

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 079**

21 Número de solicitud: 201100972

51 Int. Cl.:

C08J 11/06 (2006.01)

B29B 17/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

30.08.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

13.03.2013

71 Solicitantes:

**SULAYR GLOBAL SERVICE SL (100.0%)
POL. IND. EL CORDOVI M2 P3
18510 BENALÚA (Granada) ES**

72 Inventor/es:

GARCÍA FERNÁNDEZ, Serafín

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE RPET (POLIETILEN TEREFALATO RECUPERADO) A PARTIR DE LÁMINAS COMPLEJAS ADHESIVAS CON POLIURETANOS**

57 Resumen:

Procedimiento para la obtención de RPET (polietilen tereftalato recuperado) a partir de láminas complejas adhesivas con poliuretanos.

La invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de RPET (polietilen tereftalato recuperado) a partir de láminas complejas adhesivadas con poliuretanos usando como agente separador lejías alcalinas.

ES 2 398 079 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de RPET (polietileno tereftalato recuperado) a partir de láminas complejas adhesivadas con poliuretanos.

5

Sector de la técnica

Reciclado de plásticos multicapa. Reciclado de PET.

Estado de la técnica

El polietileno tereftalato (PET), es uno de los plásticos más utilizados para el envasado de los alimentos.

Se conoce como RPET al polietileno tereftalato recuperado o reciclado, es decir el PET recuperado del post consumo o procedente de procesos industriales y que está adaptado para su utilización en alguno de los procesos en los que se usa la materia prima virgen.

15

Para hacer al PET termosellable, se le suele añadir una capa de polietileno. La estructura compleja con base PET y termosellable se conoce como PET/PE. Para mejorar la vida útil de alimentos o conservar olores o sabores más tiempo, se suele usar una estructura donde el PET hace de soporte y el etil vinil alcohol (EVOH o EVAL) mejora las propiedades barrera del soporte. El material barrera a los gases, normalmente transparente y termosellable así configurado se conoce como PET/EVOH/PE. Tanto el PET/PE como el PET/EVOH/PE son materiales ampliamente usados en la industria.

20

Para construir esas estructuras complejas las capas se unen mediante uniones adhesivas. Industrialmente existen varias soluciones para mantener unidas estas estructuras complejas. Una solución ampliamente usada y que es el objeto de esta invención es unir las capas de PET con la de PE mediante adhesivos en base a poliuretano. Los adhesivos de poliuretano son polímeros que se obtienen por la policondensación de isocianatos y polioles. Los adhesivos de poliuretano, que en proceso de laminación se conocen como "primers" pueden mantener unidas capas de PET y PE con una adhesión que permite a la estructura ser modelada y usadas como envase alimenticio.

25

30

Esta invención describe un método para obtener y aprovechar industrialmente el PET de estructuras complejas PET/PE y PET/EVOH/PE que utilizan adhesivos en base a poliuretano para mantener unidas las capas.

35

La patente europea ES 2 190 463 T3 propone un método recuperación de PET de mezclas poliméricas en la que el PET es disuelto y posteriormente recuperado del disolvente.

Por su parte la patente ES 2 211 345 A1 se centra en los materiales multicapa con soporte de PET y termosellables (estructuras PET/PE), esta solución comprende la separación poniendo el material en contacto de mezclas de alcoholes y agua y separando los resultantes por diferencias de densidades. Esta técnica es inútil con las estructuras adhesivadas con poliuretanos.

40

La patente ES 2 087 013 propone la separación del polietileno del aluminio mediante disolución del polietileno, en el reciclado de materiales tipo "pack".

45

La presente invención resuelve como obtener RPET a partir de PET/EVOH/PE o PET/PE donde las capas se mantienen unidas mediante adhesivos de poliuretano.

Explicación de la invención

50

Con esta invención se describe un proceso para obtener RPET con las propiedades y transparencia adecuadas para su utilización en los procesos donde se usa la materia prima virgen partiendo de lámina compleja PET/EVOH/PE o PET/PE donde las capas de distinto material se mantienen unidas mediante adhesivos de poliuretano. Típicamente la materia prima objeto de la presente invención es un desecho de las industrias de extrusión, termoconformado y envasado.

55

Para la invención se parte de material multicapa PET/PE o PET/PE barrera molido.

El material PET/ PE molido es alimentado en reactor tipo tanque o un dispositivo equivalente. En el reactor alimenta material y se pone en contacto el material con una lejía alcalina con una concentración suficiente. El efecto combinado de la fricción y el ataque químico hace que el material complejo se separe en las láminas que lo forman.

60

Los sólidos que se obtiene del reactor están formados por láminas separadas de PET y PE moja das en lejía alcalina. Lo espesores típicos son entre 100 y 1200 micras para la capa de PET y entre 10 y 100 micras para la capa de PE.

- 5 Una vez separado el material monolítico en las capas que lo componen hay que proceder a su separación y purificación.

10 El problema de separar una mezcla de láminas de PET y PE que no tienen ninguna unión entre ellas esta resuelta industrialmente, utilizando para ello su diferencia de densidades. Se pueden separar mediante su inmersión en un líquido de densidad comprendida entre 0.9 y 1.35 g/l. En este baño el PET se recogerá como corriente en el fondo mientras que las láminas de PE se recogen como corriente en la superficie. También existen otras técnicas de separación como hidrociclones o tamices vibrantes que se pueden aplicar en este caso.

15 Para que el PET sea aprovechable hay que proceder a retirar los productos químicos con los que se ha mantenido en contacto y separarlo de las capas de polietileno.

En el Dibujo 1 se muestran las secuencias de operaciones unitarias necesarias para obtener PET procedente de láminas multicapas adhesivadas con poliuretanos.

20 Descripción detallada de la invención

25 El residuo típico de objeto de esta invención son subproductos de las industrias de extrusión, termoconformado y envasado. En el caso de la procedencia de industrias de termoconformado y envasado el material típicamente es monolítico formado por PET/PE o PET/EVOH/PE, las presentaciones suelen ser material molido, o bien como recortes formando bobinas o balas. Si el material de partida proviene de la industria de envasado normalmente tiene una capa termosellada a la capa de PE. La caracterización de este material es PET/PE+XPE o PET/EVOH/PE+XPE, donde XPE hace referencia a una capa de PE o PE modificado para añadirle típicamente propiedades barrera. En el caso de la industria de envasado el material se puede presentar molido o bien como recortes en forma de bobinas o 30 balas. A efectos de esta invención los materiales PET/PE+XPE ó PET/EVOH/PE+XPE no suponen diferencia entre el PET/PE y el PET/EVOH/PE.

En el Dibujo 1 se muestra una secuencia de operaciones para llegar a obtener RPET aprovechable en los procesos donde se usa la materia prima virgen.

35 La primera etapa consiste en transformar el residuo en material molido. Cribas de menos de 40 mm se han mostrado efectivas en el proceso. La molienda es necesaria en el caso de que el material venga en forma de bobinas o balas, aunque es común en la industria obtener los subproductos en forma de material molido.

40 La primera etapa de todas las secuencias descritas es la molienda del material a tamaños inferiores a 40 mm.

45 La segunda etapa de todas las secuencias descritas en el Dibujo 1 es la ruptura del material. La ruptura del material supone el centro de esta invención y supone pasar de una estructura monolítica formada por capas adhesivadas con poliuretano a una mezcla de capas sin unión entre ellas. El material PET/PE o PET/EVOH/PE adhesivado con poliuretano debe ser alimentado en un tanque agitado o dispositivo equivalente y ponerse en contacto con lejía alcalina en concentración suficiente. El contacto del material con la lejía alcalina y la acción combinada de la fricción y el tiempo producen la ruptura del material en las capas que lo forman. La lejía alcalina puede estar formada por disoluciones de NaOH o KOH en agua o mezcla de estos compuestos y otros aditivos. La concentración de NaOH y KOH puede variar entre 1% y 54%. La cantidad de lejía alcalina necesaria para producir la ruptura depende del tiempo y de la concentración de la lejía. En general hay que añadir al menos una relación de 1:1 en peso con respecto al material alimentado al reactor. La ruptura se puede evidenciar al tomar muestras de material y 50 comprobar que no existe adherencia entre capas.

55 Una vez que se ha producido la ruptura del material existen varias secuencias que conducen a un material aprovechable industrialmente.

En la Secuencia A), tiene en cuenta después de la ruptura una operación de lavado en la que se eliminarán los restos de lejía alcalina del material. Normalmente esta operación se hace mediante inmersión en agua clara aunque también puede hacerse con otros métodos como centrifugaciones sucesivas.

60 En la Secuencia A), después del lavado tiene lugar la separación de las capas separadas en la etapa de ruptura. Para la separación de estos sólidos existen muchas técnicas aprovechando la diferencia de densidades. Normalmente se realiza por inmersión en líquido de densidad comprendida entre 0.9 y 1.35 g/l aunque hay otras técnicas como hidrociclones o técnicas de aspiración selectiva así como tamices vibrantes u otras.

Como el proceso de ruptura es húmedo es necesario añadir una etapa de secado al material separado para que sea aprovechable. Esta es la última operación de la Secuencia A).

5 En la Secuencia B), se tiene en cuenta que las lejías alcalinas tienen una densidad alta típicamente mayor que 1 g/l por lo que la propia lejía alcalina supone un medio muy adecuado para la separación de material por diferencia de densidades. Por tanto se puede proceder a separar los materiales antes de retirar los productos químicos que han producido la separación. Esa es la base de la secuencia de operaciones Secuencia B).

10 Una vez separados en PET y PE hay que retirar mediante un lavado con agua u otra técnica los restos de productos químicos usados en la separación. Posteriormente en la Secuencia B) se tiene en cuenta que hay que reducir la humedad del PET a menos del 1% para que sea utilizable industrialmente, por eso la última etapa de la Secuencia B) es una etapa de secado.

15 Finalmente las secuencias Secuencia C) Secuencia D) contemplan el caso en que bien por el destino final del PET o bien por usar lejías alcalinas muy diluidas no sea necesaria la etapa de lavado del material.

La Secuencia C) muestra el caso en el la mezcla de materiales es secada a la salida reactor de ruptura y posteriormente separada en los componentes que lo forman mediante tamices vibrantes, aspiración u otra técnica.

20 La Secuencia D) muestra el caso en el la mezcla de materiales es separada a la salida del reactor y posteriormente secada.

Ejemplos

25 Ejemplo 1

30 Se parte de material multicapa PET/PE en forma de recortes laterales de ancho 5 cm en forma de bobina. El material esta compuesto por una base PET de 350 micras y una capa de de PE de se micras. El material tiene un ancho de 50 mm. Las dos capas se han unido con el adhesivo comercial HENKEL Liofol UR 7738 / Hardener UR 6087. El material procede de los recortes laterales de una bobina mayor.

Esta bobina es alimentada a un molino con tamaño de criba de 25 mm y molida por completo. Se obtienen 11 kg de material molido del que se toma una muestra de 2 kg de material.

35 Se toman 4 litros de NaOH al 50% en agua y se llevan a un volumen total de 8 litros.

La lejía alcalina así formulada se vierte en un recipiente provisto de agitación.

40 Se vierten los dos kilos de material molido a un tamaño de 25 mm y se inicia la agitación de la mezcla. El material se mantiene inmerso en la lejía y con agitación continua durante 72 horas.

Trascurrido ese tiempo se retira la disolución de NaOH del recipiente y se enjuaga el material añadiendo 10 litros de agua clara y agitando durante 10 minutos. La operación se repite dos veces.

45 Posteriormente se carga el recipiente con agua clara se agita durante 10 minutos y se corta la agitación. Con esto se provoca que las láminas de PE aparezcan flotando en el agua y el PET permanezca en la superficie. Ahora se elimina el PE que flota en el recipiente y se desecha. Se retira el agua del recipiente y el PET se retira del fondo. El plástico así obtenido se vierte en 2 bandejas planas y se seca en una estufa a 55°C durante 10 horas. Se ha obtenido 1.75 kg de material. El material se caracteriza y se comprueba que las hojuelas que lo forman tienen un espesor en torno a las 350 micras. De este material se toma una muestra de unos 100 g y se mantiene a 150°C durante una hora observándose que no hay restos de PE calcinado en la muestra.

Ejemplo 2

55 Se parte de material multicapa PET/PE+XPE en forma de envases vacíos de piezas y sus recortes laterales en forma bala con un peso de 275 kg. El material esta compuesto por una base PET de 300 micras y una capa de de PE de se micras y una capa de XPE impresa y sellada a la anterior mediante calor. El fabricante de la lámina de PET/PE informa que la estructura es de 300 micras de PET, un primer de la marca MORCHEM (PL 272 A / CF 72) y una capa de PE de se micras. El espesor medido para la capa de XPE unida a la anterior es de 60 micras.

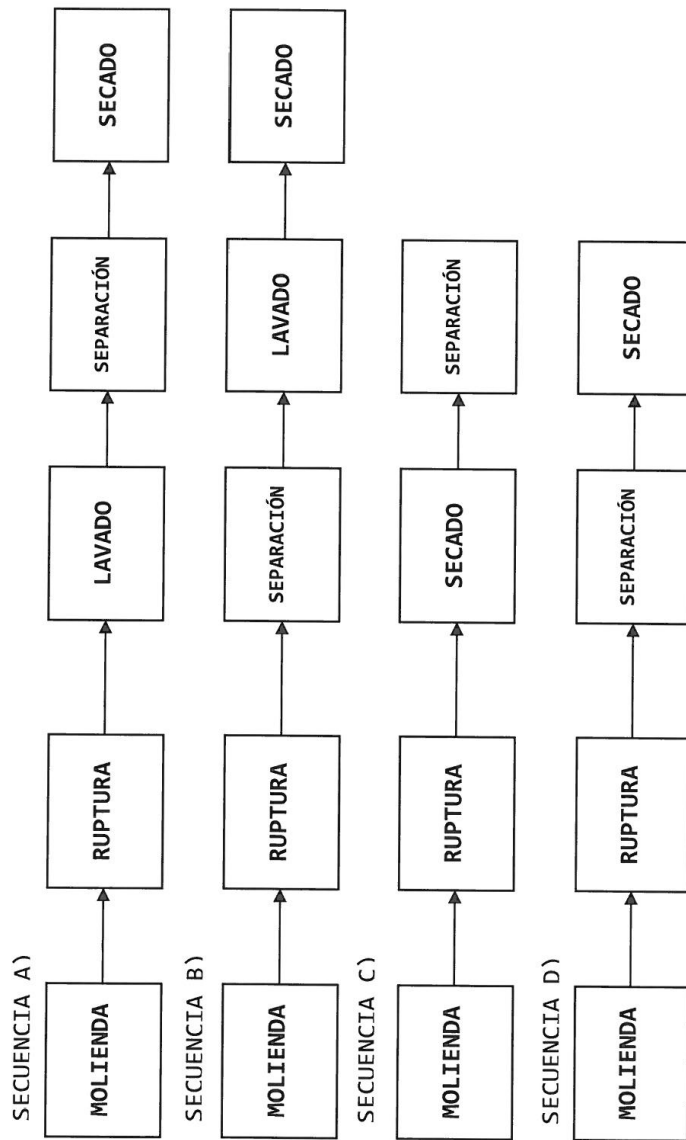
60 La bala es molida y ensacada. El tamaño de criba es 25 mm. De esta saca e toma 1 kg de material y se vierte en un recipiente que contiene 8 litros de lejía alcalina elaborada llevando a 8 litros de volumen total 4 litros de disolución comercial de NaOH al 50%.

ES 2 398 079 A1

- 5 El material inmerso en la lejía alcalina es mantenido en agitación durante 96 horas. Pasado ese tiempo e procede a eliminar los restos de de las capas de PE y de XPE que aparecen flotando en la lejía. Se hacen 10 ciclos de retirada con la siguiente secuencia, 10 minutos de agitación, 10 minutos de reposo, y retirada del material ligero de la superficie. El material que flota lo forman láminas de PE, láminas de XPE y láminas de PE+XPE. Ester material es desechado.
- Una vez separado el material, se retira la lejía y se procede a enjuagar el PET del fondo con agua clara.
- 10 El enjuague se hace añadiendo 10 litros de agua clara y agitando durante 10 minutos. La operación se repite dos veces.
- El material se retira del fondo del recipiente y e vierte en una bandeja plana. Esta bandeja con el material se introduce en un horno con control de temperatura y se mantiene a 55°C durante 10 horas.
- 15 Una vez seco el material se pesa y se comprueba que se han obtenido 570 g de RPET. De este material se toma una muestra de unos 50 g y se funde a 300° durante 10 minutos. El material es rápidamente enfriado mediante su inmersión en agua fría y se comprueba que no existen restos de PE infundidos en su interior.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de RPET (polietilen tereftalato recuperado) a partir de láminas complejas adhesivadas con poliuretanos usando como agente separador lejías alcalinas.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1 donde la lejía alcalina contiene NaOH y agua en concentraciones que varían entre el 1 y 54% de NaOH.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 donde la lejía alcalina contiene KOH y agua en concentraciones que varían entre el 1 y 54% de KOH.
4. Procedimiento según la reivindicación 1 donde la lejía alcalina contiene mezcla de NaOH y KOH en concentraciones que varían entre el 1 y el 54%.



DIBUJO 1



- ②① N.º solicitud: 201100972
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 30.08.2011
 ③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C08J11/06** (2006.01)
B29B17/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 1683829 A1 (KOREAN INST OF IND TECHNOLOGY) 26.07.2006, párrafo [0012], Ejemplo 1.	1-4
A	EP 1555209 A1 (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD - KUREHA CORP) 20.07.2005, párrafos [0019],[0020].	1-4
A	US 4728045 A (TOMASZEK THOMAS R) 01.03.1988, columna 4, líneas 39-53.	1-4
A	US 5252614 A (SISSON EDWIN A) 12.10.1993, Ejemplos.	1-4

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
28.01.2013

Examinador
M. C. Bautista Sanz

Página
1/4

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

C08J, B29B

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

INVENES, EPODOC, WPI, HCAPLUS. Bases de datos de texto completo TXT.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.01.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-4	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-4	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	EP 1683829 A1 (KOREAN INST OF IND TECHNOLOGY)	26.07.2006

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para la recuperación de poli(tereftalato de etileno) a partir de láminas complejas adhesivadas con poliuretanos utilizando lejías alcalinas como agente separador.

El documento D01 divulga un procedimiento para reciclar un residuo multilaminado constituido por capas de poli(tereftalato de etileno), polipropileno, polietileno y aluminio, mediante el uso de una solución alcalina (NaOH, KOH, etc.) que disuelve la capa de aluminio y produce la separación del resto de las capas. Esta separación se atribuye a la disolución del adhesivo que las une (párrafo [0012]). Una vez desunidas las capas, se separan por diferencia de densidades. En el ejemplo 1 se utiliza una disolución de hidróxido sódico al 10%. Posteriormente se filtra y el lavado con agua hace que las capas de polipropileno y polietileno vayan a la superficie y las láminas de poli(tereftalato de etileno) queden en el fondo.

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 1 a 4 carece de novedad según el artículo 6.1. de la ley 11/1986 de patentes.