibras de algodón recicladas se someten a una etapa de eliminación de metales y a una etapa posterior de blanqueo oxidativo. Las fibras de algodón recicladas tratadas previamente pueden luego reutilizarse en la producción de cuerpos moldeados con celulosa regenerada.

El documento WO2018/115428 A1 divulga un método para tratar materia prima de algodón bajo condiciones alcalinas en combinación con un agente oxidante gaseoso.

El documento WO2018/073177 A1 describe un método de reciclaje de una materia prima de celulosa a partir de residuos textiles celulósicos. Se describe el tratamiento del componente de celulosa bajo condiciones alcalinas en presencia de un agente reductor para hinchar el componente de celulosa. El tratamiento bajo condiciones alcalinas va seguido de un blanqueo con oxígeno y/o ozono.

Sin embargo, la fracción predominante de los residuos textiles son residuos textiles mixtos, es decir, una mezcla de diferentes tipos de fibras, tales como fibras celulósicas y fibras poliméricas sintéticas. Un residuo textil mixto muy común contiene, por ejemplo, fibras de algodón y poliéster. Incluso los tejidos de algodón puro normalmente están contaminados por el poliéster de los hilos de coser, etiquetas o similares. Así, es un desafío para los métodos de reciclaje de residuos textiles lidiar con residuos textiles mixtos y extraer el componente de celulosa de dichos residuos textiles mixtos sin una degradación brusca del componente de celulosa.

El documento WO2020/013755 A1, que es un documento que forma parte del estado de la técnica según el artículo 54(3) del CPE, divulga un proceso para limpiar una composición de materia prima que comprende poliéster y celulosa a partir de la fracción de celulosa utilizando un licor hidrolizante. El licor hidrolizante puede comprender una primera mezcla que comprende una solución alcalina (preferiblemente NaOH) que contiene iones hidróxido. La mezcla del licor hidrolizante y la materia prima se mantiene a una temperatura de 100 °C o más para hidrolizar el poliéster. La primera mezcla puede estar compuesta por NaOH y NaHS (hidrosulfuro de sodio); o NaOH y NaHS y Na_2CO_3; o un licor blanco industrial. Como segunda mezcla, se puede añadir licor negro a la primera mezcla.

El documento CN103613784 A divulga un método para recuperar fibras a partir de residuos textiles al disolver poliéster y otras fibras químicas en una solución acuosa de NaOH a 110-130 °C y filtrar los componentes insolubles de la fibra de algodón.

El documento CN102675089 A divulga un método para reciclar tejidos desechados con mezcla de poliéster y algodón. Los residuos de tejidos mixtos de poliéster y algodón se someten a procesos de hidrólisis alcalina, dilución, filtración, análisis ácido, centrifugado y secado para convertirse en productos de ácido tereftálico.

La patente WO2018115428 A1 divulga un método para convertir en pulpa materia prima de algodón (que puede comprender poliéster) para producir pulpa soluble. El método comprende incubar la materia prima en una solución alcalina en combinación con un agente oxidante gaseoso en un recipiente presurizado a una temperatura de aproximadamente 90 a 185 °C.

Divulgación de la invención

Así, un objeto de la presente divulgación es proporcionar un método fiable para reciclar una materia prima de celulosa a partir de residuos textiles mixtos que dé como resultado una mejor calidad de la materia prima de celulosa y que proporcione una reducción fiable y eficaz de los componentes poliméricos sintéticos en los residuos textiles mixtos.

El objetivo expuesto se consigue de forma inventiva con un método según la reivindicación independiente 1.

Al proporcionar un residuo textil mixto, que contiene por lo menos un componente de celulosa y por lo menos un componente de polímero sintético, al tratar el residuo textil mixto en un medio de tratamiento acuoso no oxidante para degradar el por lo menos un componente de polímero sintético y al obtener la materia prima de celulosa a partir del residuo textil mixto tratado, se puede proporcionar un método sencillo y fiable para eliminar contaminaciones no deseadas debidas a polímeros sintéticos procedentes de los residuos textiles que contienen celulosa.

Si el tratamiento se lleva a cabo además a una temperatura superior a 100 °C, el por lo menos un componente polimérico sintético contenido en los residuos textiles mixtos se puede degradar de forma eficaz. Si el tratamiento se lleva a cabo además a una temperatura inferior a 200 °C, se pueden mantener condiciones de proceso suficientemente suaves para evitar una degradación brusca del por lo menos un componente de celulosa.

Durante la degradación de uno o múltiples componentes de polímero sintético, el peso molecular y la longitud de la cadena molecular de las moléculas de polímero sintético se reducen deliberadamente debido a la hidrólisis, que tiene lugar en presencia del medio de tratamiento acuoso a temperaturas elevadas. Así, las moléculas degradadas del componente polimérico sintético se reducen en la longitud de su cadena molecular y se dividen preferiblemente en sus constituyentes monoméricos, por lo que se disuelven fácilmente en la solución acuosa. Posteriormente, esto permite una fácil separación del componente de polímero sintético del componente de celulosa, con lo que se puede obtener una materia prima de celulosa reciclada con una pureza y calidad mejoradas. La invención puede así servir para proporcionar un método mejorado para reciclar una materia prima de celulosa a partir de residuos textiles mixtos, en el que el componente de polímero sintético se reduce significativamente y se puede obtener una materia prima de celulosa reciclada de alta calidad con baja contaminación.

En general, la materia prima de celulosa reciclada en el sentido de la presente invención puede denominarse pulpa de reciclaje, pulpa textil, pulpa de algodón, pulpa de trapos, pulpa de disolución o similares o combinaciones de las mismas. Dicha materia prima de celulosa puede ser en particular adecuada como material de partida para la fabricación de fibras celulósicas regeneradas, tales como fibras de lyocell, viscosa, modal o cupro. De forma alternativa, la materia prima de celulosa reciclada puede servir de materia prima para la fabricación de papel, materiales similares al papel o no tejidos a partir de pulpa celulósica.

En general, se menciona además que los residuos textiles mixtos en el sentido de la presente invención pueden ser una mezcla de cualquier tipo de fibras celulósicas, que constituyen el por lo menos un componente celulósico, y cualquier tipo de fibras de polímero sintético, que constituyen el por lo menos un componente de polímero sintético. Las fibras celulósicas adecuadas incluyen, por ejemplo, fibras de algodón, rayón, viscosa, lyocell o modal. El componente de polímero sintético puede comprender, por ejemplo, fibras de poliamida o poliéster o cualquier otra fibra sintética que pueda degradarse mediante hidrolización. Las fibras como se establecen anteriormente pueden variar en diámetro y longitud y pueden ser fibras continuas (filamentos) o fibras cortas.

Además, los residuos textiles mixtos pueden ser residuos textiles pre y/o posconsumo, lo que puede proporcionar un método barato y fiable para proporcionar una materia prima de celulosa. Un residuo textil posconsumo puede comprender uno o múltiples de los siguientes: prendas usadas tales como camisas, jeans, faldas, vestidos, batas, trajes, monos, pantalones, ropa interior, suéteres, jerséis, etc.; textiles usados para el hogar tales como ropa de cama, toallas, cortinas, paños, manteles, fundas de asientos, tapicería o similares; artículos no tejidos tales como toallitas, pañales, filtros o similares. Los residuos textiles preconsumo pueden comprender recortes o restos de la producción de prendas de vestir, textiles para el hogar, telas no tejidas, etc., o residuos de producción de la fabricación de hilos, textiles o fibras celulósicas regeneradas.

Además, se menciona que el medio de tratamiento acuoso en el sentido de la presente invención es no oxidante, es decir, el medio de tratamiento está sustancialmente libre de agentes oxidantes. Se afirma además que una exposición del medio de tratamiento a una presión parcial de oxígeno atmosférico no se considera como agente oxidante presente en el medio de tratamiento y, por lo tanto, no oxidante. En particular, el tratamiento de la etapa b) se lleva a cabo a una presión parcial de oxígeno inferior a 1 bar, más en particular inferior a 0,5 bar, incluso más en particular inferior a 0,25 ar.

El proceso se puede mejorar aún más si el medio de tratamiento acuoso contiene por lo menos un agente hidrolizante, y la cantidad de dicho por lo menos un agente hidrolizante se ajusta a la cantidad del por lo menos un componente de polímero sintético en los residuos textiles mixtos, de modo que el componente de polímero sintético se degrada esencialmente y por completo, es decir, dicho agente hidrolizante se añade por lo menos en una cantidad tal que esencialmente todos los enlaces escindibles hidrolíticamente en el componente de polímero sintético se escinden después del tratamiento en la etapa b). De este modo el agente hidrolizante actúa como catalizador para mejorar la escisión de los enlaces escindibles hidrolíticamente en el componente polimérico sintético. Dichos enlaces escindibles hidrolíticamente pueden ser, por ejemplo, enlaces éster (p. ej., en poliésteres) o enlaces amida (p. ej., en poliamidas).

Al dosificar la cantidad del agente hidrolizante con respecto al contenido de polímero sintético, la degradación del componente de polímero sintético se puede equilibrar con un ajuste de la viscosidad (grado de polimerización), debido a un exceso reducido del agente hidrolizante, que puede actuar para degradar el componente de celulosa y, por tanto, reducir la calidad de la materia prima de celulosa reciclada. Así, se hace posible un proceso con un control mejorado y un ajuste detallado de la viscosidad de la materia prima de celulosa resultante, lo que evita reacciones de degradación bruscas de la celulosa y, al mismo tiempo, degrada de forma eficaz el componente de polímero sintético.

Si el por lo menos un agente hidrolizante es una base, se puede mejorar aún más la controlabilidad del proceso. La base puede actuar como un catalizador eficaz en la reacción de hidrolización alcalina para escindir los enlaces escindibles hidrolíticamente, con lo que la base se consume en la reacción, por ejemplo, al formar sales con los constituyentes del polímero sintético escindidos. Así, después de la degradación completa del componente de polímero sintético, solo queda una pequeña cantidad de exceso de base libre en el medio de tratamiento acuoso alcalino y la degradación del componente de celulosa puede reducirse en gran medida. Además, debido al tratamiento del componente de celulosa en el medio de tratamiento alcalino acuoso, el componente de celulosa puede hincharse y, por tanto, la estructura interna del componente de celulosa puede abrirse, lo que aumenta la capacidad para acceder, eliminar y/o desenredar componentes no celulósicos (p. ej., tintes unidos de forma no covalente, suciedad, impurezas, fibras no celulósicas, etc.) del componente celulósico. Los componentes no celulósicos sueltos se pueden luego eliminar de forma eficaz y se puede obtener una materia prima de celulosa reciclada purificada.

Además, si la base utilizada como agente hidrolizante es hidróxido de sodio (NaOH), se puede proporcionar un proceso fiable y rentable. El contenido total de NaOH en el medio de tratamiento alcalino acuoso puede variar de 10 a 300 g, tal como de 20 a 250 g, por kg de residuo textil mixto, dependiendo de la cantidad de componente de polímero sintético contenido en el residuo textil mixto. El NaOH puede servir de base fiable y rentable, que está disponible fácilmente y es ampliamente utilizada para el tratamiento de la materia prima de la pulpa y la celulosa.

La rentabilidad del proceso se puede mejorar si el por lo menos un agente hidrolizante es un ácido. El ácido puede actuar como un agente hidrolizante eficaz, que actúa como catalizador para hidrolizar y escindir los enlaces escindibles hidrolíticamente. Dado que el ácido normalmente no se consume en la reacción, es posible que solo se necesite una pequeña cantidad catalítica de agente hidrolizante para degradar esencialmente y por completo el componente de polímero sintético. El proceso se puede mejorar aún más si el ácido es ácido sulfúrico (H_2SO_4), que está fácilmente disponible en los procesos de tratamiento de materias primas de celulosa.

La fiabilidad del proceso puede mejorar aún más, si antes de la etapa b) el proceso comprende las etapas: analizar los residuos textiles mixtos y de este modo determinar la cantidad del componente de polímero sintético, calcular la cantidad del por lo menos un agente hidrolizante necesario para degradar completamente el componente de polímero sintético y proporcionar el medio de tratamiento acuoso que comprende dicho por lo menos un agente hidrolizante en la cantidad calculada para el tratamiento de los residuos textiles mixtos en la etapa b).

El proceso mencionado anteriormente puede mejorar aún más en su fiabilidad, si la cantidad del agente hidrolizante es por lo menos 1 mol, más en particular por lo menos 1,25 mol, incluso más en particular por lo menos 1,5 mol, por mol de enlaces escindibles hidrolíticamente en el componente de polímero sintético. Así, la cantidad mínima de agente hidrolizante añadida en la etapa b) es para satisfacer la relación estequiométrica del agente hidrolizante con los enlaces hidrolíticamente escindibles del componente de polímero sintético. La condición mencionada anteriormente puede satisfacerse igualmente si la relación (n_{agente} / $n_{enlaces}$) entre la cantidad de agente hidrolizante n_{agente} y la cantidad de enlaces escindibles hidrolíticamente $n_{enlaces}$ en el componente polimérico sintético es mayor que 1, más en particular mayor que 1,25, incluso más en particular mayor que 1,5.

Además, si la cantidad del agente hidrolizante es inferior a 3 moles, más en particular inferior a 2,75 moles, incluso más en particular inferior a 2,5 moles, por mol de enlaces escindibles hidrolíticamente en el componente polimérico sintético, el exceso de agente hidrolizante no consumido se puede reducir en gran medida. Así, el exceso de agente hidrolizante sobre la cantidad necesaria para degradar completamente el componente de polímero sintético se puede mantener al mínimo mientras se proporciona suficiente agente hidrolizante para degradar completamente el componente de polímero sintético. De esta forma se puede obtener un proceso más rentable. La condición mencionada anteriormente puede cumplirse igualmente, si la relación (n_{agente} / $n_{enlaces}$) entre la cantidad de agente hidrolizante n_{agente} y la cantidad de enlaces escindibles hidrolíticamente $n_{enlaces}$ en el componente de polímero sintético es inferior a 3, más en particular inferior a 2,75, incluso más en particular inferior a 2,5.

La fiabilidad del proceso puede mejorar aún más, lo que garantiza al mismo tiempo una materia prima de celulosa de alta calidad, si el tratamiento en la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura entre 110 °C y 190 °C. Las ventajas mencionadas anteriormente pueden mejorar aún más, si el tratamiento se lleva a cabo a una temperatura entre 120 °C y 180 °C, tal como entre 125 °C y 175 °C, tal como entre 130 °C y 170 °C. Así, con el presente método se puede obtener una materia prima reciclada de alta calidad con baja contaminación, ya que se puede garantizar una degradación y reducción fiables del componente de polímero sintético, al mismo tiempo que se puede suprimir la degradación no deseada del componente de celulosa.

La calidad de la materia prima de celulosa puede mejorar aún más si el tratamiento de la etapa b) se lleva a cabo durante una duración inferior a 300 min. Evitar duraciones de tratamiento prolongadas puede servir eficazmente para

reducir las reacciones de degradación del componente de celulosa. Se puede conseguir una mejora aún mayor si el tratamiento se lleva a cabo durante una duración de entre 30 min y 250 min, más en particular durante una duración de entre 60 min y 200 min, incluso más en particular durante una duración de entre 120 min y 180 min.

Se puede obtener una eficacia muy alta del presente método, si el por lo menos un componente de polímero sintético contiene un tipo de fibra de poliéster o poliamida. Dicha fibra de poliéster puede ser, por ejemplo, un PET (poli(tereftalato de etileno)), PBT (poli(tereftalato de butileno)), PTT (poli(tereftalato de trimetileno)), PEN (poli(naftalato de etileno)), PLA (ácido poliláctico), PGA (poliglicólido) o fibras de PBS (succinato de polibutileno). La fibra de poliamida puede ser una fibra de poliamidas alifáticas, tales como Nylon PA 6 (policaprolactama) o Nylon PA 66 (poli[hexametileno adipamida]), o poliamidas aromáticas (aramidas), como PPTA (poli[*p*-fenilenetereftalamida])) o PMPI (poli[*m*-fenilenisoftalamida]).

Si el tratamiento de la etapa b) se lleva a cabo en condiciones reductoras, se puede mejorar aún más el hinchamiento del componente de celulosa y, por tanto, se puede aumentar el rendimiento de celulosa. Además, las condiciones reductoras pueden ayudar a eliminar los tintes de tina, tales como el índigo, que están unidos de forma no covalente al componente de celulosa.

Las ventajas mencionadas anteriormente se pueden mejorar aún más si durante la etapa b) está presente por lo menos un agente reductor. Más en particular, el hinchamiento del componente de celulosa se puede mejorar aún más si el por lo menos un agente reductor comprende ditionito de sodio ($Na_2S_2O_4$) o dióxido de tiourea, ($CH_4N_2O_2S$). Preferiblemente, el agente reductor está presente en una concentración de 1 a 100 g, más en particular entre 25 g y 75 g, por kg de residuos textiles mixtos.

La calidad de la materia prima de celulosa reciclada se puede mejorar aún más si, después de la etapa b), los residuos textiles mixtos se someten por lo menos a una etapa de blanqueo en condiciones alcalinas y/o ácidas. De este modo, los tintes restantes que no se han podido eliminar en la etapa b) se pueden blanquear y/o degradar. La materia prima así obtenida tiene una alta blancura y, por tanto, es adecuada para ser utilizada en una variedad de aplicaciones, tales como la fabricación de productos celulósicos, p. ej., producción de fibra de viscosa, producción de fibra de lyocell, producción de fibra modal o producción de papel. Además, si la etapa de blanqueo es una etapa de blanqueo oxidativo, se puede garantizar una eliminación fiable de una amplia variedad de tintes.

Si los residuos textiles mixtos se lavan y opcionalmente se prensan antes de someterlos a la etapa de blanqueo y/o entre las etapas de blanqueo, se puede mejorar aún más la eficacia del blanqueo. Esto en particular es cierto si la etapa de blanqueo que va después de la etapa b) se realiza en condiciones ácidas mientras que el tratamiento en la etapa b) se realiza en condiciones alcalinas o viceversa. Además, si el tratamiento de la etapa b) se lleva a cabo en condiciones reductoras, lavar los residuos textiles mixtos antes de someterlos a una etapa de blanqueo puede mejorar en gran medida la eficacia de la etapa de blanqueo. De este modo se puede garantizar que la condición del tratamiento en la etapa b) ya esté neutralizada antes de someter dichos residuos textiles mixtos a la etapa de blanqueo. Esto es de igual importancia si a una etapa de blanqueo en condiciones ácidas va seguida de una etapa de blanqueo bajo condiciones alcalinas y viceversa.

La fiabilidad del método se puede mejorar aún más si los residuos textiles mixtos se trituran y/o desintegran antes del tratamiento de la etapa b). La trituración y/o desintegración de los residuos textiles mixtos puede servir para desenredar mecánicamente el componente de celulosa del componente de polímero sintético y, de este modo, permitir un hinchamiento más robusto del componente de celulosa y una degradación del componente de polímero sintético en el medio de tratamiento acuoso.

La fiabilidad del método se puede mejorar aún más si se eliminan por lo menos parcialmente los residuos no fibrosos de los residuos textiles mixtos antes del tratamiento en la etapa b). Los residuos no fibrosos pueden provenir, por ejemplo, de botones, cremalleras, elementos decorativos, impresiones, etiquetas y/o suciedad. Estos residuos no fibrosos habitualmente están contenidos en los residuos textiles en forma de partículas sólidas que consisten en materiales tales como metales o polímeros sintéticos.

Se puede proporcionar un método fiable para el reciclaje, si la cantidad del componente de celulosa y del componente de polímero sintético en los residuos textiles mixtos es por lo menos el 1 % en peso, más en particular por lo menos el 2 % en peso, incluso más en particular por lo menos del 3 % en peso.

Se puede proporcionar un método más fiable para reciclar celulosa a partir de residuos textiles mixtos, si el tratamiento en la etapa b) comprende sumergir los residuos textiles mixtos en el medio de tratamiento acuoso para obtener una suspensión. La inmersión de los residuos textiles mixtos puede dar como resultado un tratamiento más uniforme y homogéneo de los mismos, en particular si los residuos textiles mixtos se remueven durante la inmersión.

Si el tratamiento comprende además calentar la suspensión a una temperatura superior a 100 °C, el método mencionado anteriormente puede garantizar fácilmente una degradación rápida y fiable del componente de polímero sintético. Más en particular, si el tratamiento comprende además mantener la temperatura de la suspensión por encima de por lo menos 100 °C durante la degradación del componente de polímero sintético, se puede obtener una materia prima reciclada de alta calidad y alta pureza.

También es un objeto de la presente divulgación proporcionar una materia prima de celulosa reciclada de alta calidad con alta pureza y alta blancura.

La presente divulgación consigue el objeto expuesto mediante una materia prima de celulosa reciclada obtenida a través de un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13. Esta materia prima de celulosa reciclada es adecuada para utilizarse o reutilizarse en la producción de cuerpos moldeados con celulosa regenerada, lo que plantea una alta exigencia en cuanto a la calidad y pureza de la materia prima. Las soluciones de hilatura preparadas a partir de dicha materia prima de celulosa tienen poco impacto en la contaminación del filtro y producen cuerpos moldeados regenerados con un brillo excelente.

La materia prima de celulosa reciclada se puede utilizar de forma ventajosa para la producción de cuerpos moldeados celulósicos regenerados, p. ej., según un procedimiento líquido de viscosa, modal, cupro, lyocell o iónico para la producción de cuerpos moldeados a partir de derivados de celulosa, p. ej., acetato de celulosa, así como también para la producción de papel o artículos no tejidos.

Modos para llevar a cabo la invención

En los párrafos siguientes, se demuestra la invención según varias realizaciones.

En una primera realización, el método para reciclar una materia prima de celulosa a partir de residuos textiles mixtos comprende las etapas siguientes en el orden indicado:

a) proporcionar los residuos textiles mixtos que contienen por lo menos un componente de celulosa y por lo menos un componente de polímero sintético,

b) tratar los residuos textiles mixtos en un medio de tratamiento acuoso no oxidante para degradar el por lo menos un componente de polímero sintético, en el que el tratamiento en la etapa b) se lleva a cabo en condiciones reductoras, en el que está presente por lo menos un agente reductor que comprende ditionito de sodio ($Na_2S_2O_4$) o dióxido de tiourea ($CH_4N_2O_2S$), y en el que el tratamiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 110 °C y 190 °C, y

c) obtener la materia prima celulósica reciclada a partir de residuos textiles mixtos tratados.

En la etapa a) se proporciona un residuo textil mixto, que consiste en una mezcla de diferentes fibras textiles, que forman por lo menos un componente de celulosa y por lo menos un componente de polímero sintético. Además del componente de celulosa y polímero sintético, los residuos textiles mixtos también pueden comprender residuos de otras fibras textiles, tales como fibras naturales a base de proteínas. Los residuos textiles mixtos son residuos textiles pre y/o posconsumo como se describe anteriormente. El componente de celulosa de dichos residuos textiles comprende fibras de celulosa, p. ej., fibras de algodón, viscosa, modal, lyocell o cupro. El componente de celulosa puede luego recuperarse de los residuos textiles y reciclarse como materia prima de celulosa que puede servir para producir nuevas fibras celulósicas regeneradas. El componente polimérico sintético procedente de dichos residuos textiles comprende, por otro lado, fibras textiles poliméricas sintéticas no celulósicas, tales como, pero no limitadas a, fibras de poliéster o poliamida, que pueden degradarse mediante hidrolización.

Las fibras del componente de celulosa y polímero sintético normalmente están intrínsecamente entremezcladas en los residuos textiles, p. ej., debido al hilado, tricotado y/o tejido de las fibras. Así, previamente al tratamiento de la etapa b), el residuo textil mixto se tritura y/o desintegra con el fin de separar las fibras de los diferentes componentes para poder tratarse individualmente y de forma más eficaz. Además, los residuos no fibrosos se eliminan por lo menos parcialmente de los residuos textiles mixtos antes del tratamiento en la etapa b). Dichos residuos no fibrosos pueden resultar de componentes sólidos no fibrosos contenidos en los textiles, tales como botones, cremalleras, elementos decorativos, impresiones, etiquetas y/o suciedad.

En otra realización, como pretratamiento, los residuos textiles mixtos se lavan y se prensan para secarlos para eliminar cualquier suciedad suelta antes de someterlos al tratamiento en la etapa b).

En la etapa b), el residuo textil mixto se trata en un medio de tratamiento acuoso para degradar el componente polimérico sintético. De este modo, los residuos textiles mixtos se sumergen en el medio de tratamiento acuoso para formar una suspensión. Opcionalmente, la suspensión puede removerse o mezclarse enérgicamente para mejorar la dispersión de los residuos textiles mixtos. A continuación, la suspensión se calienta a una temperatura superior a por lo menos 100 °C, con lo que el tratamiento de los residuos textiles mixtos se lleva a cabo además a una temperatura de entre 110 °C y 190 °C. En otras realizaciones, el tratamiento de los residuos textiles mixtos en la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura de entre 120 °C y 180 °C, entre 125 °C y 175 °C, o entre 130 °C y 170 °C.

En la primera realización, el medio de tratamiento contiene un agente hidrolizante, que se añade al medio de tratamiento acuoso en una cantidad que se ajusta al contenido del componente de polímero sintético en los residuos textiles mixtos. Esto se puede realizar analizando los residuos textiles mixtos antes del tratamiento en la etapa b), determinando de este modo el contenido del componente de polímero sintético en los residuos textiles mixtos. Sobre la base del contenido del componente de polímero sintético determinado, se selecciona la cantidad de agente

hidrolizante de manera que el componente de polímero sintético se degrade esencialmente y por completo durante el tratamiento en la etapa b).

El agente hidrolizante en la presente realización es una base, en particular NaOH. Así, el medio de tratamiento acuoso no oxidante es un medio de tratamiento alcalino acuoso, y el componente polimérico sintético se degrada mediante hidrolización alcalina. La cantidad de base añadida al medio de tratamiento alcalino acuoso se selecciona entre 1 mol y 3 moles por mol de enlaces escindibles hidrolíticamente en el componente de polímero sintético. A partir del contenido y la composición del componente polimérico sintético, se puede derivar fácilmente la cantidad de enlaces escindibles hidrolíticamente. Si, por ejemplo, el componente polimérico sintético es poli(tereftalato de etileno (PET), la unidad monomérica tiene un peso molar M_{PET} de 192,17 g/mol y comprende 2 enlaces éster. Así, la cantidad $n_{enlaces,PET}$ de enlaces escindibles hidrolíticamente del componente PET asciende a

$$n_{enlaces,PET} = 2 \cdot m_{PET} / M_{PET}, \quad (1)$$

donde m_{PET} es la masa total de PET contenida en los residuos textiles mixtos. Este esquema puede aplicarse mutatis mutandis a todos los demás componentes poliméricos sintéticos contenidos en los residuos textiles y posteriormente añadidos entre sí:

$$n_{enlaces} = n_{enlaces,PET} + n_{enlaces,pc2} + n_{bonds,pc3} + \ldots, \quad (2)$$

donde $n_{enlaces,pc2}$ y $n_{enlaces,pc3}$ es la cantidad de enlaces escindibles hidrolíticamente de un segundo y tercer componente polimérico sintético opcional, determinada de manera equivalente a través de la fórmula (1). Así, como se ha mencionado anteriormente, la cantidad de base (NaOH) como agente hidrolizante añadido al medio de tratamiento acuoso está entre 1 • $n_{enlaces}$ y 3 • $n_{enlaces}$, donde $n_{enlaces}$ se refiere a la cantidad total de enlaces escindibles hidrolíticamente en todos los componentes de polímeros sintéticos. Por lo tanto, se satisface la siguiente relación entre la cantidad de agente y la cantidad de enlaces:

$$1 \leq n_{agente} / n_{enlaces} \leq 3. \quad (3)$$

En una realización adicional, la cantidad de base añadida al medio de tratamiento alcalino acuoso se selecciona para que sea por lo menos 1,25 moles o por lo menos 1,5 moles y como máximo 2,75 moles o 2,5 moles por mol de enlaces escindibles hidrolíticamente en el componente de polímero sintético. Así, la cantidad de base añadida cumplirá $1,25 \leq n_{agente} / n_{enlaces} \leq 2,75$, o $1,5 \leq n_{agente} / n_{enlaces} \leq 2,5$.

El medio de tratamiento alcalino acuoso sirve para hinchar el componente de celulosa con el fin de abrir la estructura de las fibras celulósicas y eliminar de este modo sustancias no deseadas contenidas en ellas, tales como colores, tintes, resinas u otros productos químicos de acabado textil. Además, el componente polimérico sintético se degrada, es decir, se hidroliza, en el medio de tratamiento alcalino acuoso. Durante dicha degradación, el componente de polímero sintético se destruye mientras que el componente de celulosa permanece esencialmente inalterado. Las fibras de PET del primer componente de polímero sintético, como se describe anteriormente, se dividen en sus constituyentes etilenglicol y ácido tereftálico mediante la escisión de los enlaces éster en las moléculas de la cadena de PET. Las moléculas de NaOH son consumidas por la reacción y la posterior formación de sal disódica del ácido tereftálico (tereftalato disódico $C_8H_4Na_2O_4$), dejando solo una pequeña cantidad de moléculas de NaOH en exceso.

En la etapa c) se obtiene finalmente una materia prima de celulosa reciclada a partir de los residuos textiles mixtos tratados. En la presente realización, la materia prima de celulosa se obtiene al separar el componente de celulosa hinchado de todos los constituyentes no celulósicos, tales como el componente polimérico sintético degradado. Dicha separación se puede realizar fácilmente, p. ej., mediante filtración de la suspensión.

En una segunda realización, las etapas a) a c) se realizan como se describe anteriormente para la primera realización. Según la invención, el tratamiento de la etapa b) se lleva a cabo en condiciones reductoras. De este modo, en el medio alcalino acuoso y, por tanto, en la suspensión, está presente por lo menos un agente reductor. El agente reductor se elige entre ditionito de sodio ($Na_2S_2O_4$) o dióxido de tiourea ($CH_4N_2O_2S$) y está presente preferiblemente en el medio alcalino en una concentración de 1 a 100 g, tal como entre 25 y 75 g, por kg de residuo textil mixto.

En una tercera realización, además de las etapas de la primera o segunda realización anteriores, los residuos textiles mixtos se someten por lo menos a una etapa de blanqueo después del tratamiento de la etapa b). Las etapas de blanqueo pueden ser en condiciones alcalinas y/o ácidas. Preferiblemente, el tratamiento de la etapa b) va seguido de por lo menos una etapa de blanqueo oxidativo. Por lo tanto, es preferible que los residuos textiles mixtos se laven y opcionalmente se presionen antes de someterlos a la etapa de blanqueo para neutralizar las condiciones del tratamiento anterior y mejorar la eficacia de la etapa de blanqueo siguiente.

Ejemplos

En los ejemplos siguientes se ilustran con más detalle realizaciones de la invención.

En todos los ejemplos demostrados, se aplicó un método para producir una materia prima de celulosa reciclada según la presente invención a los residuos textiles mixtos, donde varios parámetros del tratamiento varían a lo largo de los ejemplos. En todos los ejemplos, la composición de los residuos textiles se determinó primero mediante espectroscopía NIR (espectroscopía de infrarrojo cercano). Después del tratamiento, la materia prima de celulosa reciclada obtenida se separó de la solución de tratamiento acuoso gastada a través de un embudo Buchner y se analizó nuevamente mediante espectroscopía NIR para determinar su composición (p. ej., contenido del componente de polímero sintético residual). De forma similar, se analizó la solución de tratamiento acuoso gastada para determinar el contenido de los agentes de tratamiento en exceso (p. ej., agente hidrolizante/base). A partir de las composiciones determinadas de la materia prima de celulosa reciclada, se determinó la reducción del componente polimérico sintético y el rendimiento del componente de celulosa.

Ejemplos A a C:

Los ejemplos A, B y C muestran los resultados de un método para producir una materia prima de celulosa reciclada, donde se utilizó un residuo textil mixto de ropa de cama con una composición del 61,1 % de componente de celulosa y el 37,9 % de componente de polímero sintético. El componente de celulosa estaba compuesto de fibras de algodón y el componente de polímero sintético estaba compuesto de fibras de PET. El contenido de otros componentes incluidos en los residuos textiles fue inferior al 0,1 %. En los cuatro ejemplos, los residuos textiles mixtos se trituraron y posteriormente se trataron en un medio de tratamiento acuoso alcalino, donde se utilizó NaOH como agente hidrolizante. La temperatura durante el tratamiento de la etapa b) se mantuvo a 150 °C durante diferentes duraciones. Además, las concentraciones de NaOH variaron entre 70 g/kg y 110 g/kg de residuo textil mixto. Se eligieron todas las concentraciones de NaOH de modo que, después del tratamiento de los residuos textiles mixtos en el medio de tratamiento alcalino acuoso, no quedara NaOH residual en el medio de tratamiento acuoso gastado.

Los resultados de los Ejemplos A a C se resumen en la Tabla 1.

Ejemplos D a G:

En los ejemplos D, E, F y G, se empleó un método para producir una materia prima de celulosa reciclada de manera equivalente a los ejemplos A a C. En los ejemplos D y F, se utilizó un residuo textil mixto con una composición del 84 % de componente de celulosa y el 16 % de componente de polímero sintético. El componente de celulosa estaba compuesto de fibras de algodón y el componente de polímero sintético estaba compuesto de fibras de PET. En los ejemplos E y G se utilizaron residuos textiles mixtos de camisas blancas, que comprendían el 88,2 % de componente de celulosa y el 11,8 % de componente de polímero sintético. Se determinó que el contenido de otros componentes residuales en todos los ejemplos fue inferior al 0,1 %. En los cuatro ejemplos, los residuos textiles mixtos se trituraron y posteriormente se trataron en un medio de tratamiento acuoso alcalino, donde se utilizó NaOH como agente hidrolizante. En los ejemplos D, E y G, la temperatura durante el tratamiento de la etapa b) se mantuvo a 150 °C durante diferentes duraciones entre 60 min y 180 min. En el ejemplo F, la temperatura se mantuvo a 130 °C durante una duración de 150 min. Las concentraciones de NaOH en todos los ejemplos E a G se variaron entre 100 g/kg y 200 g/kg de residuos textiles mixtos, de modo que la relación entre la cantidad de base y la cantidad de enlaces escindibles hidrolíticamente (n_{agente} / $n_{enlaces}$) estaba entre aproximadamente 1,5 y 4. Así, después de obtener la materia prima de celulosa reciclada, quedó presente NaOH residual en el medio de tratamiento acuoso gastado.

Los resultados de los Ejemplos E a G se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo H:

En el ejemplo H, se empleó un método para producir una materia prima de celulosa reciclada de manera equivalente a como se hizo en los ejemplos A a G mencionados anteriormente, utilizándose unos residuos textiles mixtos de camisas con una composición del 81,4 % de componente de celulosa y el 18,6 % de componente de polímero sintético. El componente de celulosa estaba compuesto de fibras de algodón y el componente de polímero sintético estaba compuesto de fibras de PET. El contenido de otros componentes residuales fue inferior al 0,1 %. Los residuos textiles mixtos se trituraron y posteriormente se trataron en un medio de tratamiento acuoso alcalino, donde se utilizó NaOH como agente hidrolizante. Además, en el ejemplo H, el tratamiento de la etapa b) se llevó a cabo en condiciones reductoras, por lo que se utilizó ditionito de sodio ($Na_2S_2O_4$) como agente reductor en el medio de tratamiento acuoso en una concentración de 50 g/kg de residuo textil mixto. La temperatura durante el tratamiento se mantuvo a 130 °C durante 120 minutos. El NaOH se seleccionó a 150 g/kg de residuo textil mixto.

Los resultados del ejemplo H se muestran en la Tabla 2.

Ejemplos comparativos U, V y W:

A modo de comparación, en los ejemplos U, V y W se empleó un método para producir una materia prima de celulosa reciclada de una forma similar a la descrita anteriormente, sin embargo, donde la temperatura durante el tratamiento

se mantuvo por debajo de 100 °C. En los ejemplos U a W se utilizaron residuos textiles mixtos de fuentes mixtas con diferentes composiciones: en el ejemplo U, los residuos textiles mixtos comprendían el 76,5 % de componente de celulosa y el 23,5 % de componente de polímero sintético; en el ejemplo V, los residuos textiles mixtos comprendían el 84,0 % de componente de celulosa y el 16,0 % de componente de polímero; y en el ejemplo W, los residuos textiles mixtos comprendían el 89,8 % de componente de celulosa y el 10,2 % de componente de polímero sintético. El contenido de otros componentes residuales en todos los ejemplos U a W fue inferior al 0,1 %. En los tres ejemplos comparativos, los residuos textiles mixtos se trituraron y posteriormente se trataron en un medio de tratamiento acuoso alcalino, donde se utilizó NaOH como agente hidrolizante, con una temperatura durante el tratamiento de la etapa b) de 90°C durante una duración de 120 min. En los ejemplos V y W, además, el tratamiento de la etapa b) se llevó a cabo en condiciones reductoras, por lo que se utilizó ditionito de sodio ($Na_2S_2O_4$) como agente reductor en el medio de tratamiento acuoso en una concentración de 50 g/kg de residuo textil mixto.

Los resultados de los ejemplos comparativos U, V y W se resumen en la Tabla 2.

Tabla 1: Ejemplos A a G

	A	B	C	D	E	F	G
Residuo textil mixto:							
Contenido de algodón [% en peso]	62,1	62,1	62,1	84,0	88,2	84,0	88,2
Contenido de PET [% en peso]	37,9	37,9	37,9	16,0	11,8	16,0	11,8
otros [% en peso]	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Condiciones del tratamiento:							
temperatura [°C]	150	150	150	150	150	130	150
duración [min]	150	90	210	150	180	150	60
concentración de NaOH [g/kg]	70	110	110	100	100	200	200
n_{agente} / $n_{enlaces}$	0,44	0,70	0,70	1,50	2,03	3,00	4,07
Materia prima de celulosa							
Contenido de PET [% en peso]	27,6	27,6	33,1	< 0,4	< 0,7	< 0,5	< 0,7
Reducción de PET [%]	12,7	27,2	36,7	> 97,5	> 94,0	> 97,0	> 94,0
Rendimiento de celulosa [%]	78,3	96,0	96,7	90,2	86,9	90,5	89,4
Viscosidad intrínseca [ml/g]	637	659	622	821	776	911	826
Exceso de NaOH [g/l]	-	-	-	0,4	1,0	8,8	10,8

Tabla 2: Ejemplo H y ejemplos comparativos U a W

	H	U (comp.)	V (comp.)	W (comp.)
Residuo textil:				
Contenido de algodón [% en peso]	81,4	76,5	84,0	89,8
Contenido de PET [% en peso]	18,6	23,5	16,0	10,2
Otros [% en peso]	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Tratamiento alcalino:				
Temperatura [°C]	130	90	90	90
Duración [min]	120	120	120	120
concentración de NaOH [g/kg]	15,0	15,0	15,0	15,0
n_{agente} / $n_{enlaces}$	1,94	1,53	2,25	3,53
Agente reductor [g/kg]	50	-	50	50
Materia prima de celulosa				
Contenido de PET [% en peso]	4,3	20,2	13,1	9,5
Reducción de PET [%]	81,1	22,1	28,9	16.4
Rendimiento de celulosa [%]	96,2	94,6	89,9	90,4

REIVINDICACIONES

1. Un método para reciclar una materia prima de celulosa a partir de residuos textiles mixtos, comprendiendo el método las etapas en el orden indicado:

a) proporcionar los residuos textiles mixtos que contienen por lo menos un componente de celulosa y por lo menos un componente de polímero sintético,

b) tratar los residuos textiles mixtos en un medio de tratamiento acuoso no oxidante para degradar el por lo menos un componente de polímero sintético, en el que el tratamiento en la etapa b) se lleva a cabo en condiciones reductoras, en el que está presente por lo menos un agente reductor que comprende ditionito de sodio ($Na_2S_2O_4$) o dióxido de tiourea ($CH_4N_2O_2S$), y en el que el tratamiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 110 °C y 190 °C, y

c) obtener la materia prima celulósica reciclada a partir de residuos textiles mixtos tratados.

2. El método según la reivindicación 1, en el que el medio de tratamiento acuoso contiene por lo menos un agente hidrolizante, y mediante el cual la cantidad de dicho por lo menos un agente hidrolizante se ajusta a la cantidad del por lo menos un componente de polímero sintético en los residuos textiles mixtos, de modo que el por lo menos un componente de polímero sintético se degrada esencialmente y por completo.

3. El método según la reivindicación 2, en el que el por lo menos un agente hidrolizante es una base, más en particular NaOH.

4. El método según la reivindicación 2 o 3, en el que la cantidad del por lo menos un agente hidrolizante en el medio de tratamiento acuoso es de por lo menos 1 mol por mol de enlaces escindibles hidrolíticamente en el por lo menos un componente de polímero sintético.

5. El método según la reivindicación 4, en el que la cantidad del por lo menos un agente hidrolizante en el medio de tratamiento acuoso es inferior a 3 moles por mol de enlaces escindibles hidrolíticamente en el por lo menos un componente de polímero sintético.

6. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el tratamiento en la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura entre 120 °C y 180 °C.

7. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el por lo menos un componente polimérico sintético contiene un tipo de fibra de poliéster o poliamida.

8. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que después de la etapa b), el residuo textil mixto se somete por lo menos a una etapa de blanqueo, más en particular a una etapa de blanqueo oxidativo, en condiciones alcalinas y/o ácidas.

9. El método según la reivindicación 8, en el que los residuos textiles mixtos se lavan y opcionalmente se prensan antes de someterse a la etapa de blanqueo y/o entre las etapas de blanqueo.

10. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que los residuos textiles mixtos se trituran y/o desintegran antes del tratamiento en la etapa b).

11. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que los residuos no fibrosos se eliminan por lo menos parcialmente de los residuos textiles mixtos, antes del tratamiento en la etapa b).