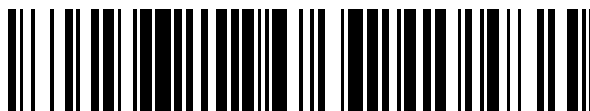


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 653**

51 Int. Cl.:

B29B 17/02 (2006.01)

B03B 5/28 (2006.01)

B03B 5/44 (2006.01)

B29K 105/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06743132 .0**

96 Fecha de presentación: **08.06.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1899129**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.03.2008**

54 Título: **Procedimiento para la separación de componentes poliméricos con distintos aditivos así como su uso**

30 Prioridad:

08.06.2005 DE 102005026450

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

12.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

12.12.2012

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (100.0%)
Hansastraße 27c
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**SCHLUMMER, MARTIN y
MÄURER, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 392 653 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la separación de componentes poliméricos con distintos aditivos así como su uso

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la separación de polímeros con aditivos de agentes protectores contra llamas a base de poliestireno, sus copolímeros y/o combinaciones. Este procedimiento se usa particularmente en el reciclado de plásticos protegidos contra llamas, particularmente de equipos electrónicos residuales.
- 10 Anualmente se producen en Europa aproximadamente 6 millones de t de equipos electrónicos residuales. Aproximadamente un quinto de estos residuos son plásticos. La directiva de UE 2002/96/CE (*WEEE-Directive*) exige altas tasas de reciclado que pueden conseguirse sólo con un procedimiento de reciclado del material de trabajo para las fracciones de plástico.
- 15 Sin embargo, no es estado de la técnica un reciclado del material de trabajo para plásticos de equipos electrónicos residuales debido a su variedad de materiales de trabajo y debido a su alto contenido en sustancias nocivas. Como sustancias nocivas han de nombrarse los aditivos de protección contra llamas bromados envejecidos con alto potencial de formación de dioxina. Ciertos trabajos nuevos demuestran también acciones tóxicas de los propios agentes ignífugos bromados, particularmente de PBDE y PBB.
- 20 Así están autorizados estos aditivos usados múltiples veces anteriormente, que se desechan con los equipos electrónicos residuales actuales, entretanto con prohibiciones y estrictos valores límites: directiva RoHS 2002/95/CE directiva penta 2003/11/CE.
- 25 Un reciclado del material de trabajo de plásticos de chatarra electrónica requiere inicialmente una clasificación del material, dado que en la chatarra electrónica han de esperarse al menos 15 tipos de plástico distintos y por regla general incompatibles. La clasificación de material puede realizarse a través de procedimientos espectroscópicos en grandes piezas de plástico (carcasas de pantallas) o para la clasificación de material de fracciones de trituradora que contienen plástico a través de una separación por densidad. Esto último permite en un procedimiento de dos etapas la separación de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y poliestireno (PS) de una fracción ligera de polietileno/polipropileno así como de una fracción pesada rica en PVC. Una separación de materiales protegidos contra llamas a base de bromo y no protegidos contra llamas de la fracción media (ABS y PS) no se realiza.
- 30 La empresa Hamos ofrece el espectrómetro de chispa deslizante Slide-Spec-S2, con el que puede realizarse una detección simultánea del tipo de plástico así como la identificación de agentes de protección contra llamas que contienen bromo (<http://hamos.com/en/products/plastic-identification.htm>).
- 35 Para la eliminación de los desechos de plástico en parte dotados de aditivos de protección contra llamas bromados a partir de la separación por trituradora de plásticos se desarrollaron, por tanto, procedimientos térmicos y de materia prima, por ejemplo pirolisis tal como Haloclean entre otros o bomba negra (Uddin, M.A.; Bhaskar, T.; Kaneko J.; Muto, A.; Sakata, Y.; Matsui, T. (2002) "Dehydrohalogenation during pyrolysis of brominate flame retardant containing high impact polystyrene (HIPS.Br) mixed with polyvinylchloride (PVC). Fuel 81, páginas 1819-1825).
- 40 Para un reciclado del material de trabajo de alta calidad de los plásticos contenidos se desarrollaron distintos procedimientos químicos y físicos para la separación de los aditivos de protección contra llamas bromados a escala técnica pequeña y de laboratorio. A ello pertenecen la halogenación reductora, tal como se describe en Mäurer, A., Schlummer, M. (2004) "Good as new. Recycling plastics from WEEE and packaging waste." Waste Management World, mayo-junio 2004, páginas 33-43, o también la extracción selectiva (Von Quast, O. (1996): *Universelle Methode zur Dehalogenierung von Thermoplasten*. Dissertation an der TU Berlin, Schriftenreihe Kunststoff-Forschung 36, Hrsg. Prof. Käufer, y documento EP 0 949 293).
- 45 El espectrómetro de chispa deslizante mencionado anteriormente puede usarse sólo para piezas de plástico grandes y no para la clasificación automatizada de plásticos de trituradora, es decir no es adecuado para un uso a gran escala. Es posible el uso en funcionamientos de desmontaje especializados, sin embargo sólo con alta inversión de tiempo específica.
- 50 El documento DE 199 49 656 describe un procedimiento para la separación mecánica de tipos de plástico, en el se Trituran inicialmente los plásticos, se identifican mediante sensores y a continuación se separan mediante selección por proyección.
- 55 Por el documento DE 43 15 480 se conoce un dispositivo para la separación de desechos de plástico triturados con distintos pesos específicos que se transportan en un flujo de agua, estando ajustado el flujo de manera que las distintas piezas de plástico se recogen separadamente y se evacúan.
- 60 Es desventajoso en el procedimiento térmico y de materia prima mencionado que en el mejor de los casos se producen materias primas petroquímicas nuevas o únicamente el
- 65

Otros procedimientos se conocen por los documentos US 5 653 867 y EP-A-1 405 706.

Se aprovecha el rendimiento térmico de los plásticos.

- 5 Ciertos procedimientos químicos (deshalogenación reductora) necesitan el uso de agentes de reducción caros (por ejemplo sodio puro) que requieren además un funcionamiento sin agua, es decir un secado muy exhaustivo, que requiere energía de los desechos.

10 Por el contrario, los procedimientos físicos mencionados anteriormente que funcionan en el principio de distintos comportamientos de disolución de polímero y aditivo de protección contra llamas, muestran debilidades en la separación de aditivos difícilmente solubles, particularmente decabromodifeniléter, (DBDE) y 1,2-bis-tribromofenoxietano (TBPE). Además se requieren cantidades de disolventes superiores que deben recuperarse por regla general de manera destilativa.

15 Adicionalmente se habla en contra de los procedimientos térmicos, de materia prima, químicos y físicos mencionados que la reacción va unida con altos gastos de inversión y no pueden funcionar de manera rentable hasta en altas cantidades de producción (> 1000 toneladas anuales).

20 Por tanto, el objetivo de la presente invención era suprimir las desventajas descritas del estado de la técnica y proporcionar un procedimiento fácil de manipular y con ello económico, que facilite la separación de plásticos técnicos sin protección contra llamas.

25 Este objetivo se soluciona mediante el procedimiento con las características de la reivindicación 1. La reivindicación 16 describe el uso según la invención del procedimiento. Las otras reivindicaciones dependientes muestran perfeccionamientos ventajosos.

30 Según la invención se facilita un procedimiento para la separación de polímeros con distintos aditivos, a base de poliestireno, sus copolímeros y/o combinaciones. El procedimiento según la invención se basa, a este respecto, en una separación por densidad con al menos un medio de separación líquido o gaseoso. Según esto se tienen en cuenta separaciones por densidad estáticas como una variante según la invención, que pueden respaldarse mediante influencias correspondientes del flujo de los medios. La separación por densidad puede realizarse en recipientes agitadores o separadores de polvo ciclónicos. Igualmente son posibles como variante adicional únicamente separaciones a base de influencias de flujo. En este caso pueden nombrarse, por ejemplo, la separación por aire o un lecho fluidizado.

35 La separación por densidad según la invención permite por ejemplo la separación de plásticos técnicos no protegido contra llamas y sin protección contra llamas, sin materiales peligrosos, particularmente ABS y PS de alto impacto (HIPS) de mezclas de plásticos de la chatarra electrónica. A este respecto, esta supera la separación por densidad de dos etapas descrita para la obtención de las fracciones PE/PP, ABS/PS y PVC y permite el reciclado del material de trabajo de la fracción media económicamente interesantes en concordancia con las normas europeas mencionadas anteriormente, directriz RoHS 2002/95/CE y directriz penta 2003/11/CE.

40 Un equipamiento de protección contra llamas a base de bromo como una adición de aditivos importante se consigue mediante la adición de aproximadamente el 10% al 20% de agentes de protección contra llamas bromados (J. H. Song, J. Vinyl Addit. Technol. 1 (1995) 46). Estos agentes de protección contra llamas presentan una densidad comparativamente alta de más de 2 g/cm³ (por ejemplo decabromodifeniléter 3,3 g/cm³ y tetrabromobisfenol A 2,2 g/cm³), de modo que un compuesto de ABS o HIPS así equipado presenta una densidad superior en aproximadamente 0,1 a 0,2 g/cm³ como el plástico base. Por tanto puede realizarse, con ayuda de un medio de separación en el intervalo de densidad adecuada, una separación por densidad de materiales compuestos o plásticos con distintos aditivos.

45 50 Acerca de esto era especialmente sorprendente que a pesar de la presencia de sustancias de relleno adicionales, mediante las cuales se ve influida igualmente la densidad del sistema, puede obtenerse la separación según la invención.

55 A diferencia de los procedimientos de materia prima, térmicos, químicos y físicos mencionados en el estado de la técnica, el procedimiento descrito puede realizarse a escala industrial con unidades disponibles en el mercado y necesita gastos de inversión únicamente muy bajos. Puede hacerse funcionar con bajo gasto de personal y espacio necesario y puede constituirse económicamente ya para cantidades de producción bajas.

60 Con ello puede hacerse funcionar el procedimiento de pequeñas y medianas empresas de reciclado de chatarra electrónica y permite a éstas un claro ahorro de gastos. Las fracciones de ABS/PS sin agentes de protección contra llamas obtenidos por medio de separación por densidad modificada pueden liberarse como materiales de trabajo y no deben eliminarse con costes.

65 Se evita el uso de agentes de reducción o disolventes caros que deben regenerarse de manera destilativa. Debido a

los medios de separación mecánicamente reciclables pueden mantenerse bajos además los costes de funcionamiento.

5 No se realiza ninguna carga térmica-mecánica del polímero y con ello tampoco ningún daño de material y ninguna reducción del peso molecular. Se conservan las propiedades poliméricas originales y la calidad polimérica.

10 Preferentemente se usa un medio de separación que presente una densidad específica en el intervalo de 1,06 a 1,14 g/l, de manera especialmente preferente de 1,08 a 1,12 g/l, de manera que se acumula una parte de los polímeros, es decir los polímeros que tienen aditivos de compuestos pesados, en la fracción de hundimiento y los polímeros con distintos aditivos, es decir los polímeros que tienen aditivos de compuestos ligeros, en la fracción de flotación y debido a ello se separan fácilmente entre sí.

15 En cuanto al medio de separación no hay básicamente ninguna limitación, siempre que la separación descrita se realice en la fracción de hundimiento y de flotación. Preferentemente se usa como medio de separación una mezcla de agua y un disolvente miscible con agua con una densidad > 1 g/l, por ejemplo glicerina, o también una disolución salina, por ejemplo con haluros de los metales alcalinos o alcalinotérreos. Estos sistemas conllevan la ventaja de que puede realizarse un ajuste muy preciso de la densidad. Los polímeros de la fracción de flotación se separan mecánicamente de manera preferente, usándose particularmente coladeras escurridoras.

20 El uso de mezclas de agua y glicerina tiene la ventaja especial de que las mezclas de este tipo no son corrosivas y facilitan un lavado simultáneo eficaz de los desechos de plástico. Adicionalmente, las mezclas de este tipo pueden regenerarse de manera muy fácil. Pueden dosificarse posteriormente de manera fácil las pérdidas de agua o glicerina para compensar desviaciones de la densidad teórica.

25 En una variante sencilla es también posible que se sedimente la fracción de hundimiento y a continuación se separe mecánicamente, particularmente mediante tamizado. Adicionalmente se prefiere el uso de un campo centrífugo superior, por ejemplo una centrifugadora, dado que mediante el campo centrífugo puede conseguirse una separación acelerada.

30 Además de los medios de separación líquidos existe también la posibilidad de realizar una separación por densidad mediante separación por aire, arrastrándose una parte de los polímeros mediante el flujo de aire, mientras que los polímeros con distintos aditivos se hunden debido a su densidad y así se separan. De igual manera puede usarse también un lecho fluidizado para la separación de los polímeros.

35 El término usado en la presente solicitud de los plásticos comprende tanto plásticos, sus mezclas o también muy generalmente materiales compuestos con otros materiales.

40 El procedimiento es adecuado particularmente para copolímeros y combinaciones de poliestireno. Estos se seleccionan preferentemente del grupo constituido por estireno-butadieno (SB), estireno-acrilonitrilo (SAN), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), éster acrílico-estireno-acrilonitrilo (ASA) y sus combinaciones, por ejemplo con policarbonato (PC) o poli(óxido de fenileno) (PPO).

45 Igualmente es posible que el plástico contenga otros componentes poliméricos. A estos pertenecen, por ejemplo, otros polímeros seleccionados del grupo constituido por poliolefinas, poliamidas, poli(cloruros de vinilo), poliuretanos, policarbonatos, poliacrilatos, polimetacrilatos, resinas de poliéster, resinas epoxídicas, polioxialquilenos, poli(tereftalatos de alquileno) y polivinilbutiral así como sus copolímeros y combinaciones. Según la invención, como aditivos están contenidos agentes de protección contra llamas, preferentemente aquellos que se basan en compuestos de bromo. A estos pertenecen particularmente difeniléteres polibromados, bifenilos polibromados, bis-[dibromopropoxi-dibromofenil]propano, hexabromodecano y bis-(tribromo-fenoxi)etano.

50 Los componentes poliméricos adicionales mencionados anteriormente pueden separarse preferentemente en una etapa situada delante mediante al menos otra separación por densidad. Así pueden realizarse, por ejemplo, fracciones de plástico con baja densidad mediante otra separación por densidad con un medio de separación con una densidad específica en el intervalo de 0,95 a 1,05 g/l. Los componentes poliméricos con una densidad superior pueden realizarse por ejemplo mediante otra separación por densidad con un medio de separación con una densidad específica en el intervalo de 1,15 a 1,25 g/l.

60 Básicamente es posible también naturalmente que en las separaciones por densidad realizadas se eliminen otros componentes no poliméricos de la materia prima, por ejemplo pueden eliminarse partículas de suciedad mediante filtración.

El procedimiento según la invención puede usarse en

- 65
- fracciones de carcasa del desmontaje de pantallas que presentan una baja diversidad de materiales,
 - trituradoras de plástico que contienen ABS y PS concentrados según el estado de la técnica a través de

fraccionamiento por densidad del tratamiento de chatarra electrónica.

Por medio de las siguientes figuras y ejemplos se explicará en más detalle el objeto según la invención, sin que éstos pretendan limitarse a las formas de realización especiales mostradas en este caso.

5 La figura 1 muestra el balance másico (a) y balance de bromo (b) de un fraccionamiento por densidad según el procedimiento según la invención de equipos electrónicos residuales según el ejemplo 1.

10 La figura 2 muestra el balance másico (a) y el balance de bromo (b) de un fraccionamiento por densidad según la invención de un desecho de trituradora de plástico según el ejemplo 2.

Ejemplo 1

Desechos de plástico de carcasa del desmontaje de equipos electrónicos residuales

15 Se concentraron ABS, HIPS así como otros copolímeros de estireno mediante una separación por densidad de dos etapas con capas de separación de 1,0 g/cm³ (agua) y 1,2 g/cm³ (mezcla de agua/glicerina) de una mezcla de desechos de plástico del desmontaje de equipos residuales. La separación por densidad se realiza, a este respecto, en reactores agitadores de 5 litros con una proporción S/L de 1:5. La fracción objetivo de 1,0 a 1,2 g/cm³ comprende un 65% en peso. En otra etapa se fracciona esta fracción objetivo en una mezcla de glicerina/agua con la densidad de 1,1 g/cm³. La fracción de flotación (densidad de 1,0 a 1,1) se tamiza, la fracción de hundimiento se obtiene igualmente mediante tamizado. Todas las cuatro fracciones (densidad < 1, 1,0 a 1,1, de 1,1 a 1,2 y > 1,2), se pesan y se analizan por medio de medición de fluorescencia de rayos X (aparato ED-RFA de la empresa Spectro) para determinar el bromo. Estos valores permiten un balance másico así como un balance de bromo.

25 La fracción objetivo del procedimiento (densidad de 1,0 a 1,1) comprende el 26% del material de entrada, sin embargo sólo el 0,9% de la carga de bromo (figuras 1a) y b)). La separación de los agentes de protección contra llamas bromados es por consiguiente altamente eficaz. El análisis específico de medios de protección contra llamas para determinar octabromodifeniléter por medio de HPLC-UV/MS¹⁰ dio como resultado que la fracción objetivo superaba el valor límite de 1000 ppm de manera segura, mientras que éste se supera claramente en las dos fracciones pesadas.

Tabla 1

Fracción de densidad	Concentración de octabromodifeniléter [ppm]
<1	400
1,0 – 1,1	470
1,1 – 1,2	18.250
> 1.2	29.700
Valor límite	1.000

Ejemplo 2

Fracción ligera de triturada rica en plásticos del tratamiento de chatarra electrónica

40 Un desecho de plástico de la fracción ligera de trituradora de un tratamiento de chatarra electrónica se fracciona en medios de separación por densidad de densidades 1,0, 1,10, 1,15 y 1,20 (agua o mezclas definidas de agua-Mucosol[®]-cloruro sódico) en reactores agitadores. El balance másico está representado en la figura 2a). A continuación se analizaron las fracciones de 1,0 a 1,1, de 1,10 a 1,15 y de 1,15 a 1,20 por medio de medición de fluorescencia de rayos X (aparato ED-RFA de la empresa Spectro) para determinar bromo (véase los contenidos en bromo en la figura 2b)).

45 La fracción objetivo de la invención descrita de 1,0 a 1,1 g/cm³ corresponde al 30% en peso del material de entrada y contiene por debajo del 0,04% de bromo. Incluso para el caso improbable de que sólo octabromodifeniléter (contenido en Br del 79%) es responsable del contenido en Br, se mantiene el valor límite de 1000 ppm (concentración máxima calculada de octaBDE: 500 ppm).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la separación de polímeros protegidos contra llamas de polímeros sin protección contra llamas a base de poliestireno, sus copolímeros y/o combinaciones por medio de una separación por densidad con al menos un medio de separación líquido, en el que el medio de separación líquido es una mezcla de agua y disolventes miscibles con agua con una densidad > 1 g/l o una disolución salina y el medio de separación líquido presenta una densidad específica en el intervalo de 1,06 a 1,14 g/l, de modo que los polímeros en la fracción de hundimiento se separan de los de la fracción de flotación.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el medio de separación es una mezcla de agua y glicerina.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado por que** los polímeros de la fracción de flotación se separan mecánicamente, particularmente por medio de tamizado.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la fracción de hundimiento se sedimenta.
5. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado por que** la fracción de hundimiento sedimentada se separa a continuación mecánicamente, particularmente mediante tamizado.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la separación de los polímeros con distintos aditivos se acelera mediante un campo centrífugo superior.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** polímeros, copolímeros y combinaciones de poliestireno se seleccionan del grupo constituido por poliestireno, estireno-butadieno (SB), estireno-acrilonitrilo (SAN), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), éster acrílico-estireno-acrilonitrilo (ASA) y sus combinaciones, por ejemplo con policarbonato (PC) o poli(óxido de fenileno) (PPO).
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el plástico contiene otros componentes poliméricos.
9. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado por que** los otros componentes poliméricos se seleccionan del grupo constituido por poliolefinas, poliamidas, poli(cloruros de vinilo), poliuretanos, policarbonatos, poliacrilatos, polimetacrilatos, resinas de poliéster, resinas epoxídicas, polioxialquilenos, poli(tereftalatos de alquilenos) y polivinilbutiral así como sus copolímeros y combinaciones.
10. Procedimiento según una de las dos reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los otros componentes poliméricos se separan en una etapa situada delante mediante al menos otra separación por densidad.
11. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado por que** otra separación por densidad se realiza con un medio de separación con una densidad específica en el intervalo de 0,95 a 1,05 g/l.
12. Procedimiento según una de las dos reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** otra separación por densidad se realiza con un medio de separación con una densidad específica en el intervalo de 1,15 a 1,25 g/l.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** en las separaciones por densidad se separan otros componentes no poliméricos del plástico.
14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el plástico contiene como aditivos agentes de protección contra llamas a base de compuestos de bromo.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el plástico contiene aditivos de bajo peso molecular, por ejemplo plastificantes.
16. Uso del procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores para reciclar plásticos de equipos electrónicos residuales.

Fig. 1

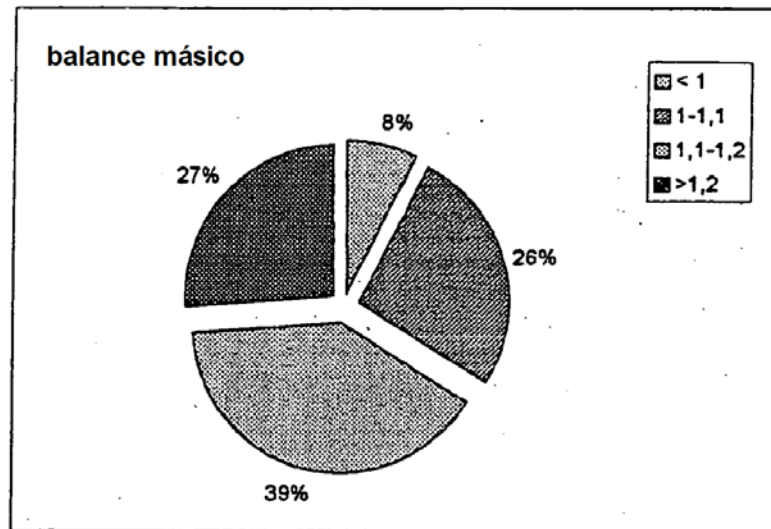


Fig. 2

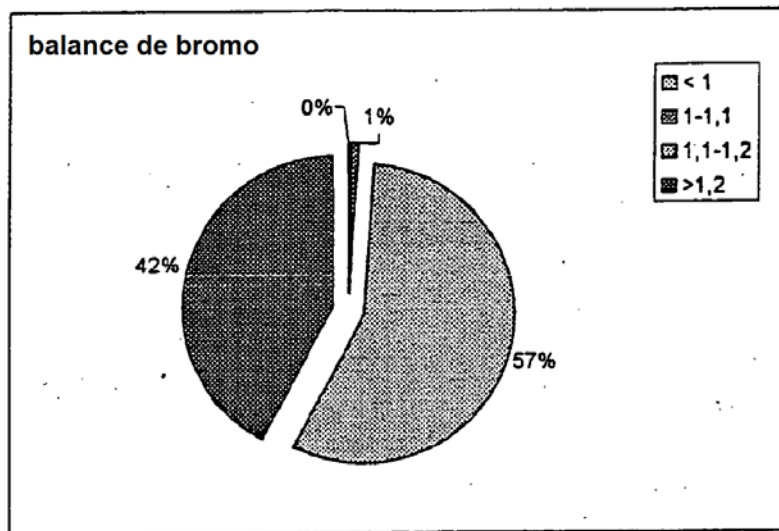


Fig. 3

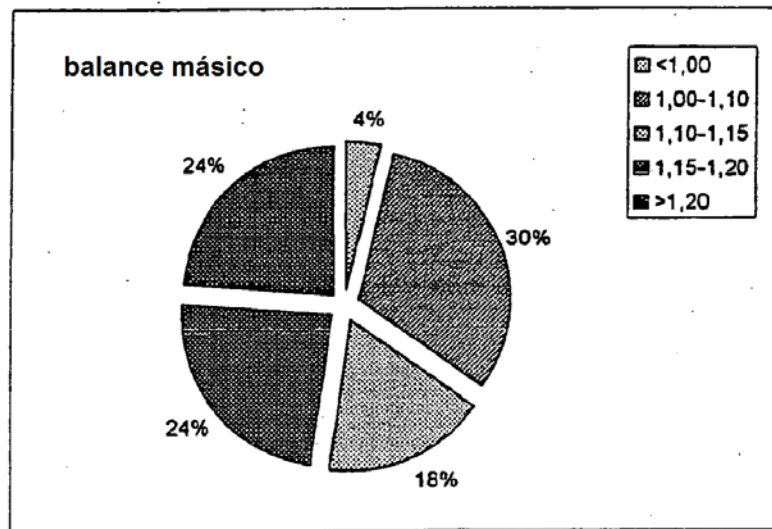


Fig. 4

