

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 196**

51 Int. Cl.:
C08J 11/08 (2006.01)
D06P 5/13 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08718340 .6**
- 96 Fecha de presentación: **31.03.2008**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2132259**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.2009**

54 Título: **Método para eliminar color de un material polimérico**

30 Prioridad:
11.04.2007 US 922854 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.07.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
Ozer, Ronnie y
Gerzevske, Kevin Rodney

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 384 196 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).

DESCRIPCION

Método para eliminar color de un material polimérico

5 Esta invención proporciona un método para eliminar color de un material de poliamida, por ejemplo, un método para extraer colorantes de composiciones de poliamida teñidas, mediante contacto de una composición de poliamida coloreada, por ejemplo una poliamida teñida o pigmentada, con disolventes de extracción no acuosos que comprenden una base orgánica conteniendo nitrógeno, una sal de amonio y un alcohol. El presente método es fácilmente aplicado en un procedimiento para reciclar sustratos de poliamida coloreados, tal como fibra de nylon teñida.

10 A medida que disminuye la cantidad de espacio de vertedero disponible e incrementa el número de artículos manufacturados a partir de polímeros sintéticos, existe una necesidad de disponer de métodos respetuosos con el medioambiente para desechar estos artículos que contienen polímeros. Una alternativa bienvenida a la distribución o desecho en vertederos consiste en el reciclaje y reutilización de los polímeros.

15 Una limitación importante respecto al uso de material polimérico sintético reciclado es el color impartido. Normalmente se añaden colorantes, tales como pigmentos y tintes, a las composiciones poliméricas por razones prácticas y estéticas y con frecuencia existe una importante diferencia de color entre el polímero virgen y una fibra teñida superficialmente o un polímero coloreado de otro modo, tal como existe en un artículo polimérico potencialmente reciclable. La presencia de un colorante puede también perjudicar la capacidad de procesado del polímero durante los procedimientos de reciclaje convencionales.

20 Por ejemplo, un colorante sobre la superficie de fibras poliméricas recicladas puede hacer que el polímero sea inadecuado para su reutilización en el caso de que el tinte, si sobrevive al procesado sin auto-degradarse o causar la degradación del polímero, no sea consistente con el color deseado para el artículo producido a partir del polímero reciclado. En el peor de los escenarios, un artículo por otro lado adecuado para su reciclaje deberá ser rechazado por completo y depositado en un vertedero simplemente debido a que su color es indeseable o inapropiado para un posterior uso particular.

25 Por tanto, es deseable disponer de un procedimiento para eliminar colorantes presentes en artículos poliméricos. Si bien un único procedimiento será con toda probabilidad no aplicable a todos los polímeros, pueden recogerse cantidades importantes de polímero potencialmente reciclable a partir de simples fuentes comerciales. Por ejemplo, es potencialmente disponible para su reciclaje una cantidad sustancial de fibra de poliamida procedente de alfombras ya usadas por el consumidor. Aproximadamente el 40% de las fibras de superficie presentes en alfombras ya usadas por el consumidor y desechadas en los Estados Unidos consiste en Nylon 6 de superficie teñido, mientras que otro 40% consiste en Nylon 6,6 de superficie teñido.

La Patente US 4.227.881 describe un procedimiento para separar tintes de géneros textiles que comprende calentar una solución acuosa de una sal amónica, una sal sulfito y un sulfonato orgánico a por lo menos 60° C y añadir el género teñido a la solución caliente mientras se mantiene la temperatura de la solución.

35 La Patente US 5.989.296 describe un procedimiento para separar tinte de índigo de recortes de mezclilla mediante la extracción del género con un disolvente orgánico en el cual es soluble el tinte de índigo a temperaturas elevadas, tal como 1,1,2-tricloroetano. El disolvente es entonces enfriado y extraído con una solución acuosa que contiene un agente reductor.

40 La Patente US No. 4.783.193 describe un procedimiento para separar color de productos poliméricos sintéticos poniendo en contacto el polímero coloreado con dispersiones de haluros de alquilo y soluciones acuosas de agentes blanqueantes/oxidantes a las que se añaden cantidades específicas de ácidos y agentes surfactantes/humectantes. Entre las desventajas se encuentran el uso de halógenos y haluros orgánicos potencialmente peligrosos y las medidas especiales requeridas para prevenir el escape de vapores que podrían causar un daño medioambiental.

45 En general, los procedimientos que utilizan agentes rigurosos para eliminar color dañan o destruyen el colorante y generan una corriente de residuos químicos que deben ser tratados o distribuidos de forma adecuada. Tales métodos rigurosos pueden también generar fragmentos colorantes que no pueden ser eliminados o dañar el polímero, lo cual puede limitar la capacidad de reciclaje posterior del material cuyo color ha sido separado.

50 Los procedimientos que implican la simple extracción con disolvente de un tinte presente en un sustrato polimérico son conceptualmente simples y se sabe que son viables al menos en una escala analítica para determinar los tintes que pueden estar presentes en, por ejemplo, una composición de fibra polimérica. Sin embargo, un procedimiento útil a escala industrial para separar un colorante de un polímero reciclable debe separar la mayor parte y acaso la totalidad del colorante presente en el polímero y, como se ha indicado anteriormente, cabe esperar que un simple procedimiento o un simple sistema de extracción no resultará suficiente para lograr una separación eficaz de todos

los colorantes presentes en todos los sustratos poliméricos.

La Patente US 6.083.283 describe un procedimiento para eliminar color y extraer tintes presentes en materiales acrílicos y de poliamida poniéndolos en contacto con un agente intumesciente bajo condiciones tales que el agente intumesciente interrumpe las fuerzas moleculares dentro de la matriz polimérica y abre la estructura del polímero de manera suficiente para eliminar colorantes naturales y sintéticos dispersados por todo el artículo polimérico.

La solicitud de Patente US publicada 20060070188 describe un procedimiento para eliminar colorante de la superficie de fibras poniendo en contacto las fibras con una composición separadora de tintes no acuosa a base de ésteres que contiene preferentemente al menos un éster cíclico y conteniendo opcionalmente un surfactante, un alcohol o ambos. Este procedimiento reivindica la ventaja de la no necesidad de que los agentes intumescientes penetren por toda la matriz del polímero, cuyos agentes intumescientes deberán ser entonces eliminados.

Sigue existiendo la necesidad de disponer de un procedimiento que sea fiable para eliminar eficiente y completamente colorantes, es decir tintes y pigmentos, presentes en sustratos poliméricos y productos comerciales que comprenden estos sustratos poliméricos, para permitir un fácil reciclaje de los polímeros allí contenidos. La presente invención proporciona un procedimiento práctico, económico y respetuoso con el medioambiente para eliminar colorantes presentes en artículos de poliamida, por ejemplo, fibra de nylon teñida, haciendo así que la poliamida pueda ser fácilmente reciclada y reutilizada.

Resumen de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para eliminar colorantes presentes en composiciones de poliamida coloreada. El procedimiento comprende poner en contacto una composición de poliamida teñida con un disolvente de extracción no acuoso que comprende una base orgánica conteniendo nitrógeno, una sal de amonio y un alcohol para producir una poliamida decolorada que es entonces separada del disolvente de extracción y del colorante. El procedimiento de la presente invención es de utilidad para eliminar rápida y totalmente tintes presentes en poliamidas tales como Nylon 6 o Nylon 6,6, como parte de un procedimiento de reciclaje sin degradar sustancialmente la poliamida, permitiendo así la recuperación y reutilización de la poliamida. Si bien los tintes, por ejemplo tintes ácidos, son eliminados convenientemente por el presente procedimiento, ciertos pigmentos también pueden ser eliminados bajo estas condiciones.

Descripción detallada de la invención

La composición de poliamida teñida es habitualmente un sólido y permanece predominantemente, y acaso exclusivamente, como un sólido durante todo el procedimiento. Es decir, cabe esperar que en cualquier procedimiento en donde un disolvente entra en contacto con un sólido, puede ocurrir cierta disolución o puede estar presente una pequeña cantidad en equilibrio de sólido disuelto y dicha circunstancia es posible aquí, pero dicha disolución de la poliamida es mínima en el presente procedimiento. La poliamida decolorada se separa entonces fácilmente del disolvente de extracción mediante, por ejemplo, filtración o por decantación del disolvente, y la poliamida recuperada se lava opcionalmente con agua, un disolvente orgánico o una mezcla de agua o un disolvente orgánico.

El disolvente de extracción no acuoso comprende una base orgánica nitrogenada, una sal de amonio y un alcohol.

El concepto de una base orgánica nitrogenada es muy bien entendido por el químico experto y se describe en numerosos libros de texto. La base orgánica que contiene hidrógeno del disolvente de extracción puede ser una base fuerte o una base débil y habitualmente comprende una amina o amida que son productos comerciales bien conocidos. Por el término amida se quiere dar a entender una carboxamida, por ejemplo, el producto de condensación entre un ácido carboxílico y amoniaco o una amina orgánica. Puede estar presente más de una base orgánica, pero frecuentemente se pueden conseguir resultados excelentes empleando una sola amina o amida como la base orgánica. La base orgánica constituirá en muchos casos una parte importante, por ejemplo 50% o más, del disolvente de extracción, y normalmente es un líquido a las temperaturas encontradas durante todo el procedimiento.

Para los fines de esta descripción, la frase "base orgánica" se refiere a la base orgánica que contiene nitrógeno del disolvente de extracción.

Son ampliamente disponibles diversas aminas que pueden ser utilizadas como base orgánica en la presente invención, incluyendo mono-, di- y tri-alkilaminas. Las aminas pueden ser aminas acíclicas, cíclicas o policíclicas. Se pueden emplear arilaminas y aminas aromáticas tales como piridinas y anilinas, pero su elección puede ser menos práctica teniendo en cuenta la toxicología de muchas piridinas y anilinas. También se conocen poliaminas que pueden ser utilizadas.

Por ejemplo, aminas conocidas que pueden ser empleadas en la invención incluyen mono-, di- o tri-alquil(C₁-C₁₂)aminas en donde los grupos alquilo pueden estar insustituídos o sustituidos por grupos comúnmente frecuentes tales como hidroxilo, alcoxi y arilo, cuyos grupos alquilo de las di- y tri-alquilaminas pueden ser los mismos o diferentes;

5 aminas cíclicas secundarias o terciarias, por ejemplo, heterociclos de 5-7 miembros que contienen al menos un átomo de carbono y al menos un átomo de nitrógeno, cuyo heterociclo puede también contener otros heteroátomos seleccionados entre O, S y átomos de nitrógeno adicionales, en donde el nitrógeno o nitrógenos del anillo pueden estar insustituídos o sustituidos por grupos alquilo C₁₋₁₂, cuyos grupos alquilo pueden estar insustituídos o sustituidos por grupos comúnmente frecuentes tales como amino, hidroxilo, alcoxi o arilo, y en donde los átomos de carbono del
10 anillo pueden estar además sustituidos por grupos comunes tales como amino, oxo, hidroxilo, alcoxi, arilo o alquilo C₁₋₁₂, cuyo alquilo puede estar insustituído o sustituido por grupos comúnmente frecuentes tales como amino, oxo, hidroxilo, alcoxi o arilo, o dos cualesquiera de los sustituyentes en los átomos de carbono o nitrógeno del anillo pueden estar conectados para formar un anillo carbocíclico o heterocíclico adicional proporcionando así una amina policíclica.

15 Las aminas cíclicas y policíclicas incluyen pirrolidinas, piperidinas, morfolinas, piperazinas, pirimidinas, saturadas o insaturadas, sustituidas o insustituidas, así como aza- y diaza-octanos, nonanos, undecanos bicíclicos y similares.

Las amidas son también ampliamente disponibles y son útiles como base orgánica en la presente invención. Las amidas de la invención son carboxamidas tales como aquellas derivadas de ácidos carboxílicos y amoniaco o de ácidos carboxílicos y monoalquil-, dialquil- o aminas N-H cíclicas como se ha descrito anteriormente, o amidas
20 cíclicas tales como 2-pirrolidonas y 2-piperidonas, o una amida policíclica. Las amidas cíclicas también pueden contener otros heteroátomos en el anillo y pueden también portar sustituyentes como se ha descrito anteriormente para las aminas cíclicas.

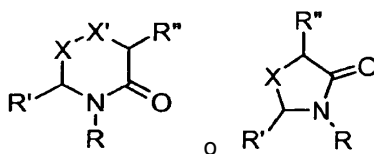
Por ejemplo, las amidas útiles como bases orgánicas en la presente invención son amidas derivadas de ácidos carboxílicos C₁₋₁₂ insustituídos o comúnmente sustituidos y amoniaco, monoalquil(C₁₋₁₂)- o dialquil(C₁₋₁₂)aminas comúnmente sustituidas o insustituidas, o aminas N-H cíclicas como se han descrito anteriormente. El término
25 "comúnmente sustituidas" comprende sustituyentes tales como amino, oxo, hidroxilo, alcoxi o arilo.

Por ejemplo, las amidas útiles como bases orgánicas en la presente invención son amidas derivadas de ácidos carboxílicos C₁₋₆ insustituídos o comúnmente sustituidos y amoniaco o monoalquil(C₁₋₁₂)- o dialquil(C₁₋₁₂)aminas insustituidas o sustituidas con hidroxilo o alcoxi o se eligen entre pirrolidona o pirrolidona sustituida por uno o grupos
30 alquilo C₁₋₁₂.

Por ejemplo, amidas derivadas de ácidos fórmico, acético, propiónico, butírico, dimetilacético y hexanoico y amoniaco o monoalquil(C₁₋₄)- o dialquil(C₁₋₄)aminas insustituidas.

En una modalidad, la base orgánica que contiene nitrógeno comprende una amida cíclica tal como 2-pirrolidona, 2-piperidona, 2-morfolinona o 2-piranona.

35 Por ejemplo, una amida cíclica de fórmula



en donde

X y X' son independientemente entre sí O, N-H, N-alquilo C₁₋₄, C-H o alquilo C₁₋₄, y R, R' y R'' son independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁₋₄.

40 Por ejemplo, X y X' son independientemente entre sí O, N-H, N-CH₃ o C-H o C-CH₃ y R, R' y R'' son independientemente entre sí hidrógeno o alquilo CH₃.

Por ejemplo, X y X' son independientemente entre sí O, N-H, N-CH₃ o C-H, R es CH₃ y R' y R'' son hidrógeno.

Por ejemplo, amidas útiles como base orgánica incluyen formamida, N-metilformamida, N,N-dimetilformamida, acetoamida, N-metilacetoamida, N,N-dimetilacetoamida, 2-pirrolidona y N-metilpirrolidona; por ejemplo, 2-pirrolidona, y N-metilpirrolidona. La sal de amonio constituida por el disolvente de extracción es cualquier sal que comprenda un
45 catión amonio y un contraanión.

Un catión de amonio es, por ejemplo, amonio insustituido, amonio sustituido 1, 2, 3 o 4 veces por uno o más grupos seleccionados entre alquilo C₁₋₂₄, alquilo C₂₋₂₄ interrumpido por uno o más átomos de oxígeno, arilo C₆₋₁₀, aralquilo C₇₋₉ y dichos alquilo, alquilo interrumpido, arilo o aralquilo sustituidos por alquilo, OH, O-alquilo C₁₋₂₄ u O-acilo C₁₋₂₄.

5 El catión amonio puede también comprender un anillo tal como un anillo ciclohexilo o piridina, o policiclo, cuyo anillo o policiclo puede estar sustituido.

Por ejemplo, el catión amonio es mono-, di-, tri- o tetra-alquil(C₁₋₂₄)amonio en donde cada grupo alquilo puede ser el mismo o diferente; mono-, di-, tri- o tetra-bencilamonio, mono-, di-, tri- o tetra-hidroalquil(C₁₋₂₄)amonio, en donde cada grupo alquilo puede ser el mismo o diferente.

10 Por ejemplo, el catión amonio es un amonio insustituido o un amonio mono-, di-, tri- o tetra-sustituido, en donde cada uno de los sustituyente se elige independientemente del grupo consistente en alquilo C₁₋₂₄, bencilo, arilo C₆₋₁₀ e hidroalquilo C₁₋₂₄.

Los contraiones comunes de sales de amonio incluyen hidróxido, alcóxido, bases conjugadas de ácidos orgánicos, siendo ejemplos comunes formato, acetato, propionato, benzoato y tosilato, y bases conjugadas de ácidos inorgánicos, siendo ejemplos comunes fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro y sulfato.

15 El disolvente de extracción también comprende un alcanol, por ejemplo un alcohol, diol o poliol C₁₋₂₄. También se pueden emplear oligómeros y polímeros que contienen uno o más grupos hidroxilo, tales como polialquilenglicoles. Se pueden emplear con buenos resultados alcoholes comunes tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, cualquiera de los isómeros de butanol, pentanol, hexanol y octanol, incluyendo 2-etilhexanol.

20 Normalmente, el alcanol no será el componente mayoritario del disolvente de extracción y en general estará presente en una cantidad menor de 50% de la mezcla de reacción, por ejemplo de 0,5 a 40%, por ejemplo de 1% a 25% en peso basado en el peso total del disolvente de extracción. Alquilo es una cadena alquilo lineal o ramificada del número específico de átomos de carbono y es, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-hexilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo y similares.

25 La invención utiliza un "disolvente de extracción no acuoso" y la presencia de cantidades importantes de agua durante el periodo de tiempo en donde el disolvente de extracción está en contacto con la poliamida coloreada no es favorable.

30 Sin embargo, las amidas, aminas, sales de amonio y alcanoles del disolvente de extracción son frecuentemente difíciles de obtener o almacenar en un estado anhidro y es obligado que esté presente algo de agua. Consideraciones económicas pueden hacer más factible utilizar una amida, amina, sal de amonio o alcanol en forma de una mezcla que contiene agua. Además, la poliamida coloreada que ha de ser decolorada puede haber sido lavada con agua antes de ponerse en contacto con el disolvente de extracción y puede resultar inconveniente secar la poliamida antes de la decoloración. Por tanto, el disolvente de extracción puede tener presente en el mismo cantidades medibles de agua, es decir de 0,1% a menos de 25% de agua, por ejemplo de 0,1% a 20% en peso de agua basado en el peso total del disolvente de extracción. En general, el disolvente de extracción contiene entre 35 0,1% y menos de 10% de agua en peso basado en el peso total de disolvente de extracción.

En una modalidad particular de la invención, el disolvente de extracción está esencialmente libre de agua, significando ello que el disolvente de extracción contiene menos de 5% de agua en peso basado en el peso total del disolvente de extracción, por ejemplo, de 0,1 a 2% de agua.

40 Por tanto, el disolvente de extracción comprende habitualmente de 40 a 98% de base orgánica, de 0,1 a 20% de sal de amonio y de 0,1 a 40% de alcanol, por ejemplo, de 50% a 98% de base orgánica que contiene nitrógeno, de 1 a 15% de sal de amonio y de 1 a 35% de alcanol en peso basado en el peso total del disolvente de extracción. Con frecuencia la cantidad de disolvente de extracción es mayor de 50% en peso basado en el peso total del disolvente de extracción, por ejemplo, el disolvente de extracción consiste en 75% a 98% de base orgánica que contiene nitrógeno, 1 a 10%, por ejemplo 1-5%, de sal de amonio y 1 a 25%, por ejemplo 1-20%, de alcanol en peso basado 45 en el peso total del disolvente de extracción.

El experto en la materia podrá apreciar que la composición exacta del disolvente de extracción variará en función de la poliamida específica a decolorar y de los colorantes que han de ser eliminados. La cantidad exacta de disolvente de extracción con respecto a la cantidad de poliamida a decolorar, el tiempo durante el cual el disolvente de extracción está en contacto con la poliamida coloreada y la temperatura utilizada variarán similarmente en función de 50 la poliamida y del tipo de colorantes, pero también pueden variar en función de la cantidad de colorantes presentes en la poliamida. Cabría esperar que una mayor cantidad de disolvente, tiempos de contacto más prolongados o más de un periodo de extracción serían necesarios para eliminar colorantes o decolorar poliamida fuertemente teñida o pigmentada. Sin embargo, dicha optimización de las cantidades exactas y de las condiciones serán aparentes

teniendo en cuenta la presente descripción y como tales se consideran dentro del alcance de la presente invención.

Es posible que en determinados casos, por ejemplo, cierta poliamida ligeramente teñida, pueda ser decolorada empleando una pequeña cantidad de disolvente de extracción con respecto a la cantidad de poliamida. Es concebible que pueda utilizarse menos disolvente de extracción en peso con respecto a la poliamida. Sin embargo, en general, la relación en peso del disolvente de extracción a poliamida coloreada será de al menos 1:1 y puede ser tan elevada como de 1.000:1. Consideraciones económicas y medioambientales establecerán la cantidad efectiva más baja de disolvente a utilizar y la relación en peso de disolvente de extracción en la poliamida coloreada será en general de 1:1 a 100:1, por ejemplo de 2:1 a 50:1.

Uno de los factores que impacta sobre la cantidad de disolvente de extracción necesario es el área superficial de la composición de poliamida coloreada. La eliminación del color ocurre mucho más fácilmente cuando todo el artículo es humectado con el disolvente y resulta sumamente eficiente en el caso de partículas pequeñas o artículos muy delgados, tal como fibra. Las fibras, por ejemplo, tienen un área superficial muy elevada lo cual requerirá evidentemente un volumen más grande de disolvente para la humectación en comparación con un pellet del mismo peso. La configuración del recipiente en el cual se lleva a cabo el presente procedimiento también impactará sobre la cantidad de disolvente utilizado y sobre el tiempo requerido para efectuar la decoloración.

La poliamida coloreada puede ser cualquier poliamida comercial que ha sido teñida, pigmentada y/o tintada. Si bien cabe esperar que los tintes sean más fácilmente eliminados, otros agentes de color tales como ciertos pigmentos, también pueden disolverse en el disolvente de extracción o descargarse de cualquier otro modo de la poliamida durante el procedimiento de decoloración.

La poliamida puede encontrarse en casi cualquier forma sólida o artículo, por ejemplo un artículo moldeado o una fibra. La extracción es un procedimiento que trabaja más eficientemente sobre un artículo sólido que tenga un área superficial grande. Por tanto, la poliamida a decolorar puede ser troceada, molida, cortada o procesada de cualquier otro modo para obtener un artículo o partícula de tamaño más pequeño o más delgado.

Una modalidad de la presente invención consiste en la decoloración de una poliamida coloreada, por ejemplo un Nylon, por ejemplo Nylon 6 o Nylon 6,6. Una modalidad particular se refiere a la decoloración de fibra de nylon coloreada, por ejemplo fibra de nylon teñida. Una fuente importante de fibra de nylon teñida, como se ha mencionado anteriormente, se encuentra en alfombras, cuya fibra está teñida frecuentemente en su superficie. El presente método es idealmente adecuado para decolorar dicha fibra de nylon antes del reciclaje.

Si el material de poliamida coloreado a tratar consiste en material de alfombra desechada por el consumidor y que contiene, por ejemplo, fibras de nylon coloreadas, el procedimiento comprende también opcionalmente una o más de las etapas preliminares de (1) separar físicamente la alfombra que tiene fibras de nylon en la superficie de aquella alfombra que tenga fibras que no sean de nylon en la superficie; (2) purificar previamente la alfombra que tiene fibras de nylon en la superficie de la etapa (1) separando mecánicamente la suciedad y otros materiales extraños unidos de forma suelta y lavando la alfombra con detergente y agua; (3) separar las fibras de nylon que están en la superficie del soporte de la alfombra mediante un método seleccionado del grupo consistente en cortar, trocear con un alambre caliente, cortar con un láser y combinaciones de tales operaciones; y (4) moler, cortar o trocear las fibras de nylon coloreadas en partículas que tiene un tamaño reducido.

Por ejemplo, una modalidad de la presente invención es un procedimiento para reciclar fibras de poliamida coloreada que comprende las etapas de trocear o cortar fibras de Nylon 6 o Nylon 6,6 que están en la superficie a partir de residuos de alfombra desechada por el consumidor, poner entonces en contacto las fibras de poliamida coloreada con un disolvente de extracción de la presente invención. En otra modalidad, un procedimiento para reciclar fibras de poliamida coloreada comprende las etapas de cortar toda la alfombra y moler las fibras que están en la superficie y componentes del soporte para proporcionar fibras individuales entremezcladas con partículas separadas de material de soporte, separar entonces las fibras de los componentes no fibrosos antes del contacto de las fibras de poliamida coloreada con el disolvente de extracción de la presente invención.

De nuevo, el experto en la materia podrá apreciar que el tiempo de contacto durante el cual el disolvente de extracción se pone en contacto con la poliamida coloreada, las temperaturas de procesado y la presión variarán en gran medida en función de las variables aquí descritas. Sin embargo, dicha optimización de las cantidades exactas y condiciones resultarán evidentes a partir de la presente descripción y, como tales, se consideran dentro del conocimiento de un experto medio en la materia.

El procedimiento se puede efectuar a cualquier temperatura o presión deseada siempre que la temperatura no sea tan baja que el disolvente de extracción solidifique o sea tan elevada que la poliamida se disuelva en el disolvente de extracción o se degrade de manera significativa de cualquier otro modo. Por ejemplo, pueden encontrarse temperaturas tan bajas como de 10° C, incluso 0° C, o tan elevadas como de 220° C o más elevadas. Las temperaturas más altas acelerarían muy probablemente el procedimiento, pero dependiendo de las condiciones del

disolvente de extracción, se puede requerir una presión incrementada.

5 Si bien las condiciones óptimas para eliminar los colorantes variarán en función de la poliamida específica, tamaño y forma de las partículas de poliamida a extraer, así como de los colorantes a eliminar, etc, una de las ventajas del presente procedimiento es que puede efectuarse a temperaturas ambientales, es decir, a temperaturas más comúnmente denominadas como tales, por ejemplo de 15° C a 30° C. Como es lógico, se pueden requerir temperaturas mayores, por ejemplo, el disolvente de extracción puede ser predominantemente una base orgánica débil tal como hexanoamida que tiene un punto de fusión de alrededor de 100° C y puede ser necesario calentar para mantener fluido el disolvente de extracción.

10 Las temperaturas encontradas en el presente procedimiento son de 0° C a 220° C, por ejemplo de 10° C a 160° C, por ejemplo de 15° C a 125° C, por ejemplo de 15° C a 60° C.

La etapa de contacto se realiza preferiblemente a presión ambiente o superior. La presión aplicada puede ser proporcionada por un gas inerte, tal como nitrógeno o argón, o la presión puede ser generada por la vaporización de los líquidos en contacto con la composición.

15 En una modalidad, la etapa de contacto se lleva a cabo a una presión de 1 atmósfera a 2 atmósferas, por ejemplo a una presión de 1,0 atmósfera a 1,5 atmósferas. En otra modalidad, la presión por encima de aproximadamente 1 atmósfera es aquella que es generada por la vaporización del calentamiento de la composición en un recipiente sellado.

20 El disolvente de extracción estará en contacto con la poliamida coloreada durante una cantidad de tiempo adecuado para efectuar el descenso deseado de color en la poliamida a la temperatura elegida. El tiempo de contacto puede ser una cantidad de tiempo suficiente para efectuar un delta E particular de la poliamida, por ejemplo el tiempo suficiente para disminuir los valores de color iniciales de una poliamida teñida o pigmentada, por ejemplo, valores de color CIE Lab, en 50%, 60%, 70%, 80%, 90% o más o, por ejemplo, un tiempo suficiente para efectuar un valor delta E de 50 o 60 o más. Debe entenderse que las poliamidas que están menos intensamente coloreadas se consideran decoloradas después de obtener un valor más bajo de delta E, dado que existe menos color originalmente.

25 El tiempo de contacto puede ser la cantidad de tiempo de un solo contacto entre el disolvente de extracción y la poliamida coloreada, o bien puede ser la suma de contactos repetidos. Por ejemplo, un tiempo de contacto total de 3 horas podría ser un periodo de 3 horas o tres periodos de 1 hora.

El tiempo requerido para eliminar el color puede ser casi cualquier cantidad de tiempo que va desde un minuto a 3 días, pero en general será de 5 minutos a 24 horas, por ejemplo de 30 minutos a 6 horas.

30 El "colorante" se define como cualquier tinte, pigmento o composición de color o sus combinaciones que pueden colorear o tinter de manera intencionada o accidental cualquier material de poliamida; el "tinte" se define como un material orgánico que imparte color a la poliamida y que es soluble en la poliamida en la cual se incorpora; el "pigmento" se define como un material orgánico que imparte color a una poliamida y que es insoluble en la poliamida en la cual se incorpora.

35 Por tanto, un colorante puede ser un pigmento insoluble en una poliamida, pero puede ser soluble en el disolvente de extracción.

Cualquier tinte con solubilidad en el disolvente de extracción o pigmento que pueda ser solubilizado por el disolvente de reacción, puede ser separado de la poliamida mediante el presente procedimiento. Por ejemplo, los tintes ácidos son fácilmente eliminados.

40 Otros colorantes o materiales no solubles en el disolvente de extracción en cualquier grado apreciable pueden ser también separados de la poliamida bajo las condiciones del presente procedimiento. Por ejemplo, como se ha expuesto en el estado de la técnica anteriormente citado, el disolvente puede hinchar la poliamida permitiendo la separación de partículas tales como pigmentos, por ejemplo, negro de humo u óxidos metálicos. Los métodos en donde las condiciones son elegidas para permitir la recuperación de los colorantes para su reutilización no quedan excluidos de la invención.

45 En una modalidad común de la presente invención, la poliamida a decolorar está coloreada por una mezcla de colorantes, por ejemplo una mezcla de tintes.

50 El disolvente de extracción, o los disolventes de lavado opcionales, puede también contener, por ejemplo, surfactantes y otros adyuvantes útiles conocidos en la técnica, pero la concentración de dichos adyuvantes opcionales en el disolvente de extracción es con preferencia menor de 5%, por ejemplo menor de 2%.

Habitualmente, el disolvente de extracción consistirá esencialmente en la base orgánica que contiene nitrógeno, la sal amónica y alcohol, opcionalmente pequeñas cantidades de agua como se ha indicado anteriormente y menos de 5% de surfactantes y otros adyuvantes útiles. Es decir, pueden estar presentes otros componentes, pero solo en cantidades que no alteren de manera sustancial la naturaleza del disolvente de extracción. Por ejemplo, no son necesarios otros disolventes orgánicos, tales como haluros orgánicos y ésteres cíclicos y, en una modalidad particular de la presente invención, los haluros orgánicos y los ésteres cíclicos quedan excluidos del disolvente de extracción. En otra modalidad, el disolvente de extracción consiste en la base orgánica que contiene nitrógeno, sal de amonio y alcohol, opcionalmente pequeñas cantidades de agua, menos del 5%, por ejemplo menos de 2% de surfactantes y otros adyuvantes útiles y menos de 10%, por ejemplo menos de 5%, por ejemplo menos de 2% de otros disolventes orgánicos.

La etapa de contacto se puede efectuar empleando diversas técnicas que son evidentes para el experto en la materia. Dichas técnicas incluyen la inmersión de la poliamida coloreada en el disolvente de extracción, la aplicación de una cantidad eficaz del disolvente de extracción sobre la poliamida coloreada, el revestimiento de una cantidad eficaz de disolvente de extracción sobre la poliamida coloreada, la pulverización de una cantidad efectiva de disolvente de extracción sobre la poliamida coloreada y otras técnicas similares.

Además, la etapa de contacto puede ser realizada de un modo discontinuo o puede ser realizada de un modo continuo. Se puede emplear agitación u otra manipulación física de la mezcla de disolvente de extracción/poliamida.

El procedimiento y la composición de la presente invención son particularmente útiles en el reciclaje de composiciones de poliamida. Las poliamidas tratadas de acuerdo con la presente invención se pueden volver a utilizar en las mismas o diferentes aplicaciones sin exhibir contaminación de color, degradación u otro efecto perjudicial como consecuencia del tratamiento. La poliamida tratada puede ser empleada en lugar de o mezclada con polímero virgen en cualesquiera aplicaciones conocidas de materiales termoplásticos incluyendo la extrusión del material fundido para formar fibra que puede ser teñida.

La presente invención permite la extracción de tintes y otros colorantes presentes en poliamidas sin necesidad de utilizar agentes de eliminación rigurosos. Los agentes de eliminación se definen aquí como materiales que oxidan, reducen o destruyen de cualquier otro modo el cromóforo del tinte. Como se ha indicado anteriormente, debido a la naturaleza química altamente reactiva de dichos agentes de eliminación, su uso puede limitar o prevenir el reciclaje y reutilización del material de poliamida decolorado resultante. La etapa de contacto en el procedimiento de la presente invención se efectúa preferentemente en ausencia de tales agentes de eliminación. De este modo, el material de poliamida resultante puede ser totalmente reemplazado o mezclado con polímero virgen para su uso en artículos en donde el material de poliamida decolorado de manera convencional no puede ser utilizado actualmente.

EJEMPLOS

Todos los porcentajes de la presente descripción son en peso salvo que se especifique otra cosa. Las coordenadas CIEL L*a*b se obtienen por métodos comunes empleando un Macbeth 2020 Integrating Sphere Spectrophotometer. Cuando el grado de decoloración es clasificado cualitativamente por observación visual como excelente, bueno, aceptable, pobre o malo, un grado de aceptable indica una cantidad de separación de color aceptable para la reutilización del material en ciertos casos, un grado de bueno o excelente indica una cantidad de separación de color deseable para la reutilización del material en la mayoría de los casos. Para muestras coloreadas de forma viva u oscura, se puede asumir la siguiente correlación aproximada con Delta E (DE): malo - DE <40; pobre - DE 41-54; aceptable - DE 55-57; bueno - DE 58-60; excelente - DE >60. Después de reposar durante 72 horas a temperatura ambiente, la mezcla se filtra para recoger la fibra la cual es lavada con metanol y secada mediante soplado con aire. Se consiguen resultados excelentes, siendo la fibra resultante casi blanca.

Con fines comparativos, se repite el procedimiento anterior sin la presencia del hidróxido de tetrametilamonio, obteniéndose resultados que van desde pobres a aceptables. La fibra resultante retiene más del color marrón claro de partida que las muestras extraídas empleando el disolvente que contiene hidróxido de tetrametilamonio.

Ejemplo 2

Se prepara un disolvente de extracción que contiene 2,5% de hidróxido de tetrametilamonio, 7,5% de metanol y 90% de n-metilpirrolidona. En una fábrica de alfombras comerciales se obtienen muestras de color brillante de fibra de alfombra de Nylon 6 teñida y se miden las coordenadas CIE L*a*b.

Muestras de aproximadamente 2 g de fibras de color naranja, fibras de color rojo y fibras de color azul se trocean por separado empleando unas tijeras y cada muestra se añade a 100 ml aproximadamente del disolvente de extracción en un matraz equipado con un condensador. Las mezclas resultantes se agitan y calientan a 120° C durante 5 horas y se filtra para recoger la fibra la cual es lavada con metanol y secada mediante soplado con aire. La fibra resultante de cada muestra es casi blanca.

ES 2 384 196 T3

Se miden las coordenadas CIE L*a*b de la fibra decolorada y se comparan con los datos de partida en la siguiente tabla.

Descripción de la muestra	L*	a*	b*	DL*	DC*	DH*	DE*
Nylon 6 - azul inicial	26,2	5,2	-38,4				
Nylon 6 - azul final	84,7	0,6	8,0	58,6	-30,7	35,1	74,8
Nylon 6 - naranja inicial	54,3	45,3	64,9				
Nylon 6 - naranja final	83,2	0,8	20,1	28,9	-59,0	22,5	69,4
Nylon 6 - rojo inicial	30,5	47,0	15,2				
Nylon 6 - rojo final	87,8	2,8	9,1	57,3	-39,9	19,9	72,6

Ejemplo 3

- 5 Se repite el procedimiento del ejemplo 2 pero la mezcla de fibra coloreada/disolvente de extracción se agita a 60° C durante 5 horas con resultados excelentes, casi idénticos.

Ejemplo 4

Se repite el procedimiento del ejemplo 2 pero la mezcla de fibra coloreada/disolvente de extracción se agita a 120° C durante 2 horas con resultados excelentes.

10 Ejemplo 5

Se repite el procedimiento del ejemplo 2 pero la mezcla de fibra coloreada/disolvente de extracción se agita a 60° C durante 2 horas con resultados buenos a excelentes.

Ejemplo 6

- 15 Se emplean las muestras de fibra y el disolvente de extracción del ejemplo 2. Muestras de 2 g aproximadamente de las fibras cortadas de color naranja, rojo y azul se añaden por separado a 100 ml aproximadamente del disolvente de extracción en un matraz equipado con un condensador. Las mezclas resultantes se agitan y calientan a 60° C durante 1 hora tras lo cual se recogen las fibras y se lavan como anteriormente. Las fibras se añaden entonces a 100 ml de disolvente de extracción nuevo y se agita a 60° C durante otra hora, tras lo cual las fibras se recogen, se lavan y se secan como anteriormente con resultados buenos a excelentes.

20 Ejemplo 7

Muestras de 2 g aproximadamente se cortan a partir de una sección de alfombra comercial construida con nylon 6,6 teñido y las fibras se cortan por medio de unas tijeras. Las muestras se tratan de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 2 con resultados excelentes.

Ejemplo 8

- 25 Se repite el procedimiento del ejemplo 3 empleando un disolvente de extracción que contiene 2,5% de acetato amónico, 7,5% de metanol y 90% de n-metilpirrolidona con resultados excelentes.

Ejemplo 9

Se repite el procedimiento del ejemplo 3 empleando un disolvente de extracción que contiene 3,5% de benzoato amónico, 11,5% de etanol y 85% de n-metilpirrolidona con resultados excelentes.

Ejemplo 10

Se repite el procedimiento del ejemplo 3 empleando un disolvente de extracción que contiene 2,5% de cloruro de tetrabutilamonio, 7,5% de metanol y 90% de n-metilpirrolidona con resultados excelentes.

Ejemplo 11

- 5 Se repite el procedimiento del ejemplo 3 empleando un disolvente de extracción que contiene 2,5% de hidróxido de tetrabutilamonio, 7,5% de butanol y 90% de n-metilpirrolidona con resultados excelentes.

Ejemplo 12

Se repite el procedimiento del ejemplo 3 empleando un disolvente de extracción que contiene 2,5% de hidróxido de tetrabutilamonio, 7,5% de butanol y 90% de pirrolidona con resultados excelentes.

10 **Ejemplo 13**

Se repite el procedimiento del ejemplo 4 empleando un disolvente de extracción que contiene 2,5% de hidróxido de tetrametilamonio, 7,5% de metanol y 90% de dimetilacetamida con resultados buenos a excelentes.

Ejemplo 14

- 15 Se repite el procedimiento del ejemplo 3 empleando un disolvente de extracción que contiene 2,5% de hidróxido de tetrametilamonio, 7,5% de metanol y 90% de pirrol con resultados aceptables a buenos.

Ejemplo 15

Se repite el procedimiento del ejemplo 3 empleando un disolvente de extracción que contiene 2,5% de dihidrocloruro de 1-metil-piperazina, 7,5% de metanol y 90% de n-metilpirrolidona con resultados excelentes.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para eliminar un colorante presente en una composición de poliamida coloreada, cuyo procedimiento comprende sumergir la composición de poliamida coloreada en un disolvente de extracción no acuoso que comprende de 40 a 98% de base orgánica que contiene nitrógeno, de 0,1 a 20% de sal de amonio, de 0,1 a 40% de alcohol y menos de 20% de agua en peso basado en el peso total del disolvente de extracción, para producir una poliamida decolorada la cual se separa entonces del disolvente de extracción y del colorante.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la sal de amonio es una sal de tetra-alquilamonio y el alcohol es un alcohol, diol o poliol C₁₋₂₄.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el disolvente de extracción no acuoso comprende de 50 a 98% de base orgánica que contiene nitrógeno, de 1 a 15% de sal de amonio y de 1, a 35% de un alcohol en peso basado en el peso total del disolvente de extracción.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en donde el disolvente de extracción no acuoso comprende de 75 a 98% de base orgánica que contiene nitrógeno, de 1 a 10% de sal de amonio y de 1 a 20% de alcohol en peso basado en el peso total de disolvente de extracción.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la base orgánica que contiene nitrógeno comprende una amina o amida.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en donde la base orgánica que contiene nitrógeno comprende una amina cíclica o policíclica o una amida cíclica o policíclica.
- 20 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la composición de poliamida coloreada es un sólido que comprende una poliamida teñida y la poliamida decolorada se separa del disolvente de extracción por filtración y opcionalmente se lava con agua, un disolvente orgánico o una mezcla de agua y un disolvente orgánico.
8. Procedimiento según la reivindicación 6, en donde la base orgánica que contiene nitrógeno se elige entre pirrolidona o pirrolidona sustituida por uno o más grupos alquilo C₁₋₁₂.
- 25 9. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la composición de poliamida coloreada es una composición de Nylon 6 o Nylon 6,6 teñida.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en donde la composición de poliamida coloreada es una fibra.
11. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la composición de poliamida coloreada es molturada, desmenuzada, cortada, troceada o procesada de cualquier otro modo para formar partículas más pequeñas antes de sumergirla en el disolvente de extracción.
- 30 12. Procedimiento para el reciclaje de poliamida que comprende un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.
13. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la relación en peso de disolvente de extracción a poliamida coloreada es de 1:1 a 100:1.