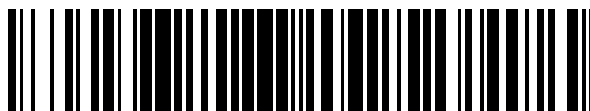


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 124**

51 Int. Cl.:
C08J 11/08 (2006.01)
C08J 3/16 (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04766210 .1**
96 Fecha de presentación: **14.07.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1646678**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.04.2006**

54 Título: **Procedimiento de recuperación de un polímero en solución**

30 Prioridad:
15.07.2003 FR 0308690

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.03.2012

73 Titular/es:
SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME)
RUE DU PRINCE ALBERT, 33
1050 BRUXELLES, BE

72 Inventor/es:
FASSIAU, Eric y
GEETS, Denis

74 Agente/Representante:
de Justo Bailey, Mario

ES 2 377 124 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de recuperación de un polímero en solución

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de recuperación de un polímero en solución

Los polímeros se utilizan considerablemente en formas diferentes, principalmente en estado sólido. No obstante, a menudo sucede que en un momento dado de su existencia se encuentran en solución en un disolvente del que, por lo tanto, hay que extraerlos. Nos encontramos, por ejemplo, frente a unas soluciones de polímero al final de determinados procedimientos de polimerización (denominados "en solución"), a lo largo de determinados procedimientos de reciclado, durante la limpieza de algunas instalaciones para la fabricación de objetos o de pinturas a base de polímeros... La recuperación de estos polímeros en solución se hace de manera general por precipitación con un no disolvente. Con vistas a obtener un polímero con una forma finamente dividida y con una granulometría tan fina y regular como sea posible, es conocido realizar dicha precipitación en presencia de un agente dispersante.

De este modo, la solicitud de patente WO 01/70865 en nombre de SOLVAY describe un procedimiento de reciclado de un material plástico mediante la disolución y precipitación en presencia de una agente dispersante que es un agente tensioactivo como la bentonita, el alcohol polivinílico, los éteres de celulosa...

No obstante, la solicitante comprobó que algunos de estos agentes tenían una influencia negativa sobre el PEA (peso específico aparente) de las partículas de polímero que se obtenían y les conferían de hecho un carácter poroso. Además, el efecto de algunos de estos agentes se puede ver muy reducido en presencia de plastificante. La solicitante descubrió entonces que, de manera sorprendente, el hecho de recurrir a al menos dos agentes dispersantes que tengan un grado de afinidad (es decir, una solubilidad y/o una miscibilidad) diferentes con respecto al no disolvente y al disolvente permitía mitigar estos fenómenos y obtener unas partículas que presentan una elevada relación PEA/tamaño. Otra ventaja sorprendente del hecho de recurrir a un sistema binario de agentes dispersantes es que permite tratar soluciones más concentradas en polímero y también reducir las cantidades (flujos) de no disolvente que hay que añadir para evitar la aglomeración de las partículas de polímeros precipitado.

La presente invención se refiere, por consiguiente, a un procedimiento de recuperación de al menos un polímero en solución en un disolvente por precipitación por medio de un fluido no disolvente, de acuerdo con el cual la precipitación tiene lugar en un medio de precipitación que comprende dos agentes dispersantes de los cuales uno (agente dispersante (I)) tiene una afinidad mayor con el no disolvente y el otro (agente dispersante (II)), una afinidad mayor con el disolvente.

El polímero cuya recuperación pretende el procedimiento de acuerdo con la presente invención puede ser de cualquier tipo. Puede tratarse de una resina termoplástica o de un elastómero, pero en todo caso de una resina que se puede disolver en un disolvente y que, por lo tanto, no está, o lo está poco, reticulada. Puede tratarse de una resina no usada (o virgen), que no ha experimentado ningún conformado por fusión con la excepción de una eventual granulación, o de una resina usada (residuos de producción o resina reciclada). Puede tratarse de un polímero apolar, como una poliolefina y, en particular, un polímero del etileno (PE) o del propileno (PP). También puede tratarse de un polímero polar como un polímero halogenado y, en particular, un polímero del cloruro de vinilo (PVC), del cloruro de vinilideno (PVDC), del fluoruro de vinilideno (PVDF)...; o de EVOH (copolímero de etileno y de alcohol vinílico). También puede tratarse de una mezcla de al menos dos de estos polímeros del mismo tipo o de diferente tipo. Se han obtenido buenos resultados con los polímeros polares, halogenados en particular y, de manera más particular, con el PVC. Por PVC se entiende cualquier homo- o copolímero que contiene al menos un 50 % en peso de cloruro de vinilo.

El polímero que está disuelto en el disolvente puede contener uno o varios aditivos habituales como plastificante(s), estabilizante(s), carga(s), pigmento(s)... Se denomina de manera general « compound » de tipo mezcla a base de polímero(s) y de aditivo(s). Una ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es que permite recuperar estos aditivos, es decir co-precipitarlos con el polímero. De este modo, por ejemplo, en el caso en el que el polímero es el PVC, puede tratarse de PVC « flexible », es decir que contiene uno o varios plastificantes, por lo general a razón de un 75 % o menos, incluso un 70 % o menos, e incluso aun un 65 % o menos. Los plastificantes del PVC son en general ésteres orgánicos como los ftalatos, adipatos, trimetilatos..., los ftalatos y, en particular, el DOP (di-octil ftalato), siendo los más utilizados. El procedimiento de acuerdo con la invención da buenos resultados en el caso de los polímeros (y, en particular, del PVC) plastificados.

El disolvente (sustancia capaz de disolver el polímero) se selecciona de preferencia entre los líquidos que tienen un parámetro de solubilidad (cuya definición y valores experimentales aparecen en "Properties of Polymers", D. W. Van Krevelen, edición de 1990, págs. 200-202, así como en "Polymer Handbook", J. Brandrup y E. H. Immergut, editores, segunda edición, págs. IV-337 a IV-359) próximo al del polímero a disolver y/o que presentan unas fuertes interacciones con este (enlaces hidrógenos, por ejemplo). El término « próximo » equivale, por lo general, a « que no se aleja más de 6 unidades ». Se trata en general de un disolvente orgánico, de preferencia polar, como la MEK (metil etil cetona), que da buenos resultados con numerosos polímeros y, en particular, con los polímeros

halogenados como el PVC. En lo que se refiere al no disolvente, se selecciona de preferencia que tenga un parámetro de solubilidad diferente del del polímero a disolver y que no presente fuertes interacciones con éstos. El término « diferente » equivale por lo general a que no se aleja en más de 6 unidades. Se entiende que por disolvente y no disolvente, se consideran tanto las sustancias simples como las mezclas de sustancias. Los líquidos inorgánicos son no disolventes que resultan muy adecuados, siendo el agua de manera general el no disolvente que se prefiere (en el caso de los polímeros no hidrosolubles, como es evidente) teniendo en cuenta las preocupaciones medioambientales y económicas que implican de manera general los procedimientos industriales. Además, el agua presenta la ventaja de que constituye una mezcla azeotrópica con determinados disolventes polares como la MEK, lo que permite facilitar la eliminación del disolvente mediante destilación azeotrópica.

Las soluciones que se pueden tratar mediante el procedimiento de acuerdo con la presente invención presentan una concentración en polímero tal que su viscosidad no altera el buen desarrollo del procedimiento (es preciso en particular que el no disolvente se pueda mezclar de manera progresiva y/o dispersar en el medio de precipitación para que los dos puedan interactuar y que la precipitación pueda tener efectivamente lugar). La presencia de los agentes dispersantes en el medio de precipitación permite de manera general trabajar con soluciones más concentradas en polímero (o de manera más general: en compound). De este modo se puede trabajar con unos contenidos en polímero (compound) superiores o iguales a 100 g por litro de disolvente, e incluso a 200 g/l, y a veces incluso a 300 g/l. No obstante, este contenido no supera, por lo general, 500 g/l, e incluso 400 g/l.

De acuerdo con la invención, se añade a la solución de polímero un fluido no disolvente en una cantidad suficiente como para provocar la precipitación completa del polímero en forma de partículas. No resulta perjudicial que el no disolvente inyectado contenga eventualmente una concentración minoritaria (en peso) de disolvente; esto es interesante en la medida en que (tal y como se expondrá más adelante para los procedimientos de reciclado en particular) una eventual etapa posterior del procedimiento puede suministrar precisamente esta fuente de no disolvente, que se puede reutilizar de este modo sin depuración particular.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la morfología de las partículas de polímero que se obtienen también será en función de las condiciones de adición del no disolvente: velocidad (flujo) de adición, agitación, presión, temperatura... Un medio que permite reducir el tamaño de las partículas de polímero consiste en añadir el no disolvente de manera progresiva en el disolvente que contiene el polímero disuelto, con un flujo optimizado, y aplicar al conjunto una tasa de cizallamiento optimizada también en función del tamaño deseado de partículas.

De manera general, el disolvente y el no disolvente son unos fluidos que presentan una miscibilidad en una determinada gama de concentraciones solamente. En efecto, tal y como se ha explicado con anterioridad, es preferible que el no disolvente pueda interactuar con las moléculas de disolvente y/o de polímero para provocar la precipitación y, por lo tanto, sea al menos ligeramente compatible (miscible) con el disolvente de baja concentración (por lo tanto, al inicio de su adición en la solución de polímero). Por otra parte, disolvente y no disolvente a menudo son unos líquidos presentan una estructura química muy diferente (para ser respectivamente compatible e incompatible con el polímero) y, por esta razón, su miscibilidad pocas veces es total. También, por lo general, a lo largo de una introducción progresiva de no disolvente en la solución de polímero, se asiste en primer lugar a una separación de fases, es decir que en un momento dado se pasa de un medio monofásico, formado por una fase rica en disolvente que contiene el polímero disuelto y un poco de no disolvente, a un medio bifásico formado, por una parte, por una fase continua rica en disolvente en la que el polímero está disuelto y, por otra parte, por una fase dispersa formada por gotas ricas en no disolvente. A continuación, tras la adición de una cantidad dada de no disolvente (determinada por el diagrama de fases entre disolvente y no disolvente), se asiste de manera general a una inversión de fases, es decir que la fase continua (mayoritaria) se vuelve entonces la fase rica en no disolvente y que la fase dispersa está entonces formada por unas gotas de fase rica en disolvente que contienen el polímero disuelto.

Con determinados polímeros, como los polímeros halogenados y el PVC en particular (y más en concreto utilizando respectivamente la MEK y el agua como disolvente y no disolvente), la solicitante ha comprobado que aunque la precipitación del polímero se inicia antes de esta inversión de fases, la morfología de las partículas de polímero que se obtienen es de hecho esencialmente independiente de las etapas anteriores a esta inversión y depende, por el contrario, principalmente de las condiciones operativas durante y después de la inversión de fases.

Un hecho importante en el procedimiento de acuerdo con la invención es, por lo tanto, la inversión de fases. De acuerdo con una variante preferente de la presente invención, la composición llega a la inversión de fases mediante la adición de no disolvente en forma líquida. En efecto, la inyección de vapor solo tiene de hecho una influencia positiva sobre la morfología de las partículas de polímeros durante o después de la inversión de fases y resulta, por lo tanto, inútil que el no disolvente se presente en forma de vapor antes de esta etapa. De acuerdo con esta variante, el no disolvente se introduce al principio en el medio de precipitación únicamente en forma líquida y esto en una cantidad (Q') no nula, pero inferior a la cantidad (Q) requerida para provocar la inversión de fases, y se introduce a continuación en el medio de precipitación al menos de manera parcial en forma de vapor. La cantidad (Q), que depende del tipo de disolvente y de no disolvente, de la temperatura, de la presión y, en determinados casos, de la cantidad de polímero disuelto, se determina fácilmente de manera experimental. Basta con introducir de manera progresiva no disolvente en forma líquida en la solución hasta que se observe la inversión de fases (fácilmente

identificable para el experto en la materia) y medir la cantidad de no disolvente añadida en ese momento, que es la cantidad Q. Se han obtenido buenos resultados con una cantidad Q' superior o igual a un 50 % (en volumen) de la cantidad Q, e incluso superior o igual a un 70 %, e incluso aun a un 90 %. Hay que señalar que por « medio de precipitación » se entiende el medio en el que el polímero precipita y que contiene al inicio únicamente el polímero y el disolvente, y a continuación, a medida que se introducen, los agentes dispersantes, el no disolvente, los aditivos...

De acuerdo con la invención, la precipitación debe tener lugar en presencia de dos agentes dispersantes diferentes y, de manera preferente, el momento de introducción de estos agentes dispersantes se optimiza en función del progreso de la precipitación. Por « agente dispersante » se entiende una sustancia que favorece la dispersión de una fase discreta (que puede estar formada bien por gotitas de líquido, o bien por partículas sólidas) en otra fase continua. Esta sustancia actúa de manera general en la superficie crítica entre las dos fases y previene la aglomeración de la fase discreta (es decir que favorece la obtención de una dispersión fina y regular).

De este modo, en una variante ventajosa del procedimiento de acuerdo con la invención, el agente de dispersión que presenta la mayor afinidad con respecto al no disolvente (I) se añade principalmente al medio de precipitación antes de la inversión de fases de tal modo que esté presente durante esta última. Por « principalmente » se entiende en una fracción ponderal mayoritaria (con respecto a la cantidad total del agente dispersante (I) añadida durante el procedimiento), es decir superior a un 50 %, pero que puede ser superior o igual a un 70 %, e incluso a un 90 % en peso. De manera particularmente preferente, la totalidad del agente dispersante (I) se añadirá al medio de precipitación antes de la inversión de fases.

Del mismo modo, de acuerdo con otra variante ventajosa del procedimiento de acuerdo con la invención, el agente dispersante que presenta la mayor afinidad con respecto al disolvente se añade principalmente al medio de precipitación después de la inversión de fases, el término « principalmente » definiéndose como se ha hecho antes. La solicitante ha comprobado en efecto que el hecho de que esté presente en unas cantidades muy grandes antes y durante la inversión de fases aumentaba la porosidad (y, por lo tanto, degradaba el PEA) de las partículas de polímero.

El hecho de optimizar el tipo y el momento de introducción de los agentes dispersantes permite optimizar la morfología de las partículas y, por lo tanto, obtener un polvo compacto de pequeñas partículas.

Se han obtenido buenos resultados añadiendo la totalidad del agente dispersante (I) y una fracción ponderal minoritaria (por ejemplo superior o igual a un 10 %, e incluso a un 15 % o mejor a un 20 %, pero inferior a un 50 %, e incluso a un 40 % o mejor a un 30 %) del agente dispersante (II) después de la disolución del polímero y antes de la adición del no disolvente, y el resto del agente dispersante (II) después de la inversión de fases.

El agente dispersante (I) que se ha descrito con anterioridad se utiliza por lo general en una cantidad al menos igual a la del agente dispersante (II), e incluso superior a la de un factor superior o igual a 2, e incluso a 3. El contenido en agente dispersante (I) es por lo general superior o igual a un 0,01 % en peso con respecto al peso del polímero, de preferencia superior o igual a un 0,05 %, o mejor, superior o igual a un 0,1 %. El contenido en agente dispersante (I) es por lo general inferior o igual a un 5 %, e incluso a un 2 %, o mejor a un 1 %.

Los agentes dispersantes que se utilizan en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser de cualquier tipo. No obstante, en particular cuando el no disolvente es el agua, los agentes dispersantes se seleccionan de manera ventajosa entre los éteres de celulosa y los alcoholes polivinílicos. En el marco de esta variante de la invención se entiende por « agua » un medio acuoso que presenta un contenido ponderal mayoritario (por lo tanto que contiene más de un 50 % en peso, e incluso más de un 60 % y, de preferencia, más de un 70 % en peso) en agua. Se trata de manera ventajosa de agua pura o de agua que contiene una cantidad minoritaria (en peso) de disolvente. Entre los éteres de celulosa, las metil-celulosas sustituidas y, en particular, las sustituidas por unos grupos hidroxipropilo, dan buenos resultados. No obstante, por lo general se obtienen mejores resultados con los alcoholes polivinílicos (POVAL). En este caso, los agentes dispersantes (I) y (II) presentan unas tasas de hidrólisis (TH, medida hidrolizando los grupos acetatos mediante una base (NaOH) y realizando una dosificación de la base que no ha reaccionado por medio de un ácido (HCl)) diferente, el agente dispersante (I) presentando una TH superior a la del agente dispersante (II). Se han obtenido buenos resultados cuando el agente dispersante (I) presenta una TH superior o igual a un 65 %, e incluso a un 67 % o también a un 70 %, pero inferior o igual a un 90 %, e incluso a un 85 %, o mejor a un 80 %. También se han obtenido buenos resultados cuando el agente dispersante (II) presenta una TH inferior o igual a un 60 %, e incluso a un 55 %. Se obtienen unos resultados especialmente ventajosos cuando los agentes dispersantes (I) y (II) presentan a la vez unas TH incluidas dentro de los intervalos citados con anterioridad.

Otro parámetro importante en la elección de los agentes dispersantes en general, y de los POVAL en particular, es su viscosidad en una solución acuosa. De este modo, la viscosidad de una solución al 4 % de agente dispersante a 20 °C (expresada en mPas) es:

– para el agente dispersante I, de manera ventajosa de 1 a 300, e incluso de 1,5 a 250, o mejor: de 2 a 200;

- para el agente dispersante II, de manera ventajosa de 1 a 20.000, e incluso de 1,5 a 10.000, o mejor: de 2 a 5.000.

5 De manera general, cuando la precipitación termina, nos encontramos con una suspensión de partículas de polímero en un medio rico en no disolvente. La proporción ponderal de partículas sólidas en esta suspensión puede ser superior o igual a un 10 %, e incluso a un 20 % y también a un 30 % sin que haya aglomeración de dichas partículas, la presencia de los agentes dispersantes resultando beneficiosa desde este punto de vista. No obstante, esta proporción no supera de manera ventajosa un 80 %, e incluso un 65 %, o mejor: un 50 %.

10 Las partículas de polímero que contiene la suspensión se recogen mediante cualquier medio adecuado: térmico, (evaporación del disolvente, eventualmente mediante destilación azeotrópica: véase más arriba), mecánico (filtración, centrifugación...) o mixto (atomización, por ejemplo). En el caso de los polímeros sensibles a la temperatura (como el PVDC por ejemplo), se preferirán los métodos mecánicos. Las partículas recogidas entonces se pueden lavar, secar y tratar mediante cualquier medio habitual antes de su almacenamiento, comercialización y/o aplicación.

15 La solución de polímero a la que se aplica la presente invención se puede obtener mediante cualquier medio apropiado. No obstante, la disolución del polímero en el disolvente se realiza de manera general a una presión al menos igual a la presión atmosférica, e incluso al menos igual a 1,5 bares. De manera ventajosa, esta presión no supera los 10 bares, de preferencia los 5 bares.

La temperatura de disolución es por lo general de al menos 75 °C, e incluso de 100 °C; no supera por lo general los 125 °C, e incluso los 110 °C.

25 Durante esta disolución, puede resultar ventajoso trabajar en atmósfera inerte, por ejemplo en atmósfera de nitrógeno, para evitar cualquier riesgo de explosión y de degradación del disolvente y/o del no disolvente.

30 Después o durante la disolución del polímero, pero antes de la precipitación, se puede añadir a la solución uno o varios aditivos. Por "aditivo" de acuerdo con esta variante de la invención, se entiende cualquier compuesto orgánico o inorgánico no presente en las materias plásticas de origen, o presente en una cantidad inferior a la deseada. A título de aditivos inorgánicos, se pueden citar los pigmentos inorgánicos, el negro de carbón, los polvos metálicos, las nanopartículas de diferentes clases... A título de aditivos orgánicos, se pueden citar los pigmentos orgánicos, los estabilizantes, los oligómeros, los plastificantes...

35 El procedimiento de acuerdo con la presente invención se puede incluir en cualquier procedimiento que implique la recuperación de un polímero a partir de una solución. En particular, puede formar parte de un procedimiento de reciclado de artículos a base de polímero(s). De este modo, la presente invención también se refiere a un procedimiento de reciclado de al menos un artículo a base de al menos un polímero, de acuerdo con el cual:

- 40 a) si fuera necesario, se fracciona el artículo en fragmentos de una dimensión media de entre 1 cm y 50 cm;
- b) se pone al artículo o los fragmentos de artículo en contacto con un disolvente capaz de disolver el polímero;
- c) se recupera el polímero en solución utilizando el procedimiento que se ha descrito con anterioridad.

45 Los artículos de los que se trata pueden ser sólidos de cualquier forma (hoja, placa, tubo...), mono- o multicapa; pueden incluir varios polímeros (de los cuales, por tanto, de manera general solo uno se disolverá de manera selectiva, aunque el artículo también pueda servir para la fabricación de una aleación) y también materiales no poliméricos (refuerzos, fijaciones...) que se eliminarán entonces antes del tratamiento de la solución mediante el procedimiento que se ha descrito con anterioridad.

50 Hay que señalar que en el caso de los artículos a base de varios polímeros, puede resultar interesante eliminar el otro (o uno de los otros) polímero(s) antes de poner en solución al polímero a recuperar. De este modo, por ejemplo, si el disolvente seleccionado es susceptible de disolver varios de los polímeros del artículo, puede resultar interesante eliminar, en primer lugar, el polímero perturbador, por ejemplo por medio de otro disolvente, que no disuelve el polímero a recuperar. Hay que señalar que cuando uno de los polímeros es semicristalino, su solubilidad se puede reducir mediante recocido (es decir permanecer a una temperatura y durante una duración adaptada para obtener una cristalización máxima). Un ejemplo de este tipo de polímeros son el PVC (polímero amorfo) y el PVDC (polímero semicristalino). De este modo, por ejemplo, un tratamiento de recocido (durante 1 h a 70 °C o 2 días a 40 °C, por ejemplo) en un compuesto PVC/PVDC permite que este último se vuelva insoluble en la MEK a 50 °C y, por lo tanto, disuelva de manera selectiva el PVC en la MEK a 50 °C (e incluso a 75 °C), y aplicar el procedimiento tal y como se ha descrito con anterioridad a la solución obtenida. También hay que señalar que la composición del disolvente se puede adaptar para disolver de manera selectiva determinados polímeros de una estructura.

65 En el procedimiento de reciclado que se ha descrito con anterioridad, las condiciones de solubilización (presión, temperatura, agitación...) del polímero y de separación eventual de los elementos no poliméricos o a base de un polímero perturbador antes de la precipitación (mediante filtración, puesta en solución previa...) se optimizarán mediante cualquier medio habitual para el experto en la materia. Una aplicación útil a este respecto figura en las

solicitudes EP 945481, WO 01/23463 y WO 01/70865 a nombre de SOLVAY.

Una gran ventaja de un procedimiento de reciclado de este tipo es que puede funcionar en circuito cerrado (ya sea continuo, ya sea discontinuo, pero con recirculación casi total de la fase líquida, con la excepción de las pérdidas en particular mediante adsorción sobre las partículas de polímero que se obtienen), sin generar residuos. En efecto, el medio líquido que se obtiene después de la precipitación y la separación de las partículas de polímero y que está principalmente formado por no disolvente (que contiene de manera general los agentes dispersantes) se puede reciclar eventualmente por medio de un tratamiento adecuado. Este tratamiento puede consistir en una o varias destilaciones, floculaciones (para eliminar y/o recuperar los agentes dispersantes), decantaciones, lavados... y en combinaciones de estos tratamientos. Del mismo modo, cuando el disolvente se ha eliminado del medio de precipitación mediante destilación azeotrópica con el no disolvente, los vapores que resultan de esta destilación puede condensarse y formar una fase líquida que se puede tratar tal y como se ha descrito con anterioridad. De preferencia, este tratamiento incluye al menos una decantación y en este caso resulta ventajoso que dicha decantación se desarrolle al menos de manera parcial en presencia de un agente de separación de fases. De este modo, en el caso en el que tienen lugar varias decantaciones (en paralelo o en serie), resulta ventajoso que al menos una de ellas tenga lugar en presencia de un agente dispersante.

Este procedimiento de reciclado se ha aplicado con éxito a unos artículos que incluyen PVC.

Ejemplos de referencia R1, R2 y R3 (no conformes con la invención) y ejemplos 4 a 9 (de acuerdo con la invención)

Se ha preparado (en 1 hora, a 75 °C, a presión atmosférica y con un agitador helicoidal que gira a 250 vueltas/min) una solución al 11 % en peso de PVC plastificado con DOP (PVC de Kw 71 con 25 % en peso de DOP) en MEK.

Se han tomado muestras de varias fracciones de esta solución que se han sometido a precipitación en las condiciones siguientes:

- se han calentado 3.500 g de solución a 75 °C;
- entonces se ha iniciado la agitación y se ha llevado a 1.000 vueltas/minuto y se han introducido 2,6 kg de vapor durante 40 minutos de tal modo que se evapore el disolvente y provoque la precipitación del compound de PVC;
- se ha recuperado el disolvente mediante condensación para su reutilización;
- el compound de PVC en suspensión en el agua se ha filtrado en un filtro metálico de 125 µm y a continuación se ha secado en estufa de secado en vacío (0,2 bares) a 80 °C durante 5 horas;
- entonces se ha tamizado el polvo de compound de PVC precipitado en un tamiz de 1 mm.

Los agentes dispersantes que se han probado son el POVAL® L9 (agente dispersante I; alcohol polivinílico con TH = 71 %) y el POVAL® LM10HD (agente dispersante II; alcohol polivinílico con TH = 40 %). Estos se han utilizado de diferentes maneras (concentración y momento de introducción) que se detallan en la siguiente tabla.

El resultado de estos ensayos también figura en esta tabla que retoma la concentración final en PVC de la suspensión (en % en peso con respecto al peso total de la suspensión), el tipo, la cantidad y el modo de introducción de los agentes dispersantes, el PEA (en g/cm³) y el diámetro medio (en µm) de las partículas obtenidas, así como la relación de estos 2 parámetros, que constituye un índice de la calidad de las partículas de polímeros que se obtienen.

Ejemplo n°.	[PVC] suspensión (% en peso)	POVAL® L9 directo (% en peso)	POVAL® LM10HD directo (% en peso)	POVAL®LM10HD diferido (% en peso)	PEA (g/cm ³)	Diámetro medio (d) (µm)	PEA/d
R1	11	0,3	-	-	580	390	1,48
R2	11	-	0,3	-	450	310	1,45
R3	18	0,3	-	-	620	510	1,22
4	11	0,3	0,1	-	460	275	1,67
5	11	0,3	0,3	-	410	250	1,64
6	11	0,3	-	0,3	520	285	1,82
7	11	0,3	0,05	0,25	505	260	1,94
8	11	0,3	0,02	0,28	480	270	1,78
9	18	0,3	0,05	-	630	320	1,97

Directo = introducción durante la puesta en solución
Diferido = introducción después de la inversión de fases

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de recuperación de al menos un polímero en solución en un disolvente por precipitación por medio de un fluido no disolvente, caracterizado porque la precipitación tiene lugar en un medio de precipitación que comprende dos agentes dispersantes de los que uno (agente dispersante (I)) presenta una afinidad mayor con el no disolvente y el otro (agente dispersante (II)), una afinidad mayor con el disolvente.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero es el PVC.
3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, de acuerdo con el cual:
- el no disolvente se introduce de manera progresiva en el medio de precipitación y a lo largo de esta introducción se asiste, en primer lugar, a una separación de fases (en una fase continua rica en disolvente en la cual el polímero está disuelto y en una fase dispersa formada por gotas ricas en no disolvente); y a continuación, a un inversión de fases (la fase continua volviéndose entonces la fase rica en no disolvente y la fase dispersa, la rica en disolvente que contiene el polímero disuelto);
 - el no disolvente se introduce inicialmente en el medio de precipitación únicamente en forma líquida y esto en una cantidad (Q') no nula, pero inferior a la cantidad (Q) requerida para provocar la inversión de fases, y este se introduce a continuación en el medio de precipitación al menos de manera parcial en forma de vapor.
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente dispersante (I) se añade principalmente al medio de precipitación antes de la inversión de fases.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado porque el agente dispersante (II) se añade principalmente al medio de precipitación después de la inversión de fases.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado porque la totalidad del agente dispersante (I) y una fracción ponderal minoritaria (inferior a un 50 %) del agente dispersante (II) se introducen en el medio de precipitación antes de la adición del no disolvente, y porque el resto del agente dispersante (II) se introduce en el medio de precipitación después de la inversión de fases.
7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el no disolvente es el agua y por que los agentes dispersantes se seleccionan entre los éteres de celulosa y los alcoholes polivinílicos.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado porque los agentes dispersantes son unos alcoholes polivinílicos con tasas de hidrólisis diferentes, el agente dispersante (I) presentando una tasa de hidrólisis (TH) superior a la del agente dispersante (II).
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado porque el agente dispersante (I) presenta una TH de entre un 65 y un 90 %, y porque el agente dispersante (II) presenta una TH inferior o igual a un 60 %.
10. Procedimiento de reciclado de al menos un artículo a base de al menos un polímero, de acuerdo con el cual:
- a) si fuera necesario, se fracciona el artículo en fragmentos de una dimensión media de entre 1 cm y 50 cm;
 - b) se pone al artículo o los fragmentos de artículo en contacto con un disolvente capaz de disolver el polímero;
 - c) se recupera el polímero en solución utilizando un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.