



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 543 204

51 Int. Cl.:

C08J 3/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 30.03.2009 E 09728607 (4)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 03.06.2015 EP 2260071

(54) Título: Procedimiento de fabricación de un polímero termoplástico relleno

(30) Prioridad:

31.03.2008 AT 5022008

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 17.08.2015

(73) Titular/es:

EREMA ENGINEERING RECYCLING MASCHINEN UND ANLAGEN GESELLSCHAFT M.B.H. (100.0%) Freindorf Unterfeldstrasse 3 4052 Ansfelden, AT

(72) Inventor/es:

FEICHTINGER, KLAUS; WENDELIN, GERHARD y HACKL, MANFRED

(74) Agente/Representante:

SANZ-BERMELL MARTÍNEZ, Alejandro

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

DESCRIPCION

Procedimiento de fabricación de un polímero termoplástico relleno

5

Sector de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un material polímero termoplástico obtenido por policondensación, sensible a la degradación hidrolítica y, si procede, higroscópico, cargado con al menos un material de relleno, preferentemente carbonato de calcio CaCO3, en particular PET, generándose bajo condiciones de vacío, constante agitación o mezcla y una temperatura más elevada una mezcla de material polímero aún no fundido, si procede ablandado, y de material de relleno, empleándose para ello un material de relleno no presecado en el momento de adición, con una humedad residual (H2O) de más de 500 ppm, en particular de más de 1000 ppm, o bien un uso como el descrito en la reivindicación 13.

15

20

25

30

35

45

Antecedentes de la invención

Del estado de la técnica se conocen numerosos plásticos o polímeros cargados con un material de relleno, por ejemplo un polvo mineral inerte. Generalmente, la mezcla con material de relleno se efectúa para reducir los costes medios del producto o para conferirle al producto ciertas propiedades.

También se conocen numerosos procedimientos con los que se pueden mezclar materiales de relleno con un polímero. Esto permite añadir los materiales de relleno por ejemplo a una masa fundida de plástico. Además, existe la posibilidad de realizar una "mezcla fría", en la que el plástico y los materiales de relleno se mezclan entre sí a baja temperatura, y a continuación se calienta y funde la mezcla.

Asimismo existe la posibilidad de añadir los materiales de relleno a un material polímero precalentado y ablandado, produciéndose aquí la fusión de la mezcla en otro paso del proceso. Se conoce un procedimiento de este tipo por ejemplo de EP 1 401 623. En este caso, los materiales de relleno se mezclan con poliolefinas, como por ejemplo polietileno o polipropileno, llevando primero el material polímero a un estado reblandecido y añadiendo a continuación los materiales de relleno, carbonato de calcio en el presente caso. A continuación se funde o compacta la mezcla.

También se conoce del estado de la técnica la mezcla de materiales termoplásticos obtenidos por policondensación, los denominados policondensados, en particular el poliéster, especialmente el PET, y de materiales de relleno, por ejemplo carbonato de calcio. Este tipo de poliésteres cargados se emplean por ejemplo para botellas.

Sin embargo, en los policondensados, en particular en los poliésteres, hay que tener en cuenta en general las propiedades particulares de este tipo de plásticos, que hacen que el reciclaje o reprocesamiento de estos plásticos sea delicado y problemático.

Para mayor claridad, cabe indicar que por ejemplo el PET puede presentarse con dos estructuras distintas, en concreto en forma amorfa o en forma cristalina o semicristalina. El PET amorfo es generalmente transparente, el PET cristalino es opaco o blanco. Como en todos los termoplásticos que pueden presentarse en forma amorfa o cristalina, tampoco en el caso del PET se puede alcanzar un grado de cristalinidad del 100 %. Únicamente una parte de la estructura del PET es capaz de orientarse, es decir, de cristalizar. Las zonas cristalinas y amorfas se alternan, por lo que concretamente hay que hablar de una semicristalinidad. En el PET es posible alcanzar un grado de cristalinidad de aproximadamente el 50 %. Esto significa que, en este estado, la mitad de las cadenas moleculares se han orientado unas respecto a otras, es decir, se han colocado en paralelo unas junto a otras o se han enrollado en forma circular. Por lo tanto, forzosamente aumentarán en las zonas semicristalinas las interacciones, en particular las fuerzas de van der Waals, entre las cadenas moleculares. En consecuencia, las cadenas se atraen mutuamente y, con ello, los intersticios entre las cadenas moleculares se hacen más pequeños.

55

60

Pero hay ciertos factores que pueden destruir la estructura molecular del PET.

La degradación térmica de las cadenas moleculares produce un primer mecanismo de descomposición. Los enlaces entre las distintas moléculas se destruyen por un calentamiento demasiado elevado. Por este motivo, es necesario observar un determinado tiempo de permanencia y una temperatura de procesamiento apropiada para lograr un producto de alta calidad.

ES 2 543 204 T3

El segundo mecanismo de descomposición relevante es la degradación hidrolítica; es decir, el PET, al igual que otros policondensados, es sensible al agua o a la humedad:

El agua o la humedad proviene básicamente de dos fuentes. Por un lado, el PET posee una estructura higroscópica, es decir, el PET absorbe la humedad. Esta se deposita en los intersticios intermoleculares y permanece a modo de denominada humedad interior dentro del propio polímero o en su interior. La humedad interior del polímero original depende de las respectivas condiciones ambientales. El PET tiene una cierta humedad de equilibrio interna, que en los climas templados está en torno a 3000 ppm.

Además, existe humedad adicional en la superficie exterior del polímero o de los copos de polímero (humedad exterior), la cual también debe tenerse en cuenta en el procesamiento.

5

40

55

En caso de haber demasiada humedad en el procesamiento o durante el reciclaje o extrusión del PET – independientemente de dónde provenga -, las cadenas de polímero del PET se disocian hidrolíticamente y, por una reacción química, se vuelven a formar parcialmente los productos de partida, en concreto ácido tereftálico y etilenglicol. Esta degradación hidrolítica de la longitud de las cadenas de las moléculas produce una fuerte degradación de la viscosidad, así como un deterioro de las propiedades mecánicas del producto final o bien cambios desventajosos en las propiedades del plástico. El daño puede ser incluso tan elevado que el material ya no se puede emplear para la elaboración de botellas, films, etc.

- 20 El poliéster es especialmente sensible a la humedad sobre todo a temperaturas más elevadas; en especial las masas fundidas de polímero reaccionan con extrema rapidez al agua a unos 280° C, y el PET se descompone en cuestión de segundos. Sin embargo, para poder procesar nuevamente el PET durante el reciclaje, es imprescindible aportar energía al material en forma de calor, especialmente durante la extrusión final.
- Por lo tanto, para proteger el policondensado de la degradación hidrolítica y mantener las cadenas del polímero, se debe extraer a ser posible toda la humedad del material antes del reprocesamiento o antes de un aumento demasiado elevado de la temperatura y observar durante el procesamiento un ajuste apropiado de la temperatura y del tiempo de permanencia.
- 30 En consecuencia, si se quiere procesar o tratar PET húmedo, y se introduce este PET en un compresor de corte, es preciso intentar impedir un daño hidrolítico del poliéster mediante la aplicación de las medidas apropiadas. Para obtener un producto final de la calidad correspondiente, en el reciclaje o en el procesamiento de policondensados sensibles como los poliésteres es preciso reducir lo máximo posible la humedad interior, así como la humedad exterior que se adhiere a la superficie del plástico. Únicamente mediante el correspondiente secado, en particular por debajo de 100 ppm, se mantiene la degradación hidrolítica dentro de unos límites.
 - Para ello se dispone de distintas posibilidades técnicas procedimentales. Por ejemplo, se puede intentar eliminar la humedad exterior adherente del plástico con la aplicación de vacío o aumentando la temperatura.
 - Pero para ello deben tenerse en cuenta también otros problemas técnicos procedimentales. Por ejemplo, el PET amorfo, y también el semicristalino, tiende a pegarse al calentarlo, lo que en la práctica representa asimismo un gran problema. Este problema únicamente se puede solucionar mediante la agitación continua.
- Además, también hay que tener en cuenta que algunos tipos de plásticos son sensibles a los procesos de degradación oxidativa, con lo que también se acorta la longitud de las cadenas de las moléculas de plástico, lo que puede conllevar asimismo cambios desventajosos en las propiedades de los plásticos, como por ejemplo en el color, solidez, etc. Para evitar a su vez esta degradación oxidativa, existe la posibilidad de realizar el procesamiento de dicho tipo de plásticos sensibles evitando el aire, por ejemplo bajo una atmósfera de gas inerte.
 - Por lo tanto, es extremadamente problemático realizar un tratamiento eficiente y rentable de policondensados o bien poliésteres, debido, entre otros, a los numerosos procesos de degradación que hay que tener en cuenta, y se necesita la aplicación de un procedimiento especial. Todo esto hace que el reciclaje de policondensados, en particular de poliésteres y muy especialmente del PET, sea especialmente problemático y delicado, de modo que únicamente con el desarrollo de procedimientos especiales se ha hecho posible un reciclaje rentable de dicho tipo de plásticos.
- Por supuesto, esto es aplicable también a la fabricación de policondensados o poliésteres cargados con material de relleno. Sin embargo, en los policondensados con carga hay que tener en cuenta adicionalmente que no solo a través del polímero sino también de los propios materiales de relleno se introducen grandes cantidades de humedad adicional que afectan negativamente a la longitud de cadena. Por ejemplo, el

carbonato de calcio posee una superficie específica muy grande y retiene grandes cantidades de humedad, en concreto superiores a 1000 ppm a 20° y 60 % de humedad del aire.

- Con los procedimientos convencionales conocidos del estado de la técnica, aunque hasta ahora ha sido posible eliminar la humedad exterior e interior introducidas por el material polímero de una forma hasta cierto punto efectiva, si se introduce aún más humedad adicional en gran cantidad a través del material de relleno, esto conlleva dificultades, y el procedimiento deja rápidamente de ser rentable o disminuye la calidad de los productos obtenidos, es decir, de los polímeros con carga.
- Este problema se resuelve en la práctica presecando los materiales de relleno en un procedimiento aparte antes de ser añadidos. Sin embargo, el secado de un material de relleno en polvo es francamente difícil, complicado y caro. Debido a los problemas relativos a la degradación hidrolítica del polímero mencionados arriba, en la práctica es no obstante absolutamente necesario realizar un presecado de este tipo ya que, de lo contrario, el policondensado se degradaría demasiado y la calidad del producto final disminuiría. Además, con ello se precisa un paso adicional antepuesto del procedimiento, en concreto el presecado de los materiales de relleno, lo que prolonga el procedimiento completo.
 - Existe como alternativa la posibilidad de aplicar materiales de relleno recubiertos, es decir, materiales de relleno con revestimiento de la superficie, cuya superficie se ha reducido con ello correspondientemente. Estos materiales de relleno recubiertos retienen menos agua y aportan por tanto menos humedad al material plástico. Sin embargo, dichos materiales de relleno recubiertos son también bastante más caros o complicados de fabricar.
- De US 6.734.234 B1 se conoce un procedimiento para la fabricación de una mezcla polimérica de RPET, en el que los copos de RPET se llevan a un cierto tamaño de partícula y se mezclan con un aditivo especial.
 - En EP 1 612 234 A1 se describe un procedimiento para la producción de una mezcla plástica de un poliéster, una poliolefina y un compatibilizador mediante extrusión, en el que la mezcla se funde.
- 30 En FR 2 626 580 se describe asimismo la fabricación de un material polímero cargado con material de relleno.
 - En EP 1 273 412 A1 se describe un procedimiento en el que, en primer lugar, los polímeros se mezclan y se ablandan en un recipiente y, a continuación, se les añade un material de relleno.
 - En ninguna de estas publicaciones se hace referencia a la humedad residual de los materiales de relleno.

Resumen de la invención

35

40

50

55

60

- La presente invención tiene, por lo tanto, como cometido crear un procedimiento para la fabricación de un policondensado con carga, higroscópico y sensible a la degradación hidrolítica, en particular PET, que produzca productos finales de alta calidad y que al mismo tiempo sea de aplicación rápida y económicamente eficiente.
- Este cometido se resuelve con un procedimiento para la fabricación de un material polímero termoplástico obtenido por policondensación, sensible a la degradación hidrolítica y si procede higroscópico, cargado con al menos un material de relleno, preferentemente carbonato de calcio CaCO3, en particular PET, generándose bajo condiciones de vacío, constante agitación o mezcla y una temperatura más elevada una mezcla de material polímero aún no fundido, si procede ablandado, y de material de relleno, empleándose para ello un material de relleno no presecado en el momento de adición, con una humedad residual (H2O) de más de 500 ppm, en particular de más de 1000 ppm.
 - Sorprendentemente, se ha comprobado mediante ensayos que con el procedimiento conforme a la invención los policondensados higroscópicos así como los sensibles a la degradación hidrolítica, en particular el PET, se pueden mezclar o cargar también con materiales de relleno en bruto no presecados, incluso con una humedad residual de más de 500 ppm, sin que esto afecte negativamente a la longitud de cadena.
 - Como hemos visto, en el delicado procesamiento o tratamiento de policondensados, en particular en el caso del PET, deben tenerse en cuenta simultáneamente varias particularidades que convierten el tratamiento de policondensados en un proceso muy especial comparado con otras poliolefinas u otros plásticos. Para ello, la realización del procedimiento conforme a la invención, con el correspondiente tiempo de permanencia, debe configurarse de tal modo que el procedimiento se efectúe bajo vacío, temperatura aumentada y agitación constante.

Los parámetros exactos dependen del material polímero; sin embargo, la temperatura oscila entre unos 110° y 240° C, y la velocidad periférica de la herramienta de mezcla, en una gama de entre 2 y 35 m/s. Se aplica un vacío aprox. ≤ 150 mbar y el material y la sustancia de relleno permanecen en el reactor durante un tiempo medio de permanencia de entre 10 y 200 min antes de compactarse. Cabe indicar que estos datos son aproximados y únicamente orientativos.

Con ello se impiden tanto la degradación hidrolítica como la oxidativa del policondensado y se evita que el polímero se pegue entre sí. Lo fundamental es que el plástico aún no está fundido cuando se mezcla con el material de relleno, es decir: el material de relleno no se añade a la masa fundida. Al mismo tiempo se realiza una mezcla intensiva entre el material de relleno y el polímero o bien una prehomogeneización, con lo que se facilita la subsiguiente extrusión y se mejora la calidad del producto final.

Se ha comprobado mediante ensayos que, de este modo y mediante la realización del procedimiento conforme a la invención, se puede prescindir totalmente del presecado de los materiales de relleno, y que también se pueden emplear materiales de relleno en bruto no presecados y sin ningún tipo de pretratamiento térmico complicado y caro, lo que conlleva considerables ventajas económicas y también acelera la realización del procedimiento o bien acorta la duración total del procedimiento. El secado del polímero y del material de relleno se efectúa de forma ventajosa simultáneamente en un paso conjunto. Al menos se puede simplificar y acelerar con ello claramente la fase del procedimiento de generación de la mezcla final acabada de polímero y material de relleno o bien de un masterbatch (mezcla maestra).

Además, cuando se usa un material de relleno caro presecado, el tratamiento logístico es más complicado, ya que dicho tipo de materiales de relleno debe almacenarse en silos propios sometidos a aire seco.

Por otro lado, en la realización del procedimiento conforme a la invención no depende de la aplicación de caros materiales de relleno recubiertos o revestidos, sino que se pueden emplear materiales de relleno rápidos de conseguir y económicos, siempre y cuando se cumplan las condiciones del procedimiento.

20

35

40

El procedimiento conforme a la invención presenta, por lo tanto, varias ventajas relevantes en la práctica frente a los procedimientos conocidos.

Otros acondicionamientos ventajosos del procedimiento se desprenden de las características de las reivindicaciones dependientes:

Se puede emplear como material de relleno al menos un mineral inerte en polvo, por ejemplo caolines, silicatos, dióxido de titanio, preferentemente carbonato de calcio CaCO3, que aportan al producto final buenas propiedades técnicas.

Como material de relleno se puede aplicar también ventajosamente un material de relleno sin tratamiento de la superficie o sin recubrimiento, sin que esto provoque una degradación hidrolítica relevante, con lo que se produce la reducción de costes anteriormente descrita.

Ventajosamente, se emplea un material de relleno con un tamaño medio de grano o bien un valor D 50 inferior a 50 µm, en particular de entre 2 y 15 µm.

También se puede emplear ventajosamente un material de relleno con una superficie específica de entre 2 y 11 m2/g, en particular de entre 5 y 9 m2/g, sin que la cantidad superior de humedad inherente a esta superficie aumentada sea tampoco una desventaja para el procedimiento conforme a la invención.

Conforme a una realización ventajosa del procedimiento, el material polímero presenta en el momento de la adición de al menos una parte de la cantidad, en particular de la cantidad completa, del material de relleno un estado reblandecido o bien una temperatura de más de 30° C por debajo de su punto de ablandamiento de Vicat (10 N), pero aún por debajo, en unos 5° C, de su punto de fusión. Gracias a ello, el material de relleno se adhiere bien a la superficie de los copos de polímero y puede distribuirse bien y homogéneamente. El punto de ablandamiento de Vicat se determina conforme a ASTM DIN 1525; ISO 306, "A". La mayoría de fabricantes suele indicar los valores de los polímeros.

Para el procedimiento según la invención, resulta ventajoso un movimiento suave pero constante del material polímero, si procede cargado ya con el material de relleno. Con ello se evita la aglomeración o pegado del material en la gama crítica de temperatura, hasta que una cristalización suficiente de la superficie de las partículas evita de por sí que las partículas se peguen entre sí. Además, el movimiento permite una temperatura más elevada del proceso. En el recipiente de tratamiento o compresor de corte, con el movimiento suave y constante, además de evitarse el pegado, se consigue simultáneamente que la temperatura sea o se

mantenga suficientemente alta en el recipiente y que cada partícula se caliente o se mantenga a la temperatura correspondiente sin sufrir daños. Con ello, el material de relleno se mezcla íntimamente con el polímero y el polímero lo absorbe, en particular por la zona de sus bordes blandos. Al mismo tiempo, con el movimiento se favorece un desprendimiento de las moléculas migratorias de la superficie de las partículas. Para ello se utilizan preferentemente herramientas a distintos niveles del recipiente en los procesos continuos o bien herramientas de mezcla en procesos discontinuos. No es relevante el modo en que la temperatura se introduzca en el material: puede realizarse en un proceso antepuesto o en el recipiente de tratamiento, pero ventajosamente se produce mediante las propias herramientas giratorias.

- Se consigue un secado eficaz del material plástico con la ayuda de vacío. Además, gracias a la aplicación de vacío, un procedimiento realizado de este modo precisa una aplicación claramente inferior de energía que los sistemas comparables. Los materiales de relleno se liberan eficazmente de la humedad residual al mismo tiempo que el polímero. El vacío acoplado favorece también el proceso de difusión de las impurezas del material y se encarga también de la evacuación de éstas o de una descontaminación del polímero. Además, el vacío protege asimismo las partículas de polímero o copos de las influencias o daños oxidativos, lo que también permite alcanzar una viscosidad más elevada en comparación con otros sistemas. En principio, también se podría realizar una destoxificación con cualquier gas inerte, pero esto conlleva unos costes claramente más elevados.
- 20 El secado se favorece mediante un cierto tiempo mínimo de permanencia ventajoso del material a la temperatura ajustada y el vacío seleccionado.

Un tiempo de permanencia correspondiente garantiza que se efectúe una purificación mínima del material y va en función de diversos criterios, en concreto la velocidad de difusión de los productos de migración en el correspondiente polímero y la temperatura de ablandamiento o de fusión del polímero.

En principio, el procedimiento conforme a la invención puede realizarse en proceso discontinuo o continuo. Ventajosamente, únicamente hay que asegurarse de que se mantengan durante todo el tiempo los parámetros técnicos procedimentales, tales como la temperatura, tiempo de permanencia o vacío. Se ha revelado como especialmente conveniente que el proceso sea continuo, para garantizar un desarrollo uniforme de la producción.

30

35

45

50

55

60

Los materiales de relleno se emplean ventajosamente con un grado de humedad residual y en una cantidad tales que la humedad interna en todo el sistema o bien la humedad de la mezcla de material de relleno y polímero sea inferior a 100 ppm. Con tal humedad residual, la degradación se mantiene dentro de unos márgenes tolerables. Los materiales de relleno generalmente se añaden en una amplia gama de hasta aprox. el 80 % de peso, medido respecto al peso total de la mezcla.

Si la mezcla o el polímero se seca con una humedad residual claramente por debajo de 100 ppm en todo el sistema y el material se mantiene en el reactor durante el tiempo correspondiente, aprox. 1 hora, y a la temperatura correspondiente, aprox. < 200° C, se puede conseguir con ello incluso un aumento de la viscosidad. Descripción de otros detalles de la invención:

El procedimiento conforme a la invención puede realizarse con distintos dispositivos: los dispositivos descritos exacta y específicamente en los documentos EP 123 771, EP 390 873, AT 396 900, AT 407 235, AT 407 970, AT 411 682, AT 411 235, AT 413 965, AT 413 673 o AT 501 154 se recogen, con todas sus configuraciones ventajosas, en la presente declaración y forman parte integrante de dicha declaración. Este tipo de dispositivos también se utiliza en la práctica y se conocen, por ejemplo, como "Erema Kunststoff Recycling System PC" (sistema Erema de reciclaje de plástico PC) o como "ein- oder zweistufige Vacurema-Anlagen" (instalaciones Vacurema de una o dos fases).

Dependiendo de los puntos de dosificación del material de relleno al polímero, se pueden conseguir distintas calidades en cuanto a grado de mezcla, viscosidad y grado de carga. También puede ser útil emplear varios puntos de dosificación, por ejemplo para minimizar la carga de humedad para un paso del tratamiento. Para alcanzar grados muy elevados de carga, también puede ser conveniente dosificar el material de relleno simultáneamente por varios puntos de dosificación.

En los ensayos, se ha comprobado la efectividad de distintas variantes de cómo se puede llevar a cabo el procedimiento para cargar un policondensado termoplástico higroscópico y sensible a la degradación hidrolítica, en particular el PET:

La dosificación de material de relleno se puede realizar por la zona de alimentación de un extrusor. El vacío del reactor antepuesto al extrusor actúa hasta en el tornillo sinfín del extrusor. Allí, los copos de

plástico aún no están completamente fundidos. El material en polvo no presecado se distribuye y la mezcla se seca con ayuda del vacío y la temperatura. Aunque el tiempo de permanencia hasta que se funde la masa es relativamente corto, se compensa en parte con la temperatura más elevada. La humedad se puede minimizar y, con ello, también su influencia negativa sobre el policondensado. El policondensado se puede secar, cristalizar y, según las circunstancias, incluso aumentar su viscosidad mediante la selección apropiada de la temperatura y de los tiempos de permanencia, de forma correspondiente en los pasos antepuestos de tratamiento.

Este tipo de alimentación con material de relleno no presecado se puede emplear también en combinación con los procedimientos descritos más abajo, en particular para alcanzar grados de carga muy elevados.

5

25

30

35

40

45

Otro método ventajoso consiste en que la dosificación de los materiales de relleno se produzca en un reactor o compresor de corte. El procedimiento conforme a la invención para la adición de los materiales de relleno y para el pretratamiento, reacondicionamiento o reciclaje del policondensado en todas sus configuraciones ventajosas se realiza generalmente en un recipiente colector o reactor. El material plástico a tratar, que normalmente se presenta en forma de granulado al menos parcialmente cristalizado o no cristalizado o bien amorfo, como producto nuevo o como regenerado, se introduce en este recipiente colector o reactor y se trata bajo mezcla o movimiento y/o trituración continuos a temperatura más elevada. Para mezclar y calentar el material plástico, en el reactor hay al menos una herramienta de trituración o de mezcla, si procede en varios niveles superpuestos, que gira alrededor de un eje vertical, con cantos de trabajo que trituran y/o mezclan el material. Mediante estas herramientas de trituración o de mezcla, el material polímero se carga con energía mecánica, con lo que se produce un calentamiento y una mezcla y movimiento simultáneos del material polímero. El calentamiento se produce mediante la transformación de la energía mecánica aplicada o por fricción. Dicho tipo de reactores se emplea también en la práctica y se conoce, por ejemplo, como Erema Kunststoff Recycling System PC o como ein- oder zweistufige Vacurema-Anlagen.

El reacondicionamiento se efectúa a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión y preferentemente por encima de la temperatura de transición vítrea del material plástico, al tiempo que el material polímero se mueve y mezcla uniforme y constantemente. Con ello, el material plástico se cristaliza, seca y purifica en un solo paso.

La adición dosificada del material de relleno se efectúa en el tercio superior del reactor. Esto permite un tiempo de permanencia suficiente, que se puede aprovechar para el secado y mezcla del material de relleno con los copos. La dosificación se puede realizar tanto por encima como por debajo del nivel superior del material. Es preferible la dosificación por debajo del superior.

La ventaja reside aquí también en el fácil procesamiento de dos o más flujos de materiales que no es necesario pretratar. Ni el material de relleno ni el policondensado precisan el correspondiente pretratamiento o presecado. Ambos flujos de materiales se introducen de forma continua en el reactor y se secan o tratan en un proceso continuo y se conducen al extrusor acoplado a continuación.

Conforme a otro método más, el procedimiento según la invención puede realizarse ventajosamente también en dos fases en un dispositivo acondicionado correspondientemente para ello. Por ejemplo, se puede introducir como material a purificar una mezcla de gránulos o copos cristalizados y no cristalizados en el secador de cristalización de un reactor Vacurema de dos fases.

En esta aplicación del procedimiento se efectúa un tratamiento de dos fases del policondensado generado o alimentado, si bien en el transcurso del pretratamiento en el dispositivo de pretratamiento no se produce la plastificación del material, pero sí una cristalización y/o una cierta precompactación con secado simultáneo bajo vacío. La precompactación se lleva a cabo mediante la carga mecánica o introducción de energía en el material a la temperatura correspondiente. En particular se produce el aumento o regulación de la temperatura mediante la carga mecánica del material o mediante la transformación de la energía de rotación de al menos un elemento de mezcla y/o trituración en energía térmica, debido a las pérdidas de fricción producidas.

En el transcurso del tratamiento principal en el dispositivo de tratamiento principal, el material se sigue secando, descontaminando y, si es necesario, cristalizando a una temperatura en particular más elevada – la temperatura puede ser inferior o igual que en el dispositivo de pretratamiento - y se mantiene durante un cierto tiempo medio de permanencia bajo alto vacío. Nuevamente se produce una carga mecánica o compactación del material y la introducción de energía mediante al menos un elemento de mezcla o de trituración que, a causa de su rotación, aporta al material la energía térmica correspondiente y calienta este aún más. El tratamiento principal, que se efectúa bajo vacío, reduce la humedad residual a un cierto valor medio predeterminado y produce también que las sustancias nocivas volátiles se separen del material. La temperatura

en el tratamiento principal se mantiene por debajo de la temperatura de fusión del material. Sin embargo, debe aspirarse a que esta temperatura sea lo más elevada posible.

La dosificación del material de relleno se realiza en el interior del secador de cristalización. En principio, son posibles todas las posiciones de alimentación, por ejemplo desde arriba, por el centro o por abajo. Cuando se emplea carbonato de calcio sin tratamiento de la superficie, que por lo tanto presenta una superficie aumentada y en consecuencia tiene también la posibilidad de absorber más humedad, es conveniente realizar la dosificación en el tercio superior, a fin de mantener elevado el tiempo de permanencia y conseguir el correspondiente secado. En esta versión, el segundo recipiente reactor principal sirve como otra fase de secado y mezcla del material de relleno y del polímero.

En este procedimiento, tanto el secador de cristalización como el dispositivo de tratamiento principal funcionan de forma continua.

Otra variante más consiste en que dos secadores de cristalización paralelos antepuestos a un compresor de corte a modo de dispositivo de tratamiento principal funcionen en proceso discontinuo. En este caso se introduce una mezcla completa de polímero y material de relleno en un recipiente y se calienta, seca, cristaliza, mezcla, etc. bajo vacío. Tras un tiempo de funcionamiento discontinuo definido, el material tratado se transfiere al dispositivo de tratamiento principal. Pero también se puede transferir a un extrusor independiente bajo condiciones de aire seco. La ventaja de un proceso discontinuo es que las proporciones de mezcla o las condiciones de secado se pueden ajustar con mucha precisión. El tiempo de proceso se puede adaptar también en función de las temperaturas, humedad del aire de salida y/o tiempo de mezcla. Puesto que el llenado de los secadores de cristalización se realiza en atmósfera normal, la alimentación con material plástico y/o material de relleno no da problemas. Para la alimentación no se requiere una evacuación previa.

En todos estos procedimientos, el material plástico con carga se plastifica o funde a continuación y, si procede tras un filtrado, en particular bajo condiciones de vacío, se conduce, por ejemplo, a un extrusor o se convierte en granulado.

Además, conforme al procedimiento está previsto un uso especial de un material de relleno. Este uso se orienta, en sus acondicionamientos ventajosos, por los pasos del procedimiento de las reivindicaciones subordinadas del procedimiento.

La introducción de agentes dispersantes es otra posibilidad para alcanzar una proporción elevada de material de relleno. Éstos se pueden introducir con el material de relleno o bien por separado en el mismo paso del proceso o también en un paso del proceso antepuesto. Estos agentes dispersantes producen una humectación de la superficie del PET. A continuación, el polvo se adhiere a esta superficie. Huelga decir que este efecto mejora en la medida en que la superficie de los copos de PET gana en volumen. Puesto que se producen botellas de PET cada vez más finas a fin de ahorrar material, la efectividad de la homogeneización es adecuada para esta tendencia. Los agentes dispersantes pueden ser, por ejemplo, sustancias oleosas, cerosas y ligeramente pegajosas.

El procedimiento conforme a la invención se describe a continuación detalladamente sobre la base de ejemplos de ejecución ventajosos no excluyentes:

Eiemplo 1:

25

40

45

50

55

Se calienta tereftalato de polietileno (PET), en forma de copos de bidones triturados, en el compresor de corte a una temperatura de entre 110° y 240° C, preferentemente entre 130° y 210° C. Se añade dosificado un material de relleno no presecado, en concreto carbonato de calcio CaCO3, desde arriba, preferentemente por debajo del nivel de material. La velocidad periférica de la punta extrema de agitación de la herramienta de trituración o de mezcla oscila en una gama de entre 2 y 35 m/s, preferentemente entre 3 y 20 m/s. Se aplica un vacío ≤ 150 mbar, preferentemente ≤ 50 mbar, en particular ≤ 20 mbar, especialmente de entre 0,1 y 2 mbar. El material de PET y el material de relleno permanecen en el reactor durante un tiempo medio de permanencia de entre 10 y 200 min, en particular de entre 40 y 120 min, se extraen a continuación por la zona inferior y se conducen a un extrusor, en el que la mezcla se compacta y funde.

Ejemplo 2

Se introduce material molido de poliéster lavado de botellas de bebidas, transparente, sin impurezas, con una densidad aparente a granel de 325 kg/m3, una humedad media de 3500 ppm y una viscosidad intrínseca media de 0,74 dl/g, en un compresor de corte de la marca Vacurema® Basic 1108. La temperatura media de pretratamiento de la mezcla de material es de unos 200° C, con un vacío de unos 6 mbar. En el interior del recipiente rotan herramientas de mezcla o de agitación. Las herramientas de mezcla o de agitación actúan

ES 2 543 204 T3

sobre el material triturándolo y se encargan simultáneamente de que el material se caliente por fricción. Con ello, en el compresor de corte se forma un torbellino de mezcla, generándose un gradiente vertical. Los copos atraviesan el compresor de corte con un cierto tiempo de permanencia. El material es más grueso y está más frío en la parte superior y, en la parte inferior, el material es más blando y sus trozos más pequeños. Mediante el movimiento continuo se evita la aglomeración del material y los copos de polímeros se mantienen siempre en flujo libre.

Además, en el compresor de corte está dispuesto un dispositivo de dosificación de polvo. Con él se añade CaCO3 recubierto, con una densidad aparente a granel de 655 kg/m3 y una humedad media de 1280 ppm. Se produce una dosificación del 25 % de CaCO3 en polvo al material molido de PET, en particular en la zona inferior del recipiente, donde el material presenta ya un estado reblandecido. Como alternativa, la adición se puede efectuar también desde arriba. De este modo, el material de relleno se mezcla íntima y homogéneamente con el material reblandecido, y a continuación la mezcla se funde, si procede desgasifica, filtra y granula en el extrusor.

15

El extrusor está conectado al compresor de corte por su zona inferior. Las herramientas de mezcla transportan el material ablandado a la zona de entrada del extrusor, que funciona con una velocidad de giro del tornillo sinfín de 145 r.p.m., un caudal de 300 kg/h, una temperatura de fusión de 295° C y un filtrado de 50/250 mesh.

20 **Ejemplo 3**:

Este ejemplo de ejecución es similar al ejemplo 2 con ligeras variaciones, en concreto:

Se introduce material molido de poliéster lavado de botellas de bebidas, transparente, sin impurezas, con una densidad aparente a granel de 390 kg/m3, una humedad media de 6500 ppm y una viscosidad intrínseca media de 0,75 dl/g, en un compresor de corte de la marca Vacurema® Basic 1108. La temperatura media de pretratamiento de la mezcla de material es de unos 195° C, con un vacío de unos 7,1 a 12 mbar.

25

30

A continuación se añade CaCO3 sin recubrimiento, con una densidad aparente a granel de 820 kg/m3 y una humedad media de 3280 ppm. Se produce una dosificación del 22 % de CaCO3 en polvo al material molido de PFT

El extrusor funciona con una velocidad de giro del tornillo sinfín de 120 r.p.m., un caudal de 294 kg/h, una temperatura de fusión de 299° C y un filtrado de 50/250 mesh.

35

De este modo se obtienen productos finales de alta calidad exentos de burbujas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un material polímero termoplástico obtenido por policondensación, sensible a la degradación hidrolítica y si procede higroscópico, cargado con al menos un material de relleno, preferentemente carbonato de calcio CaCO3, en particular PET, generándose bajo condiciones de vacío, constante agitación o mezcla y una temperatura más elevada una mezcla de material polímero aún no fundido, si procede ablandado, y de material de relleno, empleándose para ello un material de relleno no presecado en el momento de adición con una humedad residual (H2O) de más de 500 ppm, en particular de más de 1000 ppm.

5

10

45

- 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que como material de relleno se emplea al menos un mineral inerte en polvo, por ejemplo caolines, silicatos, dióxido de titanio, preferentemente carbonato de calcio CaCO3.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que como material de relleno se emplea un material de relleno sin tratamiento de la superficie o sin recubrimiento.
- Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 1 a la 3, caracterizado por que se emplea como material de relleno un material de relleno con un tamaño medio de grano o bien un valor D 50 inferior a 50 μm, en particular de entre 2 y 15 μm, y/o con una superficie específica de entre 2 y 11 m2/g, en particular de entre 5 y 9 m2/g.
- 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 1 a la 4, caracterizado por que el material polímero presenta en el momento de la adición de al menos una parte de la cantidad, en particular de la cantidad completa, del material de relleno un estado reblandecido o bien una temperatura de más de 30° C por debajo de su punto de ablandamiento de Vicat (10 N), pero aún por debajo de su punto de fusión.
- Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 1 a la 5, caracterizado por que el material plástico 6. a tratar, o bien el material plástico si procede ya mezclado con el material de relleno, se calienta en al 30 menos un recipiente colector o reactor evacuable bajo constante mezcla o movimiento y/o trituración a una temperatura por debajo a la temperatura de fusión y, preferentemente, por encima de la temperatura de transición vítrea del material plástico, y simultáneamente con ello, especialmente en un solo paso, se cristaliza, seca y/o purifica, empleándose para la mezcla y/o calentamiento del material plástico, en particular a una temperatura de entre 70° y 240° C, preferentemente de entre 130° y 210° C, al menos una herramienta de trituración o de mezcla, si procede en varios niveles superpuestos, en particular que 35 gira alrededor de un eje vertical, con cantos de trabajo que trituran y/o mezclan el material, efectuándose el calentamiento en particular mediante la aplicación de energía mecánica, realizándose el procesamiento preferentemente bajo un vacío ≤ 150 mbar, preferentemente ≤ 50 mbar, en particular ≤ 20 mbar, especialmente de entre 0,1 y 2 mbar, y permaneciendo los materiales plásticos en el reactor en particular 40 durante un tiempo medio de permanencia de entre 10 y 200 min, en particular de entre 40 y 120 min.
 - 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 1 a la 6, caracterizado por que el procedimiento se realiza en una fase dentro de un único reactor o en la zona de entrada de un extrusor o bien por que el material plástico, si procede mezclado ya con el material de relleno, se calienta, seca, cristaliza y purifica en una sola operación, en particular en un único reactor, y/o por que el procedimiento se efectúa con o sin presecado y/o con o sin precristalización del material plástico.
- 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 1 a la 7, caracterizado por que el procedimiento se realiza en varias fases, en particular en dos fases, disponiéndose para ello dos o más recipientes colectores o reactores en serie y/o en paralelo, y pasando el material plástico, si procede mezclado ya con el material de relleno, por estos recipientes por orden consecutivo, aplicándose preferentemente las condiciones del procedimiento según las reivindicaciones anteriores en al menos un recipiente, en particular en el primer recipiente que recibe alimentación, o bien para el pretratamiento, llevándose el material plástico, preferentemente en un pretratamiento antepuesto, a un temperatura en particular cercana a la temperatura de proceso del tratamiento principal.
- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que el material plástico se somete en la primera fase a un pretratamiento, en particular bajo condiciones de vacío, mediante la aplicación de energía mecánica y con ello se calienta y, a una temperatura más elevada, se seca y, si procede, se cristaliza simultáneamente, y por que a continuación se realiza un tratamiento principal del material plástico en una segunda fase que precede a una eventual plastificación o fusión del material plástico, secándose y cristalizándose aún más bajo movimiento en dicho tratamiento principal el material plástico,

ES 2 543 204 T3

en particular bajo condiciones de vacío, nuevamente mediante la aplicación de energía mecánica. llevándose a cabo este tratamiento principal en particular a una temperatura más elevada en comparación con el pretratamiento, manteniéndose la temperatura del tratamiento principal en particular por debajo de la temperatura de plastificación o de fusión del material plástico.

5

- 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 1 a la 9, caracterizado por que el material plástico se somete al pretratamiento en flujo continuo y/o por que el procedimiento se realiza de forma continua o discontinua o bien en proceso "batch".
- 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 1 a la 10, caracterizado por que los materiales de 10 relleno se emplean con un grado de humedad residual y en una cantidad tales que la humedad en todo el sistema o bien la humedad de la mezcla es inferior a 100 ppm.
- 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 1 a la 11, caracterizado por que la mezcla, una vez 15 realizado el tratamiento, se somete finalmente, si procede, a una fase de compactación, en particular a una fusión o a una extrusión.
- 13. Uso de al menos un material de relleno no presecado en el momento de adición, preferentemente carbonato de calcio CaCO3, con una humedad residual de más de 500 ppm, para la fabricación de un 20 material polímero termoplástico obtenido por policondensación, sensible a la degradación hidrolítica y si procede higroscópico, en particular PET, cargado con este material de relleno, conforme al procedimiento según una de las reivindicaciones de la 1 a la 12, generándose bajo condiciones de vacío, constante agitación o mezcla y una temperatura más elevada, en particular en un compresor de corte calefactable y evacuable con herramientas de mezcla o de trituración, una mezcla de material polímero aún no fundido, 25 si procede ablandado, y de material de relleno, sometiéndose la mezcla finalmente, si procede, a una fase de compactación.