

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 870**

51 Int. Cl.:

B02C 19/18 (2006.01)

B29B 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2010** **E 10812978 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015** **EP 2516064**

54 Título: **Procedimiento para desmenuzar sólidos elastoméricos y termoplásticos para el reciclaje**

30 Prioridad:

23.12.2009 DE 102009060560

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.10.2015

73 Titular/es:

**HLW, HOCH LEISTUNGS WERKSTOFFE GMBH
(100.0%)
Lange-Hop-Strasse 156/158
30539 Hannover, DE**

72 Inventor/es:

**BECKMANN, JÖRG y
SCHUSTER, ROBERT HANS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 547 870 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 desmenuzar sólidos elastoméricos y termoplásticos para el reciclaje

La invención se refiere a un procedimiento para desmenuzar sólidos elastoméricos, especialmente cauchoelásticos, y termoplásticos en forma de género suelto, también combinados con otros materiales, que han de ser aportados al reciclaje de materiales. Bajo la expresión colectiva "género suelto" se entenderán en lo sucesivo tanto fragmentos groseramente troceados o molidos de sólidos o de materiales compuestos como también componentes enteros más pequeños. Asimismo, diversos tipos de géneros sueltos se pueden presentar como material de partida mezclado.

Todavía muchos materiales usados o de desecho no se reciclan. La incineración y el vertido inclasificado de artículos usados entrañan grandes problemas técnicos medioambientales. Además, se deberían recuperar y reintroducir en el ciclo de materiales valiosas materias primas, en particular basadas en el petróleo. Esto también se aplica a los componentes elastoméricos y termoplásticos usados, tales como neumáticos, juntas, perfiles, soportes de motor, mangueras y membranas, que actualmente se generan en grandes cantidades y que son retirados del ciclo de aprovechamiento. Sin embargo, debido a su reticulación irreversible, los componentes elastoméricos usados (desechos de goma) se reintroducen en el ciclo de materiales sólo en una medida muy limitada y con resultados insatisfactorios en cuanto a prestaciones. El tratamiento de los desechos de goma con los procedimientos de molienda conocidos proporciona sólo partículas groseramente molidas, que son poco o nada adecuadas para el uso como material de carga en exigentes y competitivos componentes elastoméricos, elastómeros termoplásticos o en termoplásticos.

Un procedimiento con el que se pueden obtener fragmentos relativamente finos es la fragmentación por ondas de choque. A partir del documento DE 195 34 232 C2 es conocido un aparato básico para un concepto desarrollado por Forschungszentrum Karlsruhe para la fragmentación de sólidos esencialmente no metálicos tales como sólidos minerales, por ejemplo. Las ondas de choque son provocadas mediante la rápida descarga de un acumulador de energía eléctrica. El material a desmenuzar se encuentra en este caso en un fluido de proceso no conductor o sólo débilmente conductor.

El documento US 5 758 831 A describe un desarrollo adicional de un procedimiento de este tipo para partículas que, debido a su elasticidad, soportarían demasiado bien las ondas de choque. Según el documento DE 195 34 232 C2, el recipiente de reacción en el que se lleva a cabo el procedimiento con ondas de choque está constituido por un material sintético resistente al impacto, que puede absorber los choques durante las descargas. De ello se deduce que, por ejemplo, materiales sintéticos resistentes al impacto, pero también materiales elásticos tales como la goma no pueden ser fragmentados mediante el procedimiento, o lo son sólo con resultados muy insatisfactorios. Para estos materiales resistentes tales como plástico, polímeros, resinas, goma, astillas de madera y otros se prevé, conforme a las enseñanzas del documento US 5 758 831, tratarlos a bajas temperaturas, que fragilizan estos materiales. Como fluido de proceso a baja temperatura está previsto principalmente el nitrógeno líquido. La fragilización en frío hace duros y frágiles a los materiales en sí elásticos y blandos, de modo que puedan ser fragmentados.

La misión de la invención consiste, pues, en poder trocear materiales elastoméricos y termoplásticos, entre los elastoméricos en particular materiales cauchoelásticos, sobre todo desechos de goma, también combinados con otras materias, con un procedimiento energéticamente eficiente, de manera particularmente fina y con distribución definida de tamaños de partícula. Se pretende un tamaño de partícula de 100 nm a 30 µm. Al mismo tiempo, se ha de prestar atención a una buena reciclabilidad de las partículas obtenidas.

La invención se basa en la idea de acondicionar previamente la estructura del material de modo que se haga posible un troceado más eficaz, más uniforme y más fino. Las materias contaminantes existentes en los materiales de desecho deben ser eliminadas en el transcurso del procedimiento.

La misión se logra con un procedimiento para desmenuzar sólidos elastoméricos y termoplásticos en forma de género suelto, también combinados con otros materiales, en donde se somete el género suelto a una extracción con dióxido de carbono supercrítico, y a continuación se somete el género suelto así tratado a un tratamiento con ondas de choque mediante ondas de choque provocadas por alta tensión en medio dieléctrico fluido, siendo el medio (el fluido de proceso) un líquido orgánico eléctricamente no conductor o sólo débilmente conductor con valor F_p inferior a -20°C o agua o dióxido de carbono supercrítico.

El procedimiento se puede llevar a cabo de manera discontinua, es decir, en trabajo por lotes, de manera continua o de manera semicontinua.

En el caso del funcionamiento discontinuo, primeramente se realiza una extracción de una cierta cantidad del material de partida en un extractor con dióxido de carbono líquido bajo presión, es decir, con dióxido de carbono supercrítico, y a continuación se transfiere el material a un reactor para el tratamiento con ondas de choque. Después del tratamiento con ondas de choque se extrae el producto del procedimiento, en concreto el sólido en polvo desmenuzado, y se elabora ulteriormente separado del fluido de proceso o bien en el seno del mismo, se almacena o se transporta para su uso o aprovechamiento ulterior.

- En el caso del curso continuo del proceso, se aporta de manera continua material de partida a un extractor configurado para ello, por ejemplo un extractor en contracorriente, se retira de manera continua y se hace pasar a través del espacio de reacción de una instalación de ondas de choque como, por ejemplo, la ya presentada en el documento US 5 758 831. Ambos modos de procedimiento pueden acoplarse, por ejemplo tratando de manera sucesiva y por separado grandes lotes de materiales de partida uniformes en una instalación diseñada para el funcionamiento continuo.
- Entre otros, pero no exclusivamente, se conocen dispositivos para el tratamiento de materiales con ondas de choque disparadas eléctricamente o, en otras palabras, procedimientos para la fragmentación electrohidráulica, a partir de los citados documentos DE 195 34 232 C2 y US 5 758 831. Tales dispositivos pueden ser utilizados para el procedimiento según la invención.
- Como tal, la extracción de materias con dióxido de carbono supercrítico pertenece al estado de la técnica. Para la invención se pueden utilizar dispositivos conocidos para ello por un experto en la técnica, y por lo tanto no necesitan ser explicados con más detalle.
- Mediante la extracción con dióxido de carbono (CO₂) supercrítico, el material a tratar y a desmenuzar se acondiciona y purifica para el subsiguiente procedimiento con ondas de choque. Se disuelven, es decir, se extraen aditivos presentes en el material, no incorporados químicamente de manera firme. Entre ellos se cuentan numerosos plastificantes, agentes fotoprotectores, estabilizantes, colorantes, agentes lubricantes, agentes desmoldeantes y otros muchos. Con frecuencia, los componentes sólidos están cargados por su uso con materiales extraños, que en cualquier caso deben ser eliminados del material de base con vistas al reciclaje. Estos materiales, al no estar firmemente incorporados, son eliminados desde el principio en la etapa de extracción según la invención. Por tanto, el procedimiento mejora considerablemente las posibilidades de reciclaje del sólido en polvo obtenido.
- Debido a la extracción previamente realizada, el subsiguiente tratamiento con ondas de choque puede llevarse a cabo de manera energéticamente eficiente. Las bajas temperaturas de fragilización ya no son forzosamente necesarias, y se puede trabajar a temperaturas menos bajas, incluso hasta a la temperatura ambiente. La temperatura a elegir depende del objeto del tratamiento y del medio fluido empleado (el dieléctrico y medio de transmisión de ondas de choque, es decir, el líquido de proceso).
- Como medio dieléctrico fluido se utiliza agua, un líquido orgánico o dióxido de carbono supercrítico. El líquido orgánico puede ser, preferiblemente, un hidrocarburo, una cetona como por ejemplo acetona, o un alcohol, preferiblemente metanol, etanol, propanol, isopropanol o alcoholes superiores. El alcohol también puede ser un poliol, especialmente un glicol como etilenglicol o propilenglicol, en general un diol o un triol, en el caso de estos últimos preferiblemente glicerol. Entran además en consideración hidrocarburos, por ejemplo hexano, heptano, ciclohexano, xileno, benceno, tolueno, disolventes etéricos como por ejemplo dioxano, éter diisopropílico, tetrahidrofurano, o hidrocarburos clorados, especialmente cloroformo, diclorometano, tetracloruro de carbono o dicloroetileno. El medio dieléctrico puede ser una mezcla líquida.
- Podría ser similar una extracción con agentes distintos del CO₂, preferiblemente agentes de extracción orgánicos, antes del tratamiento con ondas de choque, porque entonces se podrían elegir agente de extracción y medio dieléctrico iguales, lo que acarrearía diversas ventajas. Sin embargo, realmente el uso de un agente de extracción semejante sería perjudicial, porque ablandaría el polímero o elastómero antes del tratamiento con ondas de choque. Se necesitaría entonces utilizar temperaturas aún más bajas que en el estado de la técnica.
- Precisamente la combinación conforme a la invención de una extracción realizada previamente con CO₂ supercrítico y un tratamiento con ondas de choque en CO₂, agua o líquido orgánico proporciona las ventajas de la invención. Preferiblemente, el tratamiento con ondas de choque dentro del procedimiento según la invención se lleva a cabo a una temperatura entre -80°C y +50°C.
- Según un posible ejemplo de realización, tanto la extracción como el tratamiento con ondas de choque se llevan a cabo con dióxido de carbono supercrítico. Esto hace posible combinar las corrientes de agente de extracción y medio fluido de ondas de choque. Se evitan el uso (y la eliminación parcial como residuo) de líquidos orgánicos.
- También resulta particularmente preferible que el medio de extracción y/o el medio dieléctrico se purifiquen y se reciclen. Los procesos de purificación pueden acoplarse en la tecnología de proceso.
- En un aspecto de la invención está previsto que la extracción y el tratamiento con ondas de choque se sucedan entre sí inmediatamente. No se requieren pasos intermedios. En caso de que ambos se lleven a cabo con dióxido de carbono supercrítico, los parámetros de proceso (presión, temperatura) para el agente de extracción y el medio de ondas de choque se pueden ajustar de manera idéntica, por lo que se simplifican la transferencia de las materias a tratar y el acoplamiento de los ciclos de proceso entre extracción y tratamiento con ondas de choque.
- Según otro aspecto de la invención, entre extracción y tratamiento con ondas de choque se efectúa una despresurización espontánea del dióxido de carbono.

El género suelto debe ser desmenuzado mecánicamente de modo grosero antes de la extracción, si fuera necesario. El género suelto ya proporcionado en trozos pequeños no tiene por qué tratarse adicionalmente. Sin embargo, no se descartan en principio pasos de pretratamiento, tales como por ejemplo una limpieza previa o desempolvado del material.

- 5 Según otro aspecto particular de la invención, se somete el producto del tratamiento con ondas de choque a un tratamiento posterior. El tratamiento posterior puede ser, por ejemplo, un acondicionamiento superficial, por ejemplo un tratamiento con plasma. El tratamiento posterior también puede consistir en un cernido o clasificación de las partículas. Puede tratarse de un tratamiento posterior químico o físico.

- 10 El tratamiento posterior depende del aprovechamiento ulterior previsto del sólido en polvo. En el marco de esta invención se prefiere particularmente un tratamiento posterior con una funcionalización química de los polímeros del sólido en polvo. Según un aspecto particularmente preferido, se prevé una funcionalización superficial de las partículas, como es básicamente conocida por un experto en la técnica. En realizaciones particularmente preferidas, la funcionalización se realiza con grupos OH (grupos hidroxilo), grupos amino, grupos amido, grupos halógeno, grupos oxoácido, en particular -COOH o grupos haluro de ácido. También pueden llevarse a cabo funcionalizaciones mixtas con grupos químicamente diversos.

- 15 Los procedimientos para la funcionalización química son familiares para los expertos en la técnica del campo en cuestión, y por lo tanto no necesitan ser expuestos aquí con más detalle. La halogenación superficial de polímeros, por ejemplo, es posible por vía radicalica utilizando halógeno elemental. Se prefiere particularmente la bromación con Br₂. Después se puede derivatizar o injertar el polímero bromado. De este modo, el bromo unido a la superficie puede ser fácilmente sustituido con reactivos nucleófilos. La halogenación de polímeros sigue, por ejemplo, la fórmula general



con Hal = Cl, Br

- 25 La reacción se lleva a cabo por vía radicalica (escisión de halógeno en radicales) y se puede iniciar fotoquímicamente o plasmaquímicamente, entre otras maneras. Como fuentes de radical halógeno también se pueden utilizar bromoformo, bromuro de terc.-butilo, bromuro de alilo o los compuestos clorados correspondientes.

También el tratamiento con amoníaco o alilamina se brinda a la introducción directa de grupos amino en la superficie del polímero. De nuevo, esto puede llevarse a cabo en un plasma.

- 30 Para el injerto de polímeros halogenados superficialmente se pueden emplear, por ejemplo, alcoholes, aminas, tioles, etc., por ejemplo HO-R-OH, H₂N-R-NH₂, HS-R-SH, con R = alquileo ((CH₂)_n), fenilo y fenileno ((C₆H₄)_n), o éteres y poliéteres ((CH₂)_m(O)_n), con m = de 2 a 4 y n = de 1 a 10. Esta selección es ilustrativa. Están disponibles para el experto en la técnica otros numerosos procedimientos para la funcionalización y derivatización o injerto superficiales.

- 35 El procedimiento según la invención proporciona productos en forma de partículas que tienen una distribución de tamaños relativamente uniforme. Mediante el ajuste de los parámetros, entre otros la energía aportada, la duración del tratamiento, el grado de desmenuzamiento previo, se puede influir en los tamaños de grano y grados de distribución resultantes. En general, se pueden reproducir satisfactoriamente tamaños de partícula menores de 30 μm, y con preferencia se persiguen y se obtienen, para determinados casos de aplicación, tamaños de partícula de hasta sólo 100 nm.

- 40 En lo que sigue se explica con más detalle la invención por medio de un diagrama de flujo mostrado en la Figura.

- El procedimiento se inicia en este ejemplo con un desmenuzamiento previo mecánico 1 del género suelto elastomérico, en especial cauchoelástico, o termoplástico. Con el desmenuzamiento previo se pretende en general, llevar el tamaño de partícula por debajo de un máximo de 5 cm de diámetro, preferiblemente por debajo de 1 cm de diámetro (o dimensión más larga de la partícula). Puede consistir en un tronzamiento o cizallamiento, un quebrantamiento (especialmente cuando se trata de materiales mixtos que no contienen sólo elastómeros) o una molienda en un molino. Preferiblemente, se pueden tronzar en este caso, por ejemplo, mangueras industriales o neumáticos usados (cubiertas, neumáticos desprovistos de cámara). El desmenuzamiento previo depende en gran medida, evidentemente, de la naturaleza de los componentes a reciclar. El material tronzado o molido se traslada después a una etapa 2 de extracción. Aquí se realiza la extracción según la invención con dióxido de carbono supercrítico en un extractor adecuado para ello. Se puede ajustar la temperatura. Después de la extracción tiene lugar una despresurización en el punto 3. La sobrepresión de la etapa de extracción se reduce o disminuye aquí hasta la presión atmosférica. En esta fase del procedimiento, el material de partida todavía posee su tamaño de partícula inicial, aunque ya purificado y acondicionado mediante el paso de extracción. Se han eliminado aditivos tales como plastificantes, estabilizantes, aceites y similares. A continuación se somete el material así tratado al desmenuzamiento 4 por ondas de choque. El tratamiento con ondas de choque se realiza en un medio fluido, preferiblemente en un alcohol. Preferiblemente se hace circular el fluido y se purifica de nuevo antes de retornarlo a la etapa de ondas de choque. Mediante el tratamiento con ondas de choque se origina un polvo de partículas finas

5 del material tratado. El tamaño de partícula depende de varios parámetros, entre otros del tipo de material elastomérico utilizado, de la energía aplicada y de la duración del tratamiento, pero puede ajustarse satisfactoriamente al intervalo deseado por debajo de 30 μm . Tras el desmenuzamiento 4 por ondas de choque se puede retirar un primer producto A. De manera adicional o alternativa, se lleva a cabo una funcionalización 5 de la partícula. El experto en la técnica conoce procedimientos adecuados para la funcionalización superficial de las partículas obtenidas, y éstos no necesitan ser expuestos aquí con más detalle. Se obtienen productos revalorizados A.

10 El CO_2 supercrítico que sale de la etapa 2 de extracción lleva consigo las materias extraídas del material de partida. En la etapa 6 de proceso se descargan éstas en un recipiente o reactor al producirse la despresurización del CO_2 supercrítico. El extracto de CO_2 está libre de residuos en cuanto a agente de extracción y se puede utilizar directamente o bien separarlo aún más. Se obtienen diversos productos posibles B.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para desmenuzar sólidos elastoméricos y termoplásticos en forma de género suelto, también combinados con otros materiales, caracterizado porque se somete el género suelto a una extracción con dióxido de carbono supercrítico, y porque a continuación se somete el género suelto así tratado a un tratamiento con ondas de choque mediante ondas de choque provocadas por alta tensión en medio dieléctrico fluido, siendo el medio agua, un líquido orgánico con valor Fp. inferior a -20°C o dióxido de carbono supercrítico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el procedimiento con ondas de choque se lleva a cabo a una temperatura entre -80°C y +50°C.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque las materias extraídas se recuperan del medio de extracción y porque todo el extracto, al menos una fracción del extracto o al menos una materia pura obtenida del extracto forma un producto del procedimiento.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se purifican y se retornan el medio de extracción y/o el medio dieléctrico.
- 15 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque extracción y tratamiento con ondas de choque se suceden entre sí inmediatamente.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque entre extracción y tratamiento con ondas de choque tiene lugar una despresurización espontánea.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque antes de la extracción se desmenuza mecánicamente de modo grosero el género suelto.
- 20 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se somete el producto del tratamiento con ondas de choque a un tratamiento posterior.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el tratamiento posterior comprende una funcionalización química de los polímeros del sólido procedente del material de partida.

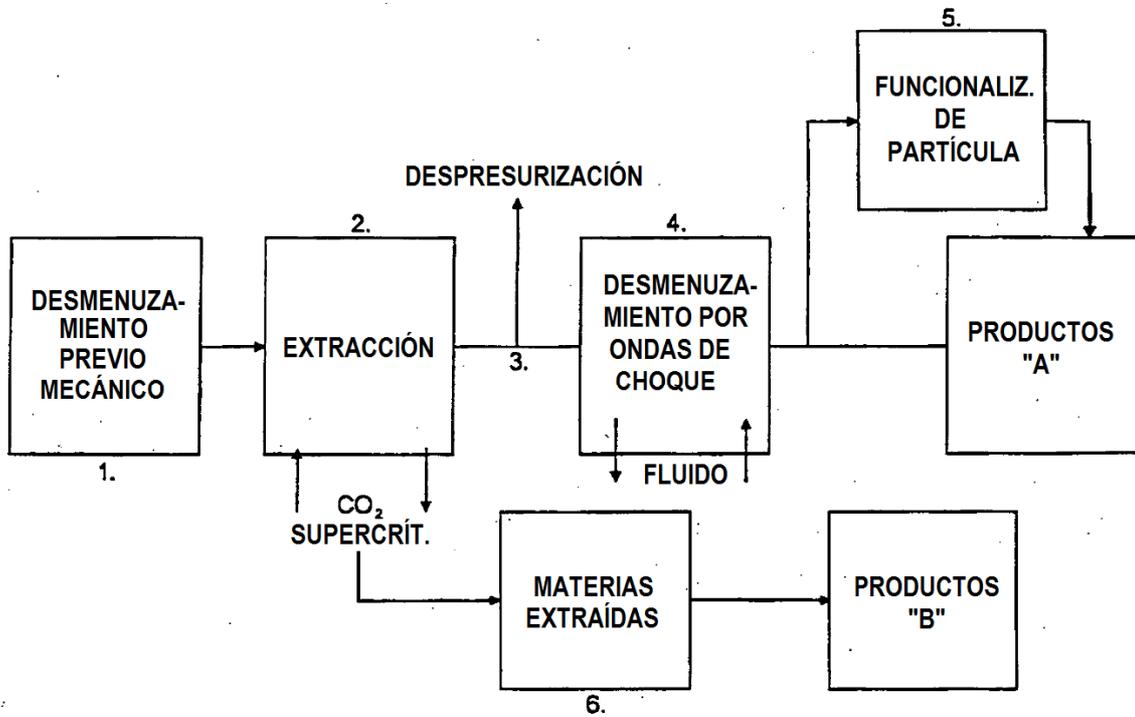


Fig. 1