

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 970 910**

21 Número de solicitud: 202230932

51 Int. Cl.:

C08G 63/06 (2006.01)

C08G 63/82 (2006.01)

C12P 7/62 (2012.01)

C12R 1/72 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

28.10.2022

43 Fecha de publicación de la solicitud:

31.05.2024

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID (100.0%)
Ctt-Otri- Casa del Estudiante, C/ Real de Burgos, s/n
47001 Valladolid (Valladolid) ES

72 Inventor/es:

TOMILLO DEL BARRIO, Gonzalo y
GUTIÉRREZ FRADEJAS, Raúl

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **MÉTODO PARA LA OBTENCIÓN DE POLICAPROLACTONA (PCL) A PARTIR DE POLICAPROLACTAMA (NYLON-6)**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un método para la obtención de policaprolactona (PCL) a partir de policaprolactama (Nylon-6), donde el método comprende: (a) despolimerizar la policaprolactama (Nylon-6) en caprolactama monomérica; (b) convertir la caprolactama monomérica en su derivado nitrosilado; (c) convertir el derivado nitrosilado de la caprolactama monomérica en caprolactona monomérica; (d) polimerizar la caprolactona monomérica en policaprolactona (PCL).

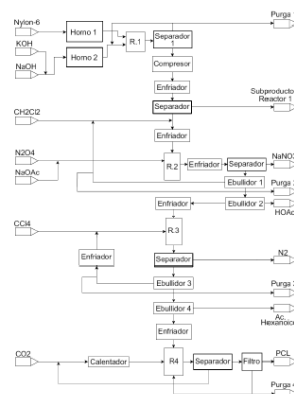


FIG. 1

DESCRIPCIÓN**MÉTODO PARA LA OBTENCIÓN DE POLICAPROLACTONA (PCL)
A PARTIR DE POLICAPROLACTAMA (NYLON-6)**

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere al campo del reciclaje de materiales plásticos. En concreto se refiere al reciclaje de la poliamida Nylon-6 para obtener un polímero biodegradable que se puede utilizar, entre otras aplicaciones, en la impresión 3D.

10

ANTECEDENTES

Existe en la actualidad un crecimiento sostenido de la producción de plásticos en todo el mundo. Los materiales plásticos deben ser correctamente tratados después de su uso, pero en muchos casos no se realiza una gestión eficaz de este tipo de desechos, lo que redundaría en contaminación del medio ambiente. Para paliar este problema, se plantean soluciones alternativas al consumo de plásticos, y se incentiva el reciclaje de los mismos de tal manera que su producción disminuya. En España, el reciclaje de envases plásticos en los hogares crece desde el año 1999, lo que indica una concienciación de la población general en relación con este asunto. Un plástico de uso habitual en aplicaciones de diversa naturaleza es la poliamida. El Nylon-6 es una poliamida que surgió en el año 1930 como alternativa al ya entonces existente Nylon-66. La diferencia fundamental entre estos 2 polímeros se encuentra en sus monómeros. Mientras que el Nylon-66 está formado por cloruro de adipilo y hexametildiamina, el Nylon-6 se encuentra formado por un solo tipo de monómero, la caprolactama. Se pueden encontrar materiales fabricados con Nylon-6 en infinidad de objetos de uso cotidiano, siendo los textiles, redes de pesca, depósitos o materiales que necesiten alta resistencia los usos principales. La producción total anual de poliamidas en 2018 fue de 7,8 millones de toneladas en todo el mundo. De esta cifra total, 4,4 millones de toneladas se correspondieron con la producción de nylon 6,6, mientras que 3,4 millones de toneladas se correspondieron con la producción de nylon 6. Estas cifras son suficientemente altas como para considerar el Nylon-6 un plástico con suficientes posibilidades de mercado en cuanto a la viabilidad comercial para su reciclaje.

35

En este contexto, la ropa usada es una potencial fuente de Nylon-6 para reciclaje. Un análisis detallado sobre la capacidad de recogida en contenedores de ropa urbanos en España (estudio realizado por la iniciativa de Cáritas Moda-Re, www.caritas.es/main-files/uploads/2021/06/RESUMEN-Análisis-de-la-recogida-de-la-ropa-usada-en-España.pdf) encontró que, en el año 2019, se recogieron 108.296 toneladas de ropa. De esta cifra total, la ropa destinada específicamente a reciclaje (y no para ser reutilizada) supone un 27,54 %. Una vez analizada la ropa destinada a reciclaje, el estudio calculó que la composición de poliamida en ésta era del 3,2%. Con estos datos se puede estimar que, de las 108.296 toneladas de ropa que se recogen en España, 935.577,44 kg tienen una composición de poliamida. En relación con el reciclaje de los productos textiles en España, el artículo antes citado de Cáritas Moda-Re puntualiza que *“la mayoría de los reciclajes químicos se han centrado hasta ahora, en la recuperación de celulosa y PES, pero aún se debe investigar más profundamente la forma de recuperar otras fibras como poliamida (Nylon) y elastano (Lycra)”*.

Por lo tanto, y viendo que hasta el momento la demanda de poliamidas aumenta a nivel mundial, pero que también lo hace la cantidad de fibras textiles que se destinan en España a reutilización o reciclaje, existe la necesidad de desarrollar procedimientos eficaces para el reciclaje de la poliamida Nylon-6. Preferiblemente, dicha poliamida se debería transformar en un producto biodegradable. Un ejemplo concreto es la utilización de Nylon-6 reciclado en la preparación de polímeros tales como la policaprolactona (PCL), adecuados para impresión en impresoras 3D.

25 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención propone un procedimiento para el reciclaje de Nylon-6 de tal manera que se obtiene un polímero biodegradable, en este caso la policaprolactona (PCL). Así, la invención se refiere a un método para la obtención de policaprolactona (PCL) a partir de policaprolactama (Nylon-6), donde el método comprende:

- a) Despolimerizar la policaprolactama (Nylon-6) en caprolactama monomérica;
- b) Convertir la caprolactama monomérica en su derivado nitrosilado;
- c) Convertir el derivado nitrosilado de la caprolactama monomérica en caprolactona monomérica;
- d) Polimerizar la caprolactona monomérica en policaprolactona (PCL).

En el contexto de la presente invención, el término “policaprolactona”, o PCL, se refiere a un poliéster alifático biodegradable, de fórmula molecular $(C_6H_{10}O_2)_n$, que tiene un bajo punto de fusión de alrededor de 60°C y que se obtiene a partir de la polimerización de la caprolactona. Su nombre IUPAC es 1,7-polioxepan-2-ona. Entre otras aplicaciones, la policaprolactona es de interés por su uso como biomaterial para implantes en el cuerpo humano. Por su parte, el término “caprolactona”, o “caprolactona monomérica”, se refiere al compuesto de fórmula química $C_6H_{10}O_2$, de nombre IUPAC oxepan-2-ona y con número CAS 502-44-3.

10

En el contexto de la presente invención, el término “policaprolactama”, o Nylon-6, se refiere a un poliéster alifático, de fórmula molecular $(C_6H_{11}NO)_n$, que tiene un punto de fusión de alrededor de 220°C y que se obtiene a partir de la polimerización por apertura de anillo de la caprolactama. Su nombre IUPAC es 1,7-poliazepan-2-ona. El Nylon-6 es un material utilizado en multitud de industrias, por ejemplo en la industria automotriz, aeronáutica, electrónica y electrotécnica, industria del vestido y medicina. Por su parte, el término “caprolactama”, o “caprolactama monomérica”, se refiere al compuesto de fórmula química $C_6H_{11}NO$, de nombre IUPAC azepan-2-ona y con número CAS 105-60-2.

20

En el contexto de la presente invención, el término “derivado nitrosilado” se refiere al producto resultante de una reacción de nitrosilación, donde la nitrosilación es la reacción química que resulta en la adición de un grupo nitrosilo ($N=O$) a una molécula (habitualmente a una molécula orgánica).

25

En un modo particular de realización de la presente invención, la etapa (a), de despolimerización de Nylon-6 en caprolactama, comprende las sub-etapas de:

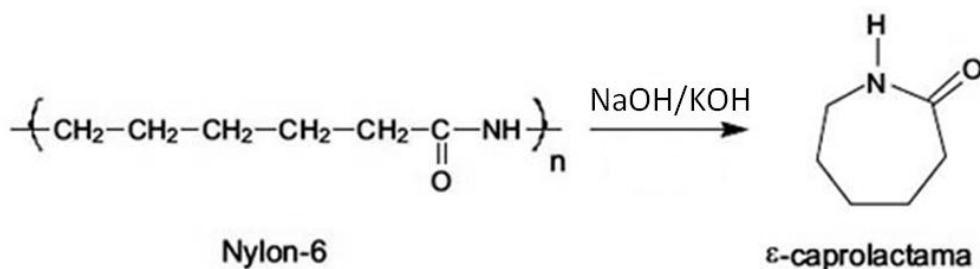
(a1) Proporcionar policaprolactama (Nylon-6) en estado líquido a una temperatura de entre 220-300°C, de entre 220-280°C o de entre 250-280°C, preferiblemente a una temperatura de 240°C, de 245°C, 250°C, de 255°C, de 260°C, de 265°C, de 270°C, de 275°C, o de 280°C, más preferiblemente a una temperatura de 250°C;

30

(a2) Proporcionar una mezcla eutéctica de NaOH y KOH en estado líquido a una temperatura de entre 130-200°C, o de entre 150-200°C, preferiblemente a una temperatura de 140°C, 150°C, de 160°C, de 170°C, de 180°C, de 190°C, o de 200°C, más preferiblemente a una temperatura de 150°C;

35

- (a3) Mezclar la policaprolactama de la etapa (a1) y la mezcla eutéctica de NaOH y KOH de la etapa (a2) en un reactor a una temperatura de entre 320-390°C, de entre 320-370°C, o de entre 340-370°C, preferiblemente a una temperatura de 340°C, de 350°C, de 355°C, de 360°C, o de 370°C, más preferiblemente a una temperatura de 350°C, durante un tiempo de entre 30-60 minutos, preferiblemente 30, 35, 40, 45, 50, 55, o 60 minutos, más preferiblemente 35 minutos; de tal manera que se produzca la reacción (I):



(I)

- (a4) Enfriar la mezcla resultante de la etapa (a3) hasta una temperatura de entre 80-150°C, o de entre 100-150°C, preferiblemente hasta una temperatura 90°C, de 100°C, de 110°C, de 120°C, de 130°C, de 140°C, o de 150°C, más preferiblemente hasta una temperatura de 100°C;
- (a5) Separar los sólidos resultantes de la etapa (a4), preferiblemente por filtración, donde la caprolactama monomérica se mantiene en la fase líquida.
- En un modo de realización de la invención, el reactor en el paso de despolimerización de Nylon-6 en caprolactama es un reactor tubular de flujo de pistón calefactado.

En el contexto de la invención, la expresión “mezcla eutéctica” se refiere a una mezcla de varios componentes, que se caracteriza por tener un punto de fusión mínimo, que es inferior al correspondiente a cada uno de los componentes en estado puro. Esto ocurre en mezclas que poseen alta estabilidad en estado líquido, cuyos componentes son insolubles en estado sólido.

- En un modo particular de realización de la presente invención, la etapa (b), de conversión de la caprolactama en su Nitroso-derivado, comprende las sub-etapas de:
- (b1) Proporcionar la caprolactama monomérica en estado líquido;
- (b2) Mezclar la caprolactama monomérica en estado líquido de la etapa (b1) en un disolvente polar, preferiblemente donde el disolvente polar se selecciona del grupo que

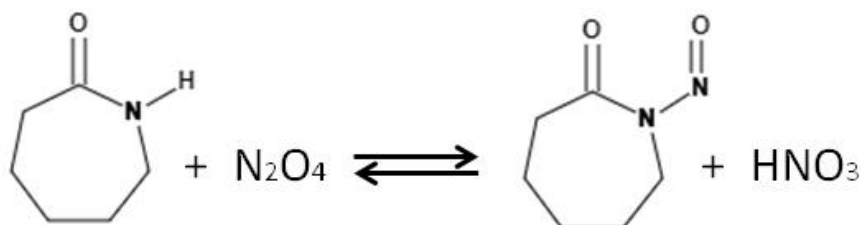
consiste en diclorometano (DCM), 2-metiltetrahidrofurano, acetato de etilo/ etanol 3:1, y combinaciones de los mismos;

(b3) Enfriar la mezcla de la etapa (b2) hasta una temperatura de entre (-10)-20°C o de entre 0-10°C, preferiblemente hasta una temperatura de 0°C, de 1°C, de 2°C, de 3°C, de 4°C, de 5°C, de 6°C, de 7°C, de 8°C, de 9°C, de 10°C, más preferiblemente hasta una temperatura de 0°C;

(b4) Proporcionar una mezcla de tetraóxido de dinitrógeno (N₂O₄) líquido y acetato de sodio sólido;

(b5) Enfriar la mezcla de la etapa (b4) hasta una temperatura de entre (-10)-20°C o de entre 0-10°C, preferiblemente hasta una temperatura de 0°C, de 1°C, de 2°C, de 3°C, de 4°C, de 5°C, de 6°C, de 7°C, de 8°C, de 9°C, de 10°C, más preferiblemente hasta una temperatura de 0°C;

(b6) Mezclar la mezcla enfriada de la etapa (b3) con la mezcla de la etapa (b5) en un reactor a una temperatura de entre (-10)-20°C o de entre 0-10°C, preferiblemente a una temperatura de 0°C, de 1°C, de 2°C, de 3°C, de 4°C, de 5°C, de 6°C, de 7°C, de 8°C, de 9°C, de 10°C, más preferiblemente a una temperatura de 0°C, durante un tiempo de entre 10-30 minutos, preferiblemente 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, o 30 minutos, más preferiblemente 15 minutos; de tal manera que se produzca la reacción (II):



(II)

(b7) Calentar la mezcla resultante de la etapa (b6) a temperatura ambiente;

(b8) Separar los sólidos resultantes de la etapa (b7), preferiblemente por filtración, donde el derivado nitrosilado de la caprolactama monomérica se mantiene en la fase líquida;

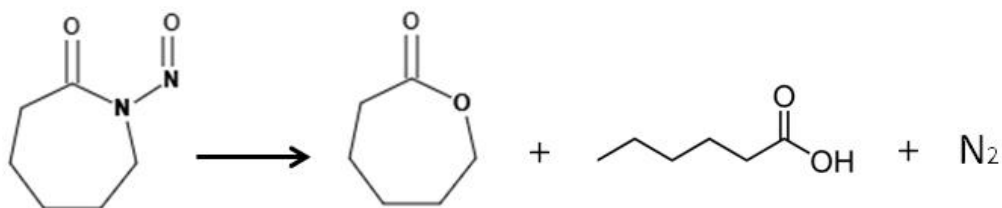
(b9) Hervir el líquido resultante de la etapa (b8) en un ebullición a una temperatura de entre 35-50°C, preferiblemente a una temperatura de 35°C, de 36°C, de 37°C, de 38°C, de 39°C, de 40°C, de 41°C, de 42°C, de 43°C, de 44°C, de 45°C, de 46°C, de

- 47°C, de 48°C, de 48°C o de 50°C, más preferiblemente a una temperatura de 40°C, para producir la evaporación del disolvente, donde el derivado nitrosilado de la caprolactama monomérica y el ácido acético (HOAc) se mantienen en la fase líquida;
- (b10) Hervir el líquido resultante de la etapa (b9) en un ebullidor a una temperatura de
- 5 entre 120-200°C, de entre 150-200°C, o de entre 180-200°C, preferiblemente a una temperatura de 180°C, de 185°C, de 190°C, de 195°C, o de 200°C, más preferiblemente a una temperatura de 190°C, para producir la evaporación del ácido acético, donde el derivado nitrosilado de la caprolactama monomérica se mantiene en la fase líquida.
- 10 En un modo de realización de la invención, el reactor en el paso de conversión de la caprolactama en su Nitroso-derivado es un reactor de flujo de pistón.

En un modo de realización de la presente invención, la mezcla de tetraóxido de dinitrógeno (N_2O_4) líquido y acetato de sodio sólido tiene una proporción

15 estequiométrica con respecto a la caprolactama.

- En un modo particular de realización de la presente invención, la etapa (c), de conversión del Nitroso-derivado en caprolactona, comprende las sub-etapas de:
- (c1) Proporcionar el derivado nitrosilado de la caprolactama monomérica en estado
- 20 líquido;
- (c2) Enfriar el derivado nitrosilado de la caprolactama monomérica hasta una temperatura de entre 10-40°C, o de entre 15-30°C, preferiblemente hasta una temperatura de 15°C, de 16°C, de 17°C, de 18°C, de 19°C, de 20°C, de 21°C, de 22°C, de 23°C, de 24°C, de 25°C, de 26°C, de 27°C, de 28°C, de 29°C, o de 30°C,
- 25 más preferiblemente hasta una temperatura de 22°C;
- (c3) Mezclar el derivado nitrosilado enfriado de la caprolactama monomérica de la etapa (c2) con un disolvente, preferiblemente donde el disolvente se selecciona del grupo que consiste en tetraclorometano (TCM), 2-metiltetrahidrofurano, una mezcla 3:1 de acetato de etilo/ etanol, o combinaciones de los mismos, en un reactor a
- 30 temperatura ambiente, durante un tiempo de entre 2-6h, preferiblemente 2h , 3h , 4h , 5h , o 6h, más preferiblemente 4h; de tal manera que se produzca la reacción (III):



(III)

- (c4) Separar la fase gaseosa resultante de la etapa (c3) de la fase líquida, donde la caprolactona, el ácido hexanoico, y el disolvente se mantienen en la fase líquida;
- 5 (c5) Hervir el líquido resultante de la etapa (c4) en un ebullidor a una temperatura de entre 70-150°C, de entre 80-130°C o de entre 90-110°C, preferiblemente a una temperatura de 90°C, de 95°C, de 100°C, de 105°C, o de 110°C, más preferiblemente a una temperatura de 100°C, para producir la evaporación del disolvente, donde la caprolactona y el ácido hexanoico se mantienen en la fase líquida;
- 10 (c6) Hervir el líquido resultante de la etapa (c5) en un ebullidor a una temperatura de entre 200-212°C, o de entre 200-210°C, preferiblemente a una temperatura de 200°C, de 201°C, de 202°C, de 203°C, de 204°C, de 205°C, de 206°C, de 207°C, de 208°C, de 209°C, o de 210°C, más preferiblemente a una temperatura de 206°C, para producir la evaporación del disolvente, donde la caprolactona se mantiene en la fase
- 15 líquida.

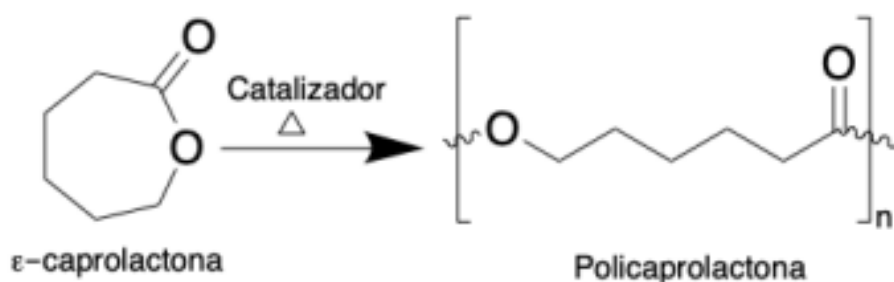
En un modo de realización de la invención, el reactor en el paso de conversión del Nitroso-derivado en caprolactona es un reactor de tipo Batch.

- En un modo de realización particular, la proporción entre el disolvente y el derivado nitrosilado de la caprolactama monomérica es de entre 20:1-5:1, preferiblemente de
- 20 20:1, de 10:1 o de 5:1, más preferiblemente de 10:1.

En un modo particular de realización de la presente invención, la etapa (d), de polimerización de caprolactona para obtener PCL, comprende las sub-etapas de:

- 25 (d1) Proporcionar caprolactona en estado líquido;
- (d2) Enfriar la caprolactona en estado líquido hasta una temperatura de entre 50-80°C, o de entre 55-75°C, preferiblemente hasta una temperatura de 55°C, de 60°C, de 65°C, de 70°C, o de 75°C, más preferiblemente hasta una temperatura de 65°C;
- (d3) Mezclar la caprolactona enfriada de la etapa (d2) con CO₂ (g) en presencia de un
- 30 catalizador enzimático de tipo lipasa B, preferiblemente donde el catalizador

enzimático de tipo lipasa B es lipasa B inmovilizada de *Candida antarctica*, en un reactor a una temperatura de entre 50-80°C, o de entre 55-75°C, preferiblemente hasta una temperatura de 55°C, de 60°C, de 65°C, de 70°C, o de 75°C, más preferiblemente hasta una temperatura de 65°C, durante un tiempo de entre 100-150 minutos, preferiblemente de 100 minutos, de 110 minutos, de 120 minutos, de 130 minutos, de 140 minutos, o de 150 minutos, más preferiblemente de 120 minutos, a una presión de entre 3000-3500 psi, preferiblemente 3000 psi, 3100 psi, 3200 psi, 3300 psi, 3400 psi, o 3500 psi, más preferiblemente 3200 psi; de tal manera que se produzca la reacción (IV):



(IV)

(d4) Separar la fase gaseosa resultante de la etapa (d3) de la fase líquida, donde la policaprolactona y un exceso de caprolactona se mantienen en la fase líquida;

(d5) Enfriar la fase líquida de la etapa (d4) hasta una temperatura de entre 40-60°C, o de entre 45-55°C, preferiblemente hasta una temperatura de 45°C, 46°C, 47°C, 48°C, 49°C, 50°C, 51°C, 52°C, 53°C, 54°C, o 55°C, más preferiblemente hasta una temperatura de 50°C;

(d6) Separar los sólidos resultantes de la etapa (d5), preferiblemente por filtración, donde la policaprolactona (PCL) se mantiene en la fase líquida.

En un modo de realización de la invención, el reactor en el paso de polimerización de caprolactona para obtener PCL es un reactor de tipo Batch calefactado.

En el contexto de la presente invención, se entiende por “catalizador” toda aquella sustancia que, sin consumirse en una reacción, aumenta notablemente la velocidad de reacción. Por otro lado, las enzimas son moléculas orgánicas que actúan como catalizadores de reacciones químicas, es decir, aceleran la velocidad de reacción. Comúnmente son de naturaleza proteica, pero también pueden ser de ARN. Así, un catalizador enzimático es habitualmente un compuesto complejo de naturaleza proteica que actúa como catalizador de reacciones químicas específicas, es decir, aceleran la velocidad de dichas reacciones. En el contexto de la invención, el término

lipasa se refiere a una enzima que se usa en el organismo para la digestión de las grasas. La función principal de las lipasas es catalizar la hidrólisis de triacilglicerol a glicerol y ácidos grasos libres. En microorganismos, las lipasas se encuentran presentes para la digestión de grasas, la reconstitución del organismo y el metabolismo lipoproteico. El número EC de las lipasas es 3.1.1. En el contexto de la invención, el catalizador enzimático de tipo lipasa B es preferiblemente lipasa B inmovilizada de *Candida antarctica*, *Candida antarctica* es una especie de levadura del género *Candida*, y es una fuente de importantes enzimas industriales. La lipasa de *Candida antarctica* inmovilizada se puede utilizar para catalizar la acilación regioselectiva de flavonoides o la acetilación directa con ácidos fenólicos. *Candida antártica* contiene una enzima lipasa que es capaz de romper enlaces éster en plástico PET. En un modo de realización particular, el catalizador enzimático de tipo lipasa B es Novozym-435. En un modo de realización particular, la proporción entre el catalizador y la caprolactona es de entre 1:20-1:5, preferiblemente de 1:20, de 1:10 o de 1:5, más preferiblemente de 1:10.

Todos los términos y realizaciones descritos en este documento son igualmente aplicables a todos los aspectos de la invención. Cabe señalar que, tal como se utiliza en la especificación y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un" y "el" incluyen sus referentes en plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. De manera similar, el término "comprende" o "que comprende" como se usa en el presente documento también describe "consiste en" o "que consiste en" de acuerdo con la práctica de patentes generalmente aceptada.

EJEMPLOS

La presente invención se describe aquí por medio de los siguientes ejemplos, que deben interpretarse como meramente ilustrativos y no limitativos del alcance de la invención.

30

Ejemplo 1: Diagrama de bloques del procedimiento (Descripción general)

1.1 Descripción general del procedimiento

- En el procedimiento para el reciclaje de Nylon-6 a partir de material textil destinado a reciclaje (y no a reutilización) que se describe de modo general mediante el diagrama de bloques mostrado en la figura 1, el producto de partida será la pieza de Nylon-6 sólido. Este producto sufre una primera etapa de calentamiento para pasar de estado sólido a líquido (temperatura de fusión 268.8 °C) en el Horno 1. El producto en estado líquido entrará en el Reactor 1, que en este caso es un reactor tubular de flujo pistón. Por otra parte, una mezcla eutéctica de NaOH/ KOH (60/40% en mol) se calienta a su punto de fusión (en torno a 170 °C en el horno 2) y entra también en el Reactor 1. La mezcla de estos compuestos se realiza teniendo en cuenta una proporción en masa de 10 gramos de catalizador (mezcla eutéctica de NaOH/ KOH) por cada 100 gramos de reactivo (Nylon-6). Este Reactor 1 trabaja a una temperatura de 350 °C durante 35 min, realizando una reacción catalítica de despolimerización del Nylon-6, obteniendo, entre otros, una serie de productos en estado gaseoso. El hecho de que estos productos estén en estado gaseoso permite realizar una separación de dichos productos gaseosos del catalizador NaOH/ KOH en estado líquido, en el Separador 1. El catalizador se recircula directamente al reactor, con su correspondiente purga si fuese necesaria. En cuanto a los productos en estado gaseoso, se pueden enumerar los siguientes (con indicación de su correspondiente temperatura de ebullición T°_b):
- 98.4% de ϵ -caprolactama (T°_b =267 °C).
 - 0.1% de 1,11-diaminodecano-6-ona (T°_b =326.3 °C).
 - 1% de 1,8-diaciclotetradecano-2,9-diona (T°_b =34 °C).
 - 0.1% de ácido 5-hexanamida (T°_b =254°C) (T°_f =101 °C).
 - 0.4% de 5 hexenonitrilo (T°_b =160-162 °C).
- Todos estos compuestos son conducidos hasta un enfriador por agua, que baja su temperatura hasta los 100 °C, y se hace pasar por un filtro que separa impurezas en estado sólido del flujo de caprolactama, a pesar de perder algo de reactivo en este paso. Este flujo de caprolactama (0,01 mol) se vuelve a enfriar con agua y es conducido hacia el Reactor 2, de tipo flujo pistón donde se mezclará con N_2O_4 (0,015 mol), NaOAc (0,03 mol) y Diclorometano (100 ml de diclorometano para 400 mg de caprolactama). Las condiciones de operación del reactor son 0 °C, durante 15min para producir una nitrosilación de la amida obtenida anteriormente, con un rendimiento del 100%. De este Reactor 2 sale un flujo que se encuentra a temperatura ambiente gracias a un flujo de agua que actúa como calentador, y que consta de:
- HOAc (l).

- NaNO_3 (s).
- Nitrosoamida (l).
- CH_2Cl_2 (l).

5 Estos productos pasan a través de un filtro continuo, que permite realizar la extracción de nitrato de sodio sólido. A continuación, el flujo pasa a través del Ebullición 1, donde se consigue separar el Diclorometano para poder recircularlo de nuevo al Reactor 2, incluyendo una purga si fuese necesaria (Purga 2). Por último, el ácido acético (HOAc) y la amida se pasan por el Ebullición 2 para producir la evaporación de ácido acético
 10 ($T_b = 118^\circ\text{C}$). La amida nitrosilada, se introduce en el Reactor 3, de tipo Batch (pasando antes por un enfriador de agua hasta temperatura ambiente) cuyas condiciones de operación son temperatura ambiente, durante 4 h junto con el disolvente CCl_4 (100 ml por cada 100 mg). Obteniendo de este proceso los siguientes productos:

- 15
- N_2 (g) producto de descomposición.
 - ϵ -caprolactona (l) 80%.
 - Ácido-6-hexanoico (l) 20%.
 - CCl_4 (l) disolvente.

20 El nitrógeno gas es extraído del proceso mediante un separador bifásico líquido-gas. El resto de los productos se extraen del reactor, pasando por el Ebullición 3, para obtener el disolvente CCl_4 en estado gaseoso ($T_b = 76,72^\circ\text{C}$) que será recirculado al flujo inicial de disolvente, con su correspondiente purga si fuese necesaria (Purga 3). Los dos productos restantes (ϵ -caprolactona $T_b = 241^\circ\text{C}$ y ácido-6-hexanoico T_b
 25 $= 205,8^\circ\text{C}$) se llevan hacia el Ebullición 4, en el que se obtiene el Ácido hexanoico en estado gaseoso, producto igualmente comercializable. La caprolactona obtenida se pasa por un enfriador de agua bajando su temperatura a 65°C , e introduciéndose en el Reactor 4.

30 El Reactor 4 es un reactor de tipo Batch calefactado, que opera a una temperatura de 65°C y $22,06\text{MPa}$ durante 2 h, en el cual se encuentra fijado el catalizador enzimático Lipasa B. Este catalizador se encontrará en el reactor en una proporción de 10% frente a la masa de la caprolactona. Además, tras pasar por un calentador, un flujo de CO_2 entra al reactor hasta alcanzar la presión deseada, estando dicho CO_2 en condiciones
 35 supercríticas. Los productos que se obtienen en este proceso son:

- PCL (I) 93%.
- Caprolactona 7% (I).

Debido a que el polímero PCL tiene una temperatura de fusión aproximada de 60°C
 5 saldrá del reactor en estado líquido, pero se enfriará pasando a estado sólido. El CO₂
 se recircula hacia flujo inicial con ayuda de un separador bifásico líquido-gas. Los
 productos restantes son filtrados, separando ambos productos para recircular la
 caprolactona y obtener el producto final. El polímero obtenido en estas condiciones de
 reacción tiene las siguientes propiedades: M_n: 17.000 Da.

1.2 Balance global del sistema

El diagrama de bloques permite comenzar una explicación más detallada del proceso.
 En primer lugar, la base de cálculo que se utilizará durante el balance global del
 15 sistema será el tratamiento de 100 kg/h de plástico. En este caso hay que puntualizar
 que se ha tomado 100 kg/h de base de Nylon-6, pero no se ha tenido en cuenta que
 antes de encontrarse de forma pura este deberá ser tratado y purificado a partir de las
 fibras textiles.

El siguiente paso para realizar el estudio del balance será tener en cuenta para que
 reactivos y productos se va a realizar. De una forma global, el sistema trata y produce
 253,956 kg/h, pero en esta cantidad se incluyen todos los reactivos y subproductos
 generados. El objetivo es el reciclaje del Nylon-6 para convertirlo en PCL, por lo que el
 balance se presenta en relación con estos 2 compuestos. En este procedimiento, se
 25 puede observar que para una cantidad normalizada a 100 kg/h de Nylon-6 que se
 introduce en el sistema, la cantidad de PCL extraído es 78,404 kg/h, por lo que el
 balance global del sistema es de un 78,404% con respecto a estos 2 productos.
 Además, en la tabla 1 se menciona el resto de corrientes entrantes y salientes
 implicadas en el proceso:

Tabla 1: Corrientes entrantes y corrientes salientes en el proceso.

Corrientes entrantes:	Corrientes salientes:
– 100 kg/h Nylon 6.	– 0,002 Kg/h NaOH.
– 0,002 kg/h NaOH.	– 0,001 Kg/h NaOH.
– 0,002 kg/h KOH.	– 2,034 Kg/h Subproductos (1,11-

– 0,065 kg/h DCM. – 79,848 kg/h NO₂. – 72,064 kg/h NaOAc – 1,976 kg/h CCl₄.	diaminodecano-6-ona, 1,8-diaciclotetradecano-2-9diona; ácido 5-hexanamida; 5-hexenonitrilo). – 0,033 Kg/h DCM. – 52,06 Kg/h HOAc. – 74,558 Kg/h NaNO₃. – 24,268 Kg/h N₂. – 0,752 Kg/h Caprolactona. – 19,771 Kg/h Ácido 6-Hexanoico. – 1,976 Kg/h CCl₄. – 78,331 Kg/h PCL.
--	---

1.3 Descripción detallada del procedimiento

A continuación, se explicará detalladamente en los Ejemplos 2-5 todos los pasos seguidos para realizar la conversión de Nylon-6 en PCL, incluyendo todos los balances de los intermedios de reacción, de los reactivos necesarios y de los productos obtenidos en los correspondientes diagramas de flujo 1/4 a 4/4. Los diagramas mencionados contendrán los siguientes procesos.

- Ejemplo 1 (Diagrama 1/4): Despolimerización de Nylon-6 en caprolactama.
- Ejemplo 2 (Diagrama 2/4): conversión de la caprolactama en su Nitroso-derivado.
- Ejemplo 3 (Diagrama 3/4): conversión del Nitroso-derivado en caprolactona.
- Ejemplo 4 (Diagrama 4/4): Polimerización de Caprolactona para obtener PCL.

Antes de comenzar con una explicación más detallada del proceso en los ejemplos 2-5, se incluye a continuación en la tabla 2 un listado de todos los compuestos del procedimiento, con indicación de en qué ejemplo/ diagrama de flujo aparecen, y con indicación de sus correspondientes puntos de fusión, puntos de ebullición y masas molares.

Tabla 2: Listado de compuestos del procedimiento, con indicación y propiedades.

Compuesto	Ejemplo	Diagrama	T _f (°C)	T _b (°C)	P _M (g/mol)
Nylon-6	2	1/4	268,8	452,1	15000

NaOH	2	1/4	170		39,997
KOH	2	1/4	170		56,106
ϵ -caprolactama	2	1/4	69,3	270	113,16
1,11-Diamino-6-undecanona	2	1/4	285	341	200,32
1,8-diazacyclotetradecano-2,9-diona	2	1/4	341	497,8	226,32
5-hexene acid amide	2	1/4	113,16	242,6	113,16
5-hexene nitrile	2	1/4	-53	165	95,14
2H-Azepin-2-ona, hexahidro-1-nitroso- (6Cl, 7Cl, 9Cl, ACl)	3	2/4/	12,8-14	209,8	142,16
N ₂ O ₄ / NO ₂	3	2/4	-9,3	21,15	92,01
NaOAc	3	2/4	324	-	83,04
DCM	3	2/4	-95	39,75	84,93
HOAc	3	2/4	16,6	117,9	60,05
NaNO ₃	3	2/4	308	-	86
N ₂	4	3/4	-210,01	-195,79	28,02
ϵ -caprolactona	4	3/4	-18	215	114,14
Acido-6-hexanoico	4	3/4	-3,4	205,8	114,14
CCl ₄	4	3/4	-23	76,8	153,82
CO ₂	5	4/4	-78,5	-56,6	44,01
PCL	5	4/4	50-100	?	17000

Un aspecto para tener en cuenta sobre el proceso es que en él se utilizan una serie de conversiones en los diferentes separadores, las cuales se esquematizan a continuación:

- 5
 - Filtro: Será el encargado de separar las partes solidas de las partes liquidas y gaseosas de una corriente, pudiendo atrapar un 99,9% de los compuestos que están en estado sólido, pero atrapando además un 0,01% de compuestos que se encuentran en estado líquido o gaseoso (a una T^a dada).
 - Separador Bifásico Horizontal: Encargado de separar flujos de líquido-gas, con un 99,9% de eficacia.
- 10
 - Ebullicor: Encargado de producir la ebullición de un compuesto, con un 99,9% de eficacia.

Además de esto, se incluye una leyenda de las diferentes abreviaturas del diagrama para facilitar su comprensión. Lazos de control:

- IT y CT: indicador y controlador de temperatura.
- 5 – IF y CF: indicador y controlador de flujo.
- IP y CP: indicador y controlador de presión.
- IL y CL: indicador y controlador de nivel.
- AI y CA: indicador y controlador de análisis.

10 **Ejemplo 2: Diagrama de flujo 1/4 del procedimiento (Despolimerización de Nylon-6 en caprolactama)**

A lo largo de este diagrama se muestra cómo se produce la conversión del producto de partida (Nylon-6) en su monómero correspondiente (ϵ -caprolactama). En primer
 15 lugar, se parte del tanque T-101, el cual contiene el Nylon-6 sólido purificado, que es transportado mediante cintas hasta el interior del horno H-101, con una temperatura de operación de 250 °C, donde es fundido y transportado en estado líquido. Al mismo
 tiempo, se produce la mezcla eutéctica de NaOH y KOH a partir de los tanques T-102 y T-103, la cual se introduce en el horno H-102, que opera a una temperatura de 150
 20 °C, para transportarlos en estado líquido. Ambos hornos tienen lazos de control que realizan la monitorización de temperatura de la corriente de salida, unidos a unos controladores de temperatura que regulan el flujo de combustible y de aire del horno. La relación entre las corrientes 1 y 5 (en masa) es de una parte de catalizador (NaOH/KOH) por cada 10 partes de reactivo.

25 Para realizar los cálculos del balance de la corriente 5 se ha tenido en cuenta la recirculación del catalizador que se une a la misma (corriente 9), de forma que la suma de 4 y 9 siempre sea un 10% del reactivo que se introduce al reactor por la corriente 1. En este punto se produce la reacción química de despolimerización de Nylon-6.

30 La masa molar media del Nylon-6 es de 15.000 g/mol, por lo que teniendo en cuenta dicha masa y la masa molar de la caprolactama, se puede calcular cuantas moléculas de monómero se obtienen. Las condiciones de operación del reactor tubular de flujo pistón calefactado son 350 °C y 35 min de reacción. La conversión de la reacción es

de un 100%, por lo que no se obtendrá Nylon-6 sin reaccionar. Pero en este caso se observa cómo se obtienen una serie de subproductos:

- 98.4% de ϵ -caprolactama ($T_b = 267^\circ\text{C}$).
- 0.1% de 1,11-diaminodecano-6-ona ($T_b = 326.3^\circ\text{C}$).
- 5 - 1% de 1,8-diaciclotetradecano-2,9-diona ($T_b = 341^\circ\text{C}$).
- 0.1% de ácido 5-hexanamida ($T_b = 254^\circ\text{C}$) ($T_f = 101^\circ\text{C}$).
- 0.4% de 5 hexenonitrilo ($T_b = 160\text{-}162^\circ\text{C}$).

Estos productos, junto con el catalizador, salen del reactor por la corriente 6 en su correspondiente proporción, la cual será introducida en el separador horizontal bifásico gas-liquido SB-101. De este separador parten una corriente gaseosa, cuya composición mayoritaria es caprolactama (8), y una corriente líquida (7), con catalizador como componente mayoritario, que es recirculada al reactor.

15 **Ejemplo 3: Diagrama de flujo 2/4 del procedimiento (Conversión de la caprolactama en su nitroso-derivado)**

En este diagrama se detalla la transformación de la caprolactama en su derivado nitrosilado, siguiendo una serie de pasos que se explican a continuación. Este diagrama parte de la corriente número 8 del diagrama 1/4, la cual se enfría desde los 350°C hasta los 100°C con ayuda de un enfriador por corriente de aire. Al bajar la temperatura hasta 100°C, se produce la solidificación de varios subproductos, los cuales son separados con ayuda del filtro F-201 de operación continua. La caprolactona líquida ya purificada se enfría con ayuda de una corriente de agua, uniéndose antes a la corriente 19, de DCM, formada por las corrientes 18 (tanque de DCM) y 17 (recirculación de DCM). Este enfriamiento se realiza hasta una temperatura cercana a los 0 °C, aunque no es posible realizar la refrigeración hasta esta temperatura con un flujo de agua. A su vez, el flujo 22 de óxido de nitrógeno (N_2O_4) líquido arrastra el acetato de sodio proveniente del T-203, para unirse con el flujo de caprolactama dentro del reactor RT-201, de tipo flujo pistón. La proporción de reactivos en este punto es estequiométrica. Las condiciones de operación de este reactor son 0 °C, con un tiempo de residencia de 15 minutos. Todos estos flujos hacen que se pueda producir la reacción en el reactor. En este punto se produce la reacción de nitrosilación de la caprolactama para dar su correspondiente derivado nitrosilado.

35

Una vez producida la reacción, los productos salen del reactor y pasan por un calentador de agua a temperatura ambiente. Se produce entonces la filtración a temperatura ambiente para realizar la separación de nitrato de sodio del resto de los productos. En el siguiente paso, la corriente numero 14 pasa a través de un ebullidor con una temperatura de trabajo de 40°C, para producir la evaporación del disolvente (Diclorometano) y poder recircularlo de nuevo al reactor (corriente 17), con su correspondiente purga por si fuese necesaria. La porción que aún está en estado líquido (compuesto nitrosilado y ácido acético, corriente 16) entra en el segundo ebullidor B-202, que opera a 190 °C, donde se consigue la separación del ácido acético en estado gaseoso (20) del compuesto nitrosilado en estado líquido (21).

Ejemplo 4: Diagrama de flujo 3/4 del procedimiento (Conversión del nitroso-derivado en caprolactona)

A lo largo de este diagrama se produce la transformación del compuesto nitrosilado proveniente del Diagrama 2/4, en el monómero caprolactona que será necesario para la producción del polímero final. En primer lugar, la corriente 21 proveniente del diagrama 2/4 es enfriada desde 190 °C hasta temperatura ambiente con ayuda de un enfriador de aire y otro de agua. Esta corriente entra en el reactor RB-301, de tipo Batch, sin calefacción necesaria. Dentro del reactor, se mezcla junto con la corriente número 30, la cual es mayoritariamente el disolvente de la reacción, CCl₄. La proporción de disolvente CCl₄/ nitroso-derivado es de 10/1. En este punto se produce la reacción química de conversión del nitroso-derivado a la correspondiente caprolactona, con pérdida de N₂ gas.

El rendimiento de esta reacción es del 80% para la caprolactona, siendo el 20% restante ácido hexanoico, que se corresponde con el ácido que se forma con la perdida de nitrógeno cuando no se produce la correspondiente ciclación. Así, la corriente 22, de salida del reactor, tiene una composición mayoritaria de disolvente (CCl₄) y de los productos caprolactona, ácido hexanoico y nitrógeno gaseoso. En este caso, el primer paso es la separación del nitrógeno gaseoso del resto de los componentes, con ayuda de un separador bifásico horizontal liquido-gas, obteniendo así la corriente 24, de nitrógeno gaseoso que será comercializado. Por otra parte, la corriente 23 de líquido que es separado, que contiene mayoritariamente Caprolactona, CCl₄ y ácido hexanoico, avanza hasta el ebullidor B-301, con una temperatura de

operación de 100 °C. En este punto se produce la separación de CCl_4 gaseoso (corriente 25, que es recirculada de nuevo al reactor y purgada), de la parte líquida (corriente 26, que es la parte líquida que contiene mayoritariamente caprolactona y ácido hexanoico). Estos compuestos se llevan a un ebullición a 206 °C, para producir la separación de ambos compuestos. Hay que tener en cuenta que la caprolactona y el ácido hexanoico tienen puntos de ebullición muy parecidos, por lo que es necesario un buen control de la temperatura para realizar eficazmente la separación.

Se divide entonces en 2 corrientes, la corriente número 28, correspondiente al ácido hexanoico que ebulle a 206°C, el cual puede ser comercializado, y la corriente 27, que se corresponde con la parte líquida que no ebulle a esta temperatura de 206°C (mayoritariamente caprolactama) y que se utilizará en el diagrama 4/4.

Ejemplo 5: Diagrama de flujo 4/4 del procedimiento (Polimerización de Caprolactona para obtener PCL)

A lo largo de este diagrama se produce la polimerización del monómero caprolactona proveniente del diagrama 3/4 en el producto final, policaprolactona, para producir después su transformación en filamentos de impresora 3D. El primer paso es el enfriamiento de la corriente 27, de caprolactona, proveniente del diagrama 3/4 a 206 °C, que será enfriado a 65 °C para entrar al reactor RB-401, de tipo Batch calefactado. Las condiciones de operación de este reactor son 65 °C, tiempo de estancia de 2h y una presión de 3200 psi. Esta corriente se junta con la corriente número 38 dentro del reactor, la cual contiene el CO_2 necesario para que se produzca la reacción de polimerización. Se usa una cantidad de aproximadamente el doble de CO_2 con respecto a la cantidad de caprolactona para que se produzca la reacción, de tal manera que se produzca una presión en el reactor de 3200 psi, lo que puede depender del volumen del reactor. En este punto se produce la reacción de despolimerización de la caprolactona en PCL. Esta reacción está catalizada por la enzima Novozym-435, una Lipasa B inmovilizada de *Candida antarctica* que se encuentra fija dentro del reactor en proporción 1/10 frente a la caprolactona.

Se produce entonces la salida de la corriente 31 del reactor, a 65°C. Esta corriente se lleva hasta un separador bifásico horizontal, en el que se separará la parte gaseosa (CO_2) de la parte líquida/ sólida. La corriente 36, que contiene CO_2 (g), se utiliza para

recircular el gas de nuevo al reactor. Por otro lado, la parte líquida/ sólida del separador sale por la corriente número 32, la cual se enfriará a una temperatura de 50°C. En este punto se produce la separación de la parte líquida de la corriente (caprolactona) de la parte sólida (PCL), gracias al filtro F-401.

5

De este punto se obtienen 2 corrientes, la número 34, que contiene mayoritariamente monómero que será recirculado al reactor, y la corriente 33, con el polímero final ya formado. En este diagrama no se muestra el equipo de formación del producto final. Este equipo consta de una máquina de filamentos, la cual a partir del polímero líquido de PCL, este pasa a través de unos tamices enfriándose y creando filamentos. Estos filamentos son enrollados por un sistema de bobinas que conducen a la bobina final.

10

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

15 Figura 1: Diagrama de bloques del procedimiento. R.1: Reactor 1; R.2: Reactor 2; R.3: Reactor 3; R.4: Reactor 4.

Figura 2: Diagrama de flujo 1/4 del procedimiento. T-101: Tanque de nylon-6 sólido (depósito con fondo troncocónico para almacenamiento de nylon-6 sólido); T-102: 20 Tanque de NaOH sólido (depósito con fondo troncocónico para almacenamiento de NaOH sólido); T-103: Tanque de KOH sólido (depósito con fondo troncocónico para almacenamiento de KOH sólido); P-104 A/B: Bomba de mezcla eutéctica NaOH/KOH; H-101: Horno a 280°C de temperatura de operación, para producir la fusión del nylon-6; H-102: Horno a 250°C de temperatura de operación, para producir la fusión del 25 sistema NaOH/ KOH; P-101 A/B: Bomba de alimentación de nylon-6 líquido; P-102 A/B: Bomba de alimentación de catalizador; RT-101: Reactor tubular de flujo pistón calefactado, con 35 minutos de tiempo de residencia y una temperatura de 350°C; P-103 A/B: Bomba de extracción del reactor; P-105 A/B: Bomba de recirculación de catalizador y purga; SB-101: Separador bifásico horizontal líquido-gas, que permite la 30 separación de caprolactama gaseosa del catalizador líquido; CP-101: Compresor caprolactama gaseosa. Las corrientes 1, 2, 3, son corrientes entrantes al diagrama; la corriente PR-1 son corrientes salientes del diagrama; la corriente 8 (de 1/4 a 2/4) es corriente que continúa en el siguiente diagrama; las corrientes 4, 5, 6, 7, 8, 9 son corrientes dentro del proceso.

35

Figura 3: Diagrama de flujo 2/4 del procedimiento. T-201: Tanque de diclorometano; CP-201: Compresor de caprolactama gaseosa; T-202: Depósito de óxido de nitrógeno; T-203: Tanque de acetato de sodio; P-203 A/B: Bomba de óxido de nitrógeno líquido; P-202 A/B: Bomba de diclorometano; AC-201: Enfriador por corriente de aire; F-201: Filtro; P-201 A/B: bomba de caprolactama; CW-201: Enfriador por corriente de agua; CW-202: Enfriador por corriente de agua; RT-201: Reactor tubular, de flujo pistón calefactado, con tiempo de residencia de 15 minutos y una temperatura de 0°C; P-204 A/B: bomba de extracción del reactor; CW-203: Enfriador por corriente de agua; F-202: Filtro; B-201: Ebullición de diclorometano; B-202: Ebullición de ácido acético; CP-203: Compresor de diclorometano; CP-202: Compresor de ácido acético; P-205 A/B: Bomba de extracción de ebullición; P-206 A/B: Bomba de compuesto nitrosilado. Las corrientes 18, 23A son corrientes entrantes al diagrama; las corrientes 11, 15, 20 y PR-2 son corrientes salientes del diagrama; las corrientes 8 (de 1/4 a 2/4), 21 (de 2/4 a 3/4) son corrientes que continúan en el siguiente diagrama; las corrientes 8, 10, 12, 13, 15, 16, 17, 19, 21, 22A son corrientes dentro del proceso.

Figura 4: Diagrama de flujo 3/4 del procedimiento. P-301 A/B: Bomba de compuesto nitrosilado; AC-301: Enfriador por corriente de aire; T-301: Tanque de tetracloruro de carbono; P-308 A/B: Bomba de tetracloruro de carbono; CW-301: Enfriador por corriente de agua; RB-301: Reactor tipo Batch, con tiempo de residencia de 4 horas, temperatura ambiente y presión atmosférica; CW-302: Enfriador por corriente de agua; SB-301: Separador bifásico horizontal; CP-301: Compresor de extracción de nitrógeno; T-302: Tanque de almacenamiento de nitrógeno; P-303 A/B: Bomba de extracción de separador; B-301: Ebullición de tetracloruro de carbono; B-302: Ebullición de ácido hexanoico; P-305 A/B: Bomba de extracción de ebullición; P-304 A/B: Bomba de extracción de ebullición; P-307 A/B: Bomba de purga; CP-302: Compresor de ácido hexanoico; P-306 A/B: Bomba de extracción de caprolactona. La corriente 29 es corriente entrante al diagrama; las corrientes 24, 28, PR-3 son corrientes salientes del diagrama; las corrientes 21 (de 2/4 a 3/4), 27 (de 3/4 a 4/4) son corrientes que continúan en el siguiente diagrama; las corrientes 21, 22, 23, 25, 26, 27, 30 son corrientes dentro del proceso.

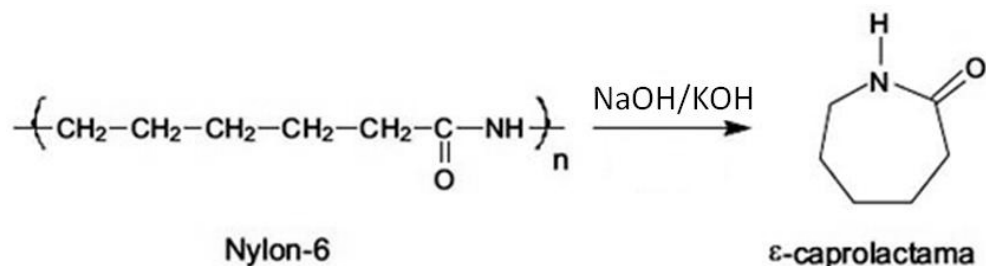
Figura 5: Diagrama de flujo 4/4 del procedimiento. AC-401: Enfriador por corriente de aire; CW-401: Enfriador por corriente de agua; T-401: Depósito de dióxido de carbono; HW-401: Calentador por corriente de agua; RB-401: Reactor tipo Batch; P-401: Bomba

de extracción del reactor; SB-401: Separador bifásico horizontal líquido-gas; CP-401: Compresor de CO₂; P-402: Bomba de productos líquidos; CW-402: Enfriador por corriente de agua; F-401: Filtro; P-403: Bomba de recirculación de caprolactona; T-402: Tanque de almacenamiento de PLC. La corriente 37 es corriente entrante al diagrama; Las corrientes 33, PR-4 son corrientes salientes del diagrama; la corriente 27 (*de 3/4 a 4/4*) es corriente que continúa en el siguiente diagrama; las corrientes 27, 31, 32, 34, 35, 36, 38 son corrientes dentro del proceso.

Figura 6: Listado de corrientes. (a) Composición de las corrientes 1-12; (b) Composición de las corrientes 13-24; (c) Composición de las corrientes 25-38, P1 y P2; (d) Composición de las corrientes P3 y P4.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la obtención de policaprolactona (PCL) a partir de policaprolactama (Nylon-6), donde el método comprende:
 - a) Despolimerizar la policaprolactama (Nylon-6) en caprolactama monomérica;
 - b) Convertir la caprolactama monomérica en su derivado nitrosilado;
 - c) Convertir el derivado nitrosilado de la caprolactama monomérica en caprolactona monomérica;
 - d) Polimerizar la caprolactona monomérica en policaprolactona (PCL).
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la etapa (a) comprende:
 - (a1) Proporcionar policaprolactama (Nylon-6) en estado líquido a una temperatura de entre 250-280°C, preferiblemente a una temperatura de 250°C;
 - (a2) Proporcionar una mezcla eutéctica de NaOH y KOH en estado líquido a una temperatura de entre 150-200°C, preferiblemente a una temperatura de 150°C;
 - (a3) Mezclar la policaprolactama de la etapa (a1) y la mezcla eutéctica de NaOH y KOH de la etapa (a2) en un reactor a una temperatura de entre 340-370°C, preferiblemente a una temperatura de 350°C, durante un tiempo de entre 30-60 minutos, preferiblemente 35 minutos; de tal manera que se produzca la reacción (I):

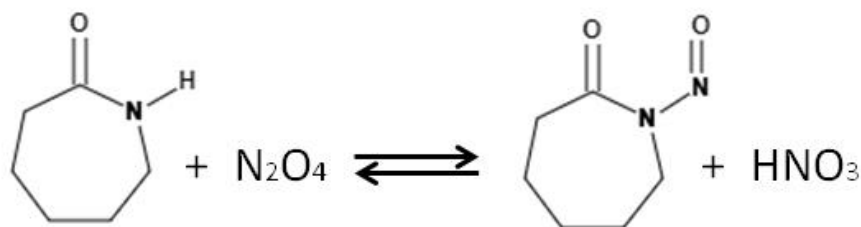


(I)

- (a4) Enfriar la mezcla resultante de la etapa (a3) hasta una temperatura de entre 150-100°C, preferiblemente hasta una temperatura de 100°C;
 - (a5) Separar los sólidos resultantes de la etapa (a4), preferiblemente por filtración, donde la caprolactama monomérica se mantiene en la fase líquida.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, donde el reactor es un reactor tubular de flujo de pistón calefactado.

4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la etapa (b) comprende:

- (b1) Proporcionar la caprolactama monomérica en estado líquido;
- 5 (b2) Mezclar la caprolactama monomérica en estado líquido de la etapa (b1) en un disolvente polar, preferiblemente donde el disolvente polar se selecciona del grupo que consiste en diclorometano (DCM), 2-metiltetrahidrofurano, acetato de etilo/ etanol 3:1, y combinaciones de los mismos;
- (b3) Enfriar la mezcla de la etapa (b2) hasta una temperatura de entre 0-10°C, preferiblemente hasta una temperatura de 0°C;
- 10 (b4) Proporcionar una mezcla de tetraóxido de dinitrógeno (N₂O₄) líquido y acetato de sodio sólido;
- (b5) Enfriar la mezcla de la etapa (b4) hasta una temperatura de entre 0-10°C, preferiblemente hasta una temperatura de 0°C;
- 15 (b6) Mezclar la mezcla enfriada de la etapa (b3) con la mezcla de la etapa (b5) en un reactor a una temperatura de entre 0-10°C, preferiblemente a una temperatura de 0°C, durante un tiempo de entre 10-30 minutos, preferiblemente 15 minutos; de tal manera que se produzca la reacción (II):



20 (II)

- (b7) Calentar la mezcla resultante de la etapa (b6) a temperatura ambiente;
- (b8) Separar los sólidos resultantes de la etapa (b7), preferiblemente por filtración, donde el derivado nitrosilado de la caprolactama monomérica se mantiene en la fase líquida;
- 25 (b9) Hervir el líquido resultante de la etapa (b8) en un ebullición a una temperatura de entre 35-50°C, preferiblemente a una temperatura de 40°C, para producir la evaporación del disolvente, donde el derivado nitrosilado de la

caprolactama monomérica y el ácido acético (HOAc) se mantienen en la fase líquida;

(b10) Hervir el líquido resultante de la etapa (b9) en un ebullidor a una temperatura de entre 180-200°C, preferiblemente a una temperatura de 190°C, para producir la evaporación del ácido acético, donde el derivado nitrosilado de la caprolactama monomérica se mantiene en la fase líquida.

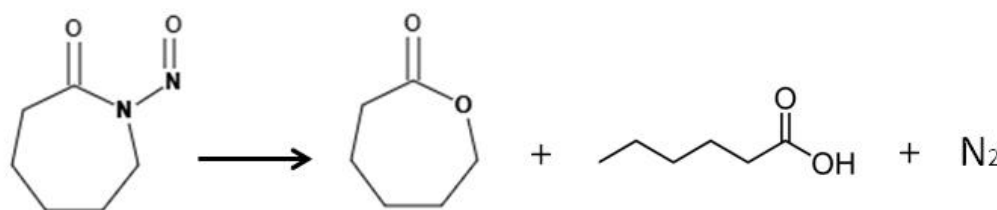
5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, donde el reactor es un reactor de flujo de pistón.

6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la etapa (c) comprende:

(c1) Proporcionar el derivado nitrosilado de la caprolactama monomérica en estado líquido;

(c2) Enfriar el derivado nitrosilado de la caprolactama monomérica hasta una temperatura de entre 15-30°C, preferiblemente hasta una temperatura de 22°C;

(c3) Mezclar el derivado nitrosilado enfriado de la caprolactama monomérica de la etapa (c2) con un disolvente, preferiblemente donde el disolvente se selecciona del grupo que consiste en tetraclorometano (TCM), 2-metiltetrahidrofurano, una mezcla 3:1 de acetato de etilo/ etanol, o combinaciones de los mismos, en un reactor a temperatura ambiente, durante un tiempo de entre 2-6h, preferiblemente 4h; de tal manera que se produzca la reacción (III):



(III)

(c4) Separar la fase gaseosa resultante de la etapa (c3) de la fase líquida, donde la caprolactona, el ácido hexanoico, y el disolvente se mantienen en la fase líquida;

(c5) Hervir el líquido resultante de la etapa (c4) en un ebullidor a una temperatura de entre 90-110°C, preferiblemente a una temperatura de 100°C,

para producir la evaporación del disolvente, donde la caprolactona y el ácido hexanoico se mantienen en la fase líquida;

(c6) Hervir el líquido resultante de la etapa (c5) en un ebullidor a una temperatura de entre 200-210°C, preferiblemente a una temperatura de 206°C, para producir la evaporación del disolvente, donde la caprolactona se mantiene en la fase líquida.

7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, donde el reactor es un reactor de tipo Batch.

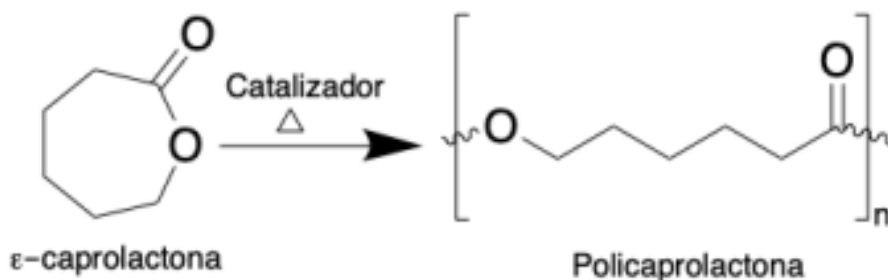
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, donde la proporción entre el disolvente y el derivado nitrosilado de la caprolactama monomérica es 10:1.

9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la etapa (d) comprende:

(d1) Proporcionar caprolactona en estado líquido;

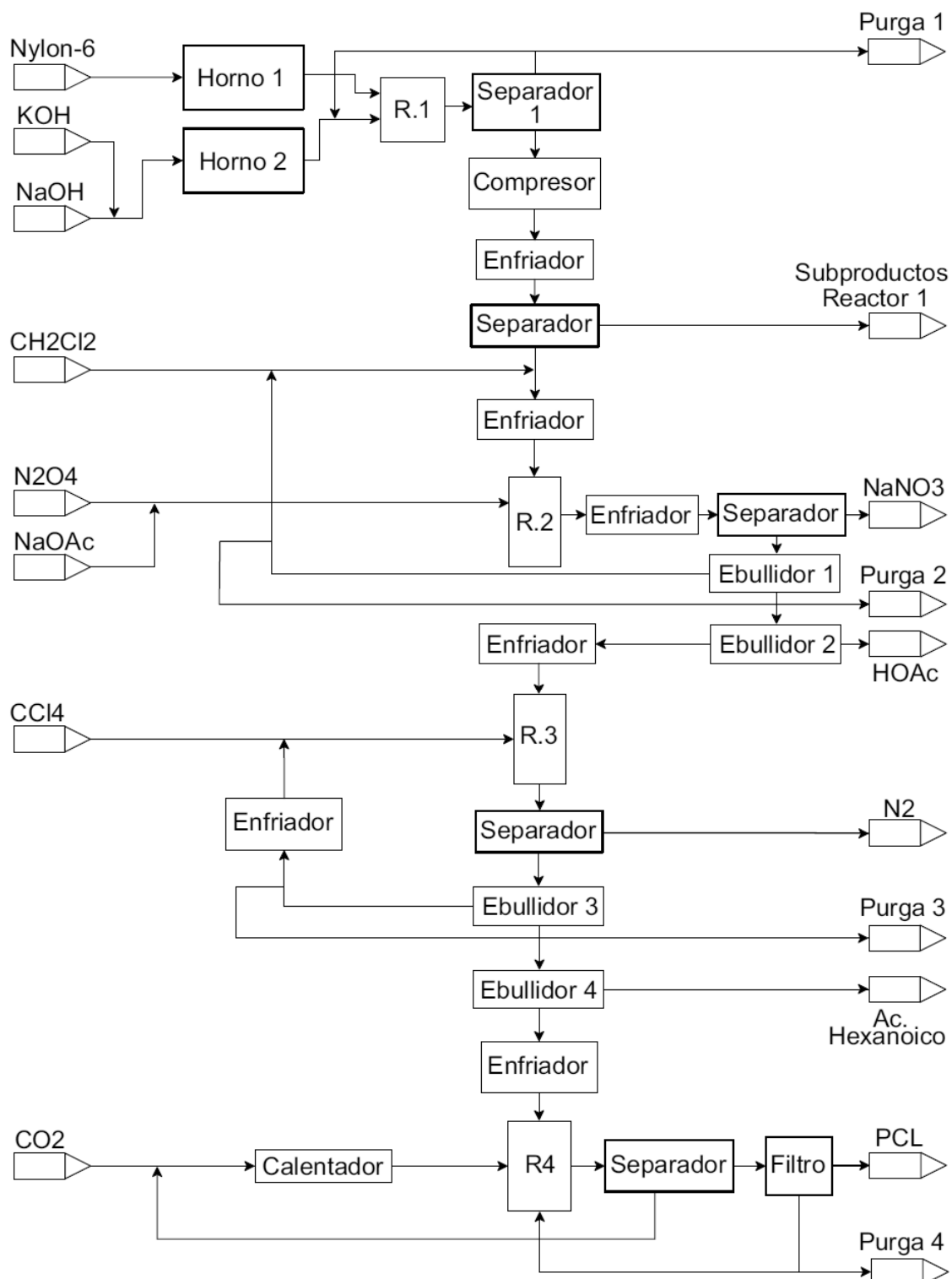
(d2) Enfriar la caprolactona en estado líquido hasta una temperatura de entre 55-75°C, preferiblemente hasta una temperatura de 65°C;

(d3) Mezclar la caprolactona enfriada de la etapa (d2) con CO₂ (g) en presencia de un catalizador enzimático de tipo lipasa B, preferiblemente donde el catalizador enzimático de tipo lipasa B es lipasa B inmovilizada de *Candida antarctica*, en un reactor a una temperatura de entre 55-75°C, preferiblemente a una temperatura de 65°C, durante un tiempo de entre 100-150 minutos, preferiblemente 120 minutos, a una presión de entre 3000-3500 psi, preferiblemente 3200 psi; de tal manera que se produzca la reacción (IV):



(IV)

- (d4) Separar la fase gaseosa resultante de la etapa (d3) de la fase líquida, donde la policaprolactona y un exceso de caprolactona se mantienen en la fase líquida;
- 5 (d5) Enfriar la fase líquida de la etapa (d4) hasta una temperatura de entre 45-55°C, preferiblemente hasta una temperatura de 50°C;
- (d6) Separar los sólidos resultantes de la etapa (d5), preferiblemente por filtración, donde la policaprolactona (PCL) se mantiene en la fase líquida.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, donde el reactor es un reactor de
10 tipo Batch calefactado.
11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, donde la proporción entre el catalizador y la caprolactona es 1:10.

**FIG. 1**

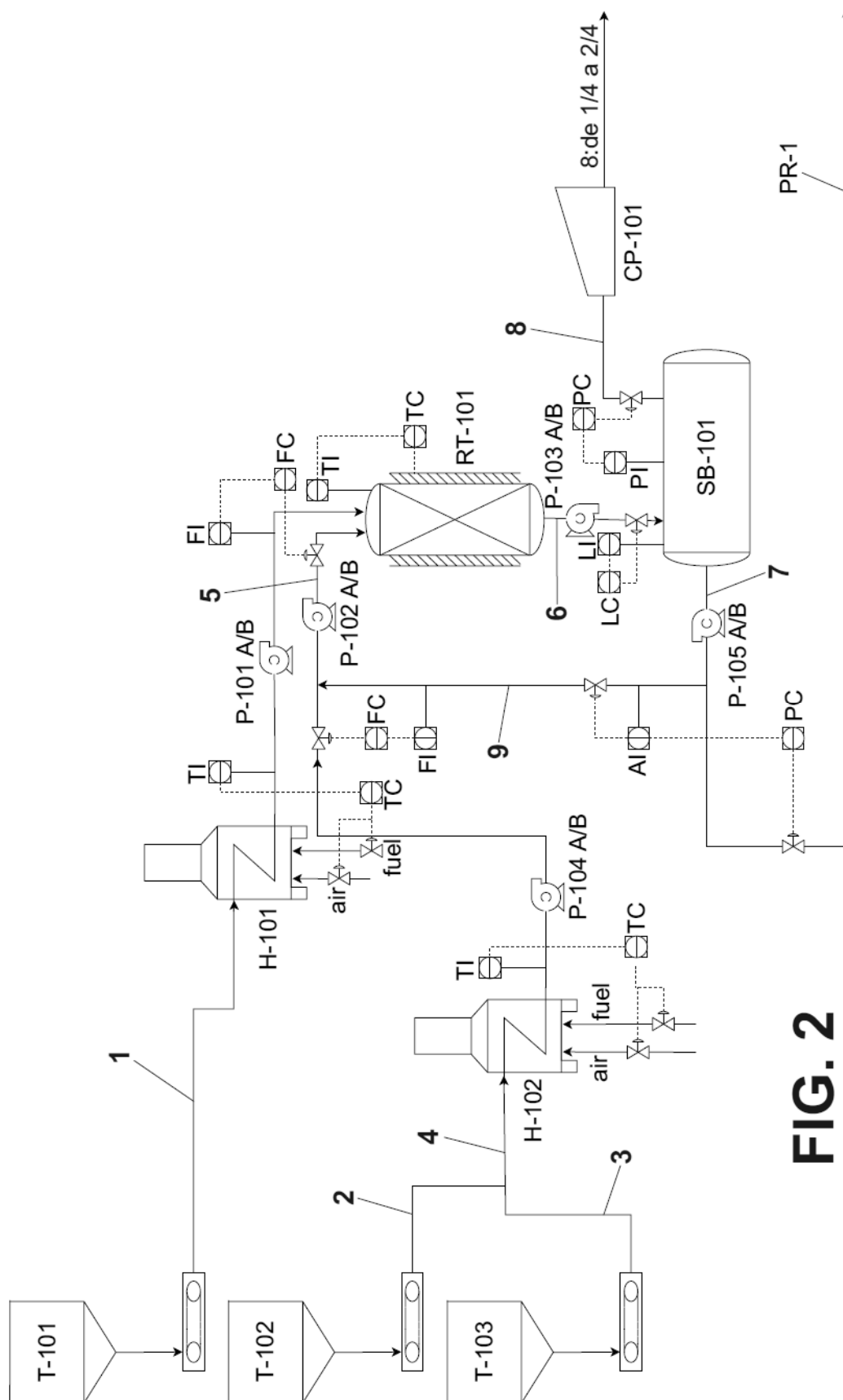


FIG. 2

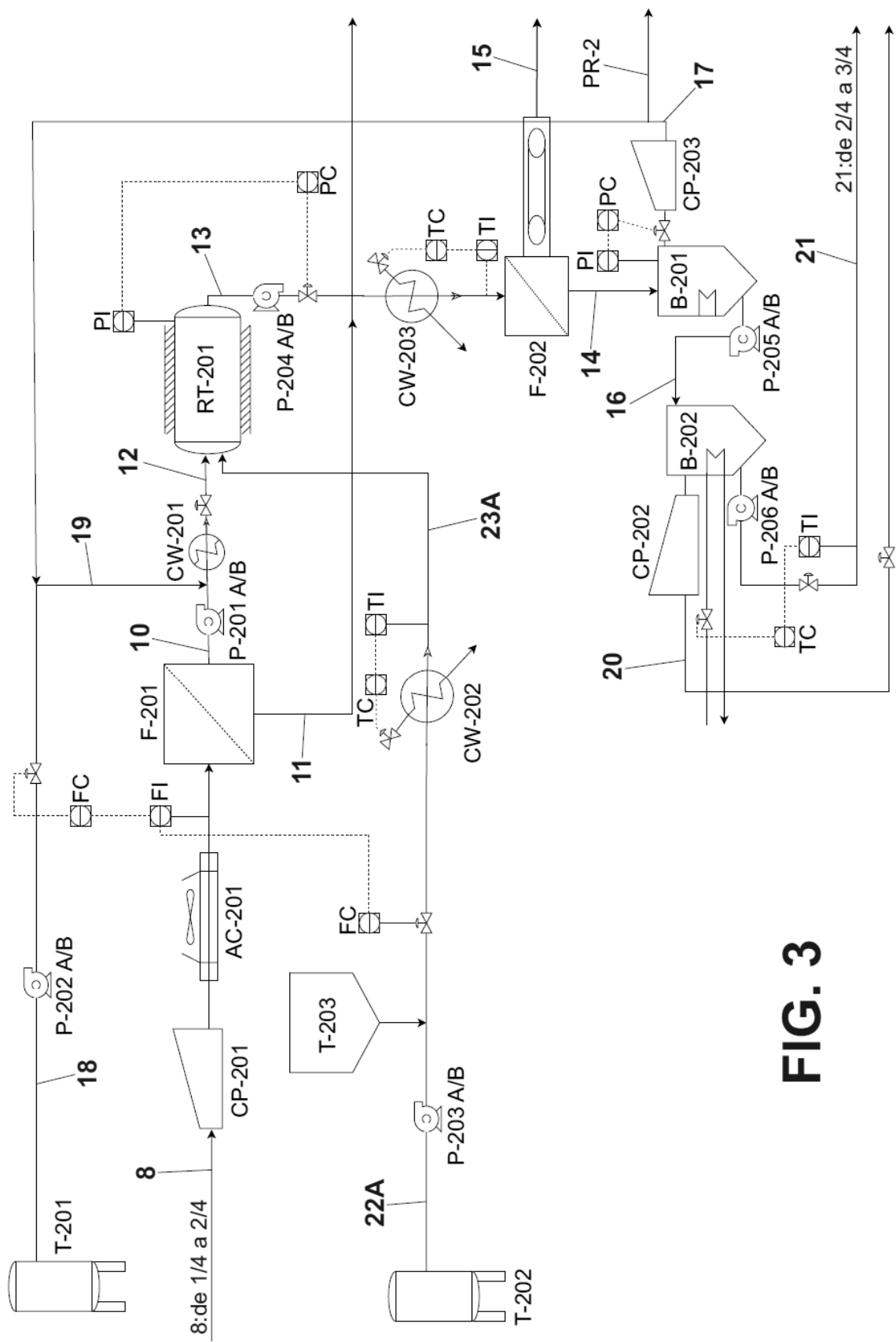


FIG. 3

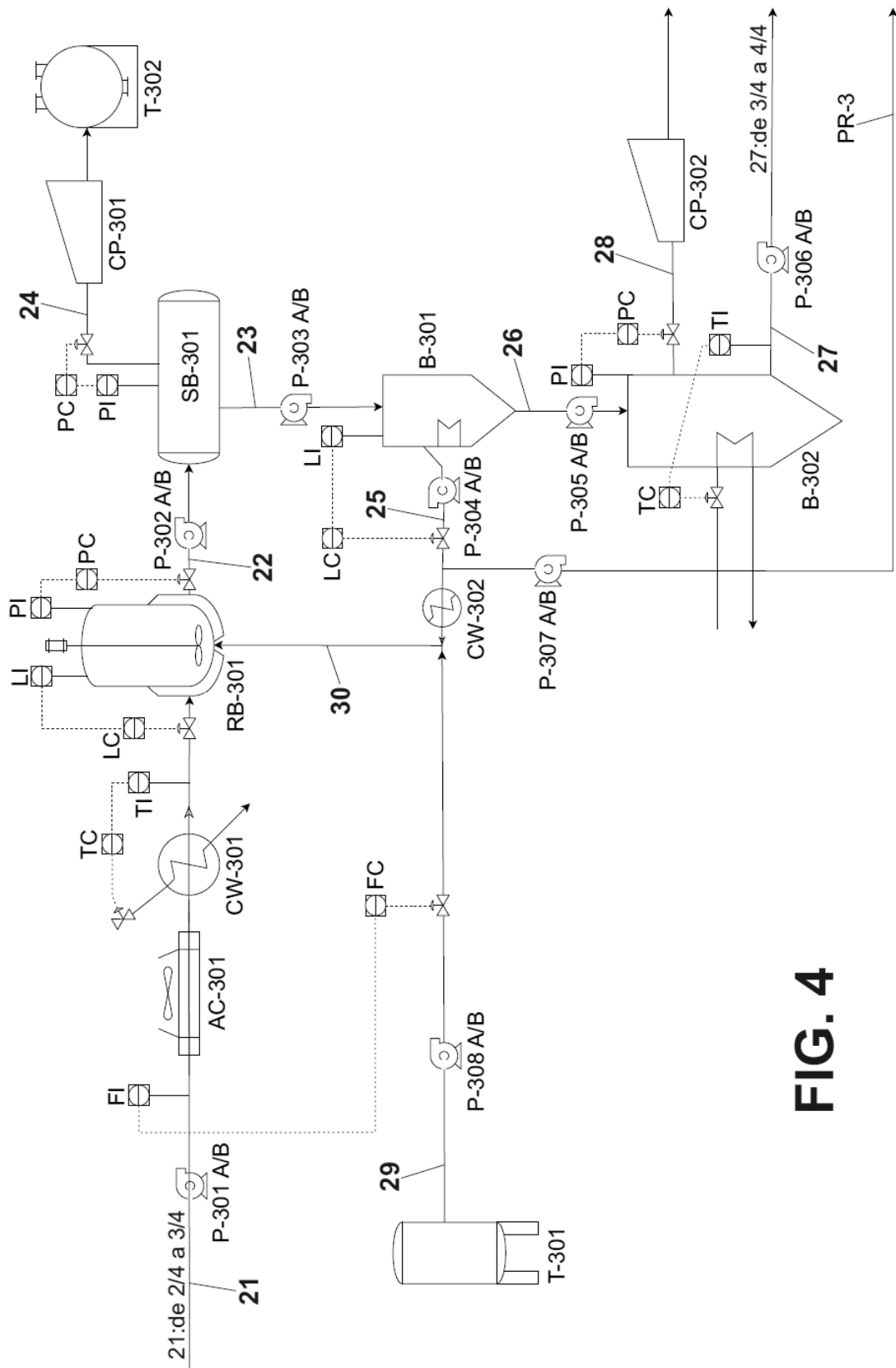


FIG. 4

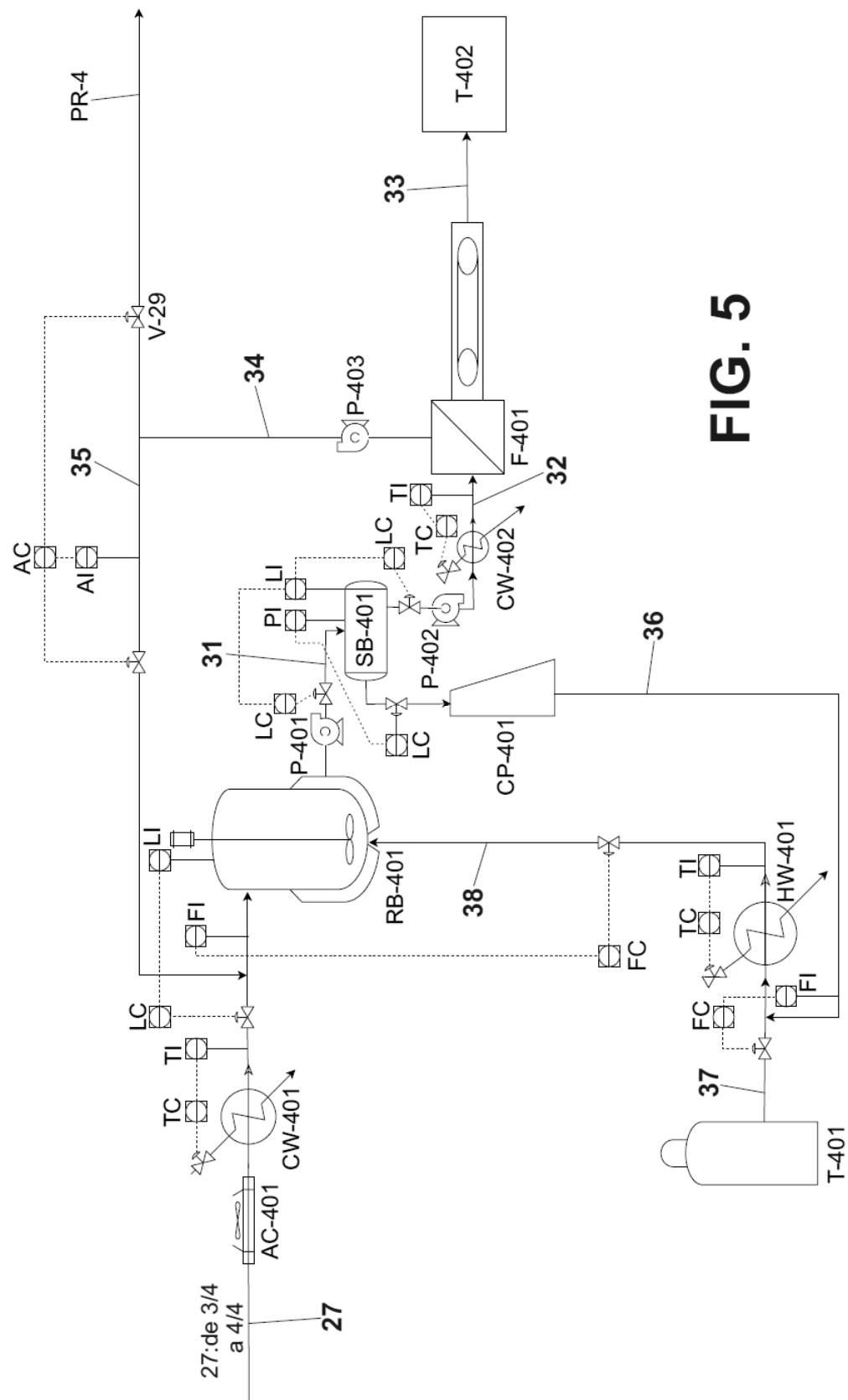


FIG. 5

FLUJO MOLAR		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>kmol/h</i>													
NaOH		0,000	0,044	0,000	0,044	0,400	0,400	0,396	0,004	0,356	0,000	0,004	0,000
KOH		0,000	0,000	0,029	0,029	0,267	0,267	0,264	0,003	0,238	0,000	0,003	0,000
ϵ -caprolactama		0,000	0,000	0,000	0,000	7,897	877,462	8,775	868,688	7,897	867,819	0,869	867,819
1,11-diamino-6-undecanona		0,000	0,000	0,000	0,000	0,005	0,504	0,005	0,499	0,005	0,000	0,498	0,000
1,8-diaciclotetradecano-2,9-diona		0,000	0,000	0,000	0,000	36,118	40,537	40,132	0,405	36,118	0,000	0,405	0,000
Ácido 5-hexanamida		0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,892	0,009	0,883	0,008	0,001	0,882	0,001
5-hexenonitrilo		0,000	0,000	0,000	0,000	0,038	4,243	0,042	4,200	0,038	4,196	0,004	4,200
Nitro		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,868
N_2O_4 / NO_2		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
NaOAc		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DCM		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	384,461
HOAc		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,868
$NaNO_3$		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
N_2		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ϵ -caprolactona		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ácido-6-hexanoico		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CCl_4		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CO_2		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PCL		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Nylon 6		6,667	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total		6,667	0,044	0,029	0,073	44,733	924,304	49,623	874,681	44,660	872,017	2,665	1258,219
Temperatura		T° amb	T° amb	T° amb	T° amb	350°	350°	350°	350°	350°	100°	100°	0°

FIG. 6(a)

CORRIENTE																	
13	14	15	16	17	18	19	20	21	22 A	22	23 A	23	24				
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000				
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000				
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000				
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000				
0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000				
4,200	4,196	0,004	4,192	0,004	0,000	0,004	4,187	0,004	0,000	0,004	0,000	0,004	0,000				
868,687	867,818	0,869	866,950	0,868	0,000	0,868	0,867	866,083	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000				
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	867,819	0,000	867,819	0,000	0,000				
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	867,819	0,000	0,000				
384,461	384,077	0,384	0,384	383,693	0,769	384,461	0,384	0,000	0,000	0,191	0,000	0,191	0,000				
868,687	867,818	0,869	866,950	0,868	0,000	0,868	866,083	0,867	0,000	0,868	0,000	0,867	0,001				
867,820	0,868	866,952	0,867	0,001	0,000	0,001	0,001	0,866	0,000	0,867	0,000	0,866	0,001				
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	866,950	0,000	0,867	866,083				
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	693,560	0,000	692,866	0,694				
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	173,390	0,000	173,217	0,173				
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6426,652	0,000	6420,225	6,427				
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000				
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000				
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000				
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000				
2993,857	2124,777	869,080	1739,343	385,433	0,769	386,202	871,522	867,821	867,819	8162,481	1735,638	7289,103	873,378				
0°	25°	25°	40°	40°	T ² . Amb	Mezcla 7r-8	190°	190° a 25°	T ² . Amb	T ² . Amb	0°	T ² . Amb	T ² . Amb				

FIG. 6(b)

25	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	P1	P2
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,040	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,026	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,877	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	4,013	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
0,000	0,000	0,004	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,191	0,191	0,000	0,000	0,000	0,000	0,191	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,002	0,000	0,000
0,001	0,001	0,866	0,001	0,865	0,000	0,001	0,009	0,009	0,000	0,009	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,001	0,001	0,865	0,864	0,001	0,000	0,001	0,866	0,865	0,864	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000
0,866	0,866	0,001	0,000	0,001	0,000	0,866	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,000	0,008	0,000	0,000
0,693	0,693	692,173	691,481	0,692	0,000	0,693	51,655	51,603	0,052	51,552	46,397	0,052	0,000	0,052	0,000	0,000
0,173	0,173	173,043	0,173	172,870	0,000	0,173	1,700	1,698	0,002	1,696	1,527	0,002	0,000	0,002	0,000	0,000
6413,805	6413,805	6,420	0,006	6,414	12,847	6426,652	0,063	0,063	0,000	0,063	0,057	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000									0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	4,616	4,612	4,607	0,005	0,004	0,005	0,000	0,005	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
6415,730	6415,730	873,373	692,526	180,848	12,847	6428,577	58,919	58,850	5,525	53,325	47,993	0,069	0,000	0,069	4,962	0,000
100°	25°	100°	206°	206°	T ₂ Amb	25°	65°	65° a 50°	50°	50°	50°	65°	65°	65°	350°	40°

FIG. 6(c)



- ②① N.º solicitud: 202230932
②② Fecha de presentación de la solicitud: 28.10.2022
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	BOCKHORN, H. et al. "Pyrolysis of polyamide 6 under catalytic conditions and its application to reutilization of carpets". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2001, Volúmenes 58-59, páginas 79-94. [Publicado el 01.04.2001]. DOI: 10.1016/S0165-2370(00)00187-X. ISSN: 0165-2370; 1873-250X (en línea). [Recuperado el 18.09.2023]. Recuperado de: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016523700000187X>. Ver página 79, resumen; página 80, párrafo 2; páginas 83-84, apartados 2.3 y 3.1; página 88, figura 6.	1-11
A	TORRA, N. et al. "N-Nitrosation and N-nitration of lactams. From macrolactams to macrolactones". Tetrahedron 1989, Volumen 45, Número 3, páginas 863-868. [Disponible en línea el 25.04.2012]. DOI: 10.1016/0040-4020(89)80118-8. ISSN: 0040-4020; 1464-5416 (en línea). [Recuperado el 19.09.2023]. Recuperado de: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0040402089801188>. Ver página 863, resumen; página 864; tablas I y II.	1-11
A	SANTOS, R.D. et al. "Lipase-catalyzed synthesis of poly(e-caprolactone) in supercritical carbon dioxide". Biocatalysis and Agricultural Biotechnology 2012, Volumen 1, páginas 280-283. [Disponible en línea el 25.04.2012]. DOI: 10.1016/j.bcab.2012.04.002. ISSN: 1878-8181. [Recuperado el 18.09.2023]. Recuperado de: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878818112000771>. Ver página 280, resumen; página 281, apartados 2.1 y 2.2; página 282, tabla 1.	1-11
A	LABET, M. & THIELEMANS, W. "Synthesis of polycaprolactone: a review". Chemical Society Reviews 2009, Volumen 38, Número 12, páginas 3484-3504. [Disponible en línea el 25.09.2009]. DOI: 10.1039/b820162p. ISSN: 0306-0012; 1460-4744 (en línea). [Recuperado el 18.09.2023]. Recuperado de: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2009/CS/b820162p>. Ver página 3484, resumen; página 3485, columna 2, párrafo 2 y esquema 1; página 3499, columna 2, párrafo 3-página 3500, columna 2, párrafo 1.	1-11

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
22.09.2023

Examinador
G. Esteban García

Página
1/3



- ②① N.º solicitud: 202230932
②② Fecha de presentación de la solicitud: 28.10.2022
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	MIHUT, C. et al. "Review: Recycling of Nylon From Carpet Waste". Polymer Engineering and Science 2001, Volumen 41, Número 9, páginas 1457-1470. [Disponible en línea el 07.04.2004]. DOI: 10.1002/pen.10846. ISSN: 0032-3888; 1548-2634 (en línea). [Recuperado el 19.09.2023]. Recuperado de: < https://4spepublications.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.10845 >. Ver página 1457, resumen; páginas 1460-1464; página 1464, columna 1, párrafo 2.	1-11
Categoría de los documentos citados X: de particular relevancia Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría A: refleja el estado de la técnica O: referido a divulgación no escrita P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud		
El presente informe ha sido realizado ☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:		
Fecha de realización del informe 22.09.2023	Examinador G. Esteban García	Página 2/3

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08G63/06 (2006.01)

C08G63/82 (2006.01)

C12P7/62 (2022.01)

C12R1/72 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08G, C12P, C12R

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, TXTE, BIOSIS, MEDLINE, EMBASE, XPESP, NPL, PUBMED (NCBI), CASREACT (STN)