

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 311**

21 Número de solicitud: 201531174

51 Int. Cl.:

B09B 3/00 (2006.01)

B03B 5/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

06.08.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

06.03.2017

Fecha de concesión:

11.12.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

18.12.2017

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2016/070570

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD DE ALICANTE (100.0%)

Carretera San Vicente del Raspeig, s/n

03690 San Vicente del Raspeig (Alicante) ES

72 Inventor/es:

BUENO LÓPEZ, Agustín;

LOZANO CASTELLÓ, Dolores y

PERUCHO SÁNCHEZ, Francisco

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE RECUPERACIÓN DE FIBRAS INORGÁNICAS A TEMPERATURA
AMBIENTE EN MATERIALES COMPUESTOS FIBRA-RESINA**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un procedimiento por el cual se recuperan fibras inorgánicas (vidrio, carbono, aramida, etc...) en materiales compuestos de fibra-resina, con la ventaja significativa de trabajar a temperatura ambiente. El procedimiento comprende las etapas de tratamiento con disolvente y separación de la fibra de los restos de resina degradada.

ES 2 604 311 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO DE RECUPERACIÓN DE FIBRAS INORGÁNICAS A TEMPERATURA AMBIENTE EN MATERIALES COMPUESTOS FIBRA-RESINA

5

Procedimiento de recuperación de fibras inorgánicas a temperatura ambiente en materiales compuestos fibra-resina.

10 **CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a un procedimiento por el cual se recuperan fibras inorgánicas (vidrio, carbono, aramida, etc.) en materiales compuestos fibra-resina.

15 **ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR**

Los cruceros de cabina, yates y diversas embarcaciones están constituidos por materiales compuestos fibra-resina para el casco y la superestructura. Estos materiales compuestos se fabrican principalmente con poliéster y fibra de vidrio, una combinación que los hace ligeros y fuertes al mismo tiempo. También se están utilizando materiales compuestos fibra de vidrio-resina para fabricar las aspas de los aerogeneradores que transforman energía eólica en electricidad. Aunque la fibra de vidrio es la fibra inorgánica más utilizada por razones económicas, también se utilizan en ocasiones otro tipo de fibras como las de aramida o carbono, ya sea solas o como refuerzo de las de vidrio.

25 Las industrias aeronáutica y automovilística también emplean materiales compuestos fibra-resina. Así, por ejemplo, la estructura del Airbus A380 está formada en un 40% de fibra de carbono y BMW comercializó en 2013 el primer coche fabricado en serie con fibra de carbono.

30 Otras de las innumerables aplicaciones de los materiales compuestos fibra-resina que se podrían mencionar son la fabricación de material deportivo, depósitos, escaleras marinas, barandillas, piezas estructurales, aislamientos, etc. En la mayoría de las aplicaciones se aprovecha que los materiales compuestos fibra-resina son ligeros, tienen buenas propiedades mecánicas, son resistentes a la corrosión y necesitan poco mantenimiento. En
35 el caso de las fibras de vidrio, además, son baratas.

Actualmente en Europa se envían a vertedero más de 120.000 toneladas anuales de materiales compuestos fibra de vidrio-resina, y gran parte de esta cantidad procede de su uso como material de construcción para embarcaciones. En el caso de las fibras de carbono, por ejemplo, la demanda mundial en 2008 ascendió a unas 35.000 toneladas, con un incremento anual del 7-8%. Esto genera un gran problema, ya que se deben habilitar lugares de colocación final de estos residuos, una vez que su vida útil ha acabado. El almacenamiento de estos residuos son un problema para el medioambiente, e incluso llegan a ser dañinos para la salud, lo que principalmente se debe a la degradación de la resina polimérica.

Una alternativa a la acumulación de los residuos en vertedero es su reciclado para eliminar la resina y recuperar las fibras inorgánicas (vidrio, carbono, aramida, etc.). Las fibras inorgánicas se podrían reutilizar, lo que ahorraría una gran cantidad de energía necesaria para su fabricación y le daría un valor añadido al proceso de reciclado.

Hasta el momento se han desarrollado diversos métodos para reciclar los materiales compuestos fibra-resina. La publicación "*Recycling of Reinforced Plastics*" (*Appl Compos Mater* (2014) 21:263–284) recoge los métodos disponibles para reciclar materiales compuestos fibra de vidrio-resina, y la publicación "*Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook*" (*Waste Management* 31 (2011) 378–392) los disponibles para materiales fibra de carbono-resina. A continuación se resumen dichos métodos.

Existen métodos basados en tratamientos mecánicos del residuo, como por ejemplo, triturar el material compuesto. Este método es aplicable a todos los materiales compuestos, independientemente de la naturaleza de la fibra y de la resina. A día de hoy esta es la única opción con aplicación comercial. La gran limitación de este procedimiento es que las fibras pierden sus propiedades mecánicas al ser trituradas. Esto limita su reutilización a aplicaciones de bajo valor añadido en las que no son necesarias dichas propiedades mecánicas, pero se descartan la gran mayoría de las aplicaciones originales de las fibras. Las patentes US20080217811 y WO2013076601 son ejemplos de este tipo de tratamiento en el que el material compuesto triturado se mezcla con nueva resina y se utiliza para hacer paneles de aislamiento.

La multinacional Befesa ha desarrollado un método de reciclaje que consiste en incorporar los residuos de material compuesto fibra de vidrio-resina a nueva matriz polimérica

uniéndolos químicamente. Así el producto final que se obtiene, que es mezcla de fibra de vidrio y plástico ya reciclado, se puede reutilizar en aplicaciones que no requieran unas propiedades mecánicas muy exigentes.

- 5 También hay métodos de reciclado basados en la pirolisis del material compuesto fibra-resina, donde la resina se elimina mediante un tratamiento térmico en una atmósfera no oxidante a elevada temperatura (450-650 °C). En la patente WO2005040057 se muestra un proceso de este tipo, donde se hace alusión a que la matriz polimérica en la que se encuentra la fibra se elimina por pirolisis, gasificación, incineración o combustión de la matriz
10 de resina. El gran inconveniente de estos procedimientos es que son contaminantes y que degradan parcialmente las fibras, lo que limita o imposibilita la reutilización de las mismas.

- Los métodos basados en hidrólisis consisten en tratar el material compuesto fibra-resina con agua utilizando un catalizador ácido o básico. Estos métodos presentan el problema añadido
15 de que hay que separar la fibra tras el tratamiento y de que las fibras también se degradan, por lo que tampoco permiten su reutilización en aplicaciones que requieran buenas propiedades mecánicas.

- Otra opción son los métodos basados simplemente en recuperación de energía, que
20 consisten en quemar la resina (normalmente a temperaturas próximas a los 1000 °C) para utilizar la energía emitida. Sin embargo, con estos métodos también tenemos el inconveniente que la fibra no se recupera, y por tanto no se puede reutilizar.

- Ante esta problemática, la empresa SINTEF, junto a un grupo de empresas y organizaciones
25 noruegas, ha desarrollado un método para aprovechar los materiales empleados en las embarcaciones, a través de un proceso de reciclado químico que permite separar la resina de la fibra de vidrio para que ambos productos puedan ser reutilizados (www.sciencedaily.com/releases/2011/06/110609083228.htm). Los inventores sugieren que el proceso es efectivo, ya que permite reciclar alrededor de un 80% de los materiales que
30 componen las embarcaciones. Sin embargo, su implementación industrial tiene el inconveniente de que requiere tratar los materiales a elevadas temperaturas, cercanas a los 220 °C durante 2 horas, lo que dificulta considerablemente su aplicación.

- Por tanto, hasta el momento no existe ningún método de reciclaje de materiales compuestos
35 fibra-resina que permita la reutilización de las fibras inorgánicas recuperadas y que no utilice

tratamientos agresivos que degraden las fibras, ya sean mecánicos o químicos a elevadas temperaturas.

5 **EXPLICACIÓN DE LA INVENCION**

Se hace necesario, a la luz de lo anteriormente expuesto, buscar una solución global al problema del reciclaje de materiales compuestos fibra-resina mediante métodos que puedan operar en condiciones suaves de temperatura y que no sean químicamente agresivos con las fibras inorgánicas, de modo que permitan su reutilización.

10

La mayor ventaja del procedimiento que aquí se describe es que permite separar a temperatura ambiente la resina de las fibras, recuperando las fibras sin ser dañadas y permitiendo su posterior reutilización. Para ello debe utilizarse un disolvente orgánico halogenado, preferentemente un disolvente orgánico clorado, o cualquier otro halogenado, para la recuperación de la fibra inorgánica consiguiendo separar químicamente la fibra de la matriz de resina.

15

20

La presente invención se refiere, por tanto, a un procedimiento por el cual se separan fibras inorgánicas de la resina en materiales compuestos fibra-resina mediante un tratamiento químico a temperatura ambiente, que permite la recuperación de la fibra inorgánica sin dañarla.

25

Así pues, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de recuperación de fibras inorgánicas a partir de un material compuesto fibra-resina (de aquí en adelante, procedimiento de la presente invención) que se realiza a temperatura ambiente y comprende las siguientes etapas:

30

- a) tratamiento del material compuesto fibra-resina con un disolvente orgánico halogenado,
- b) separación de la fibra de la resina del material disuelto en la etapa a).

En la presente invención por temperatura ambiente se entiende a una temperatura que no supera el punto de ebullición del disolvente.

En una realización más en particular, el procedimiento de la presente invención comprende una etapa previa a la etapa a) de acondicionamiento y troceado del material de partida fibra-resina y eliminación de otros materiales como maderas, metales, etc.

- 5 En una realización en particular de la presente invención, las fibras inorgánicas son seleccionadas de entre fibras de vidrio, fibras de carbono o fibras de aramida.

En una realización en particular, la resina del compuesto fibra-resina es una resina termoestable o una termofusible con suficiente reactividad para ser degradada por el
10 disolvente utilizado.

En una realización en particular, el disolvente orgánico halogenado es un disolvente orgánico clorado. Más en particular, el disolvente orgánico clorado es seleccionado de entre
15 diclorometano, cloroformo, 1,2-dicloroetano, tricloroetileno, clorobenceno.

En una realización en particular, la etapa a) de tratamiento del material compuesto fibra-resina se realiza en un reactor.

- 20 En otra realización en particular, la etapa a) de tratamiento del material compuesto fibra-resina se realiza en agitación.

En otra realización en particular, la etapa a) de tratamiento del material compuesto fibra-resina se realiza durante 15-180 minutos.

25 En otra realización en particular, el disolvente orgánico halogenado es recuperado mediante un sistema de extracción de disolvente y el disolvente orgánico residual es eliminado. Más en particular, el disolvente orgánico residual es eliminado mediante la aplicación de una corriente de un gas o líquido inmiscible en el reactor o mediante la aplicación de una
30 temperatura por encima de la temperatura de ebullición del disolvente.

En otra realización en particular de la presente invención, la etapa b) de separación de la fibra de la resina del material disuelto en la etapa a) se realiza mediante tamizado.

- 35 El procedimiento de la presente invención, es susceptible de ser automatizado y escalado para poder trabajar a diferentes escalas. Es decir, podría escalarse en cualquier momento

para ampliar el rendimiento y lograr mayor cantidad de materiales recuperados, o incluso modificar la configuración respetando las etapas definidas en el procedimiento.

5 Todos los materiales empleados en la presente invención que se describen a continuación (juntas de cierre, conducciones, reactores, etc.) deben ser compatibles con el disolvente utilizado.

A continuación se describen las etapas básicas del procedimiento.

Etapas previas de acondicionamiento del material compuesto fibra-resina.

10 Esta etapa previa y opcional, consiste en acondicionar el material compuesto fibra-resina, eliminando otros materiales como, por ejemplo, maderas, metales, etc. y trocear el material compuesto fibra-resina en fragmentos de dimensiones adecuadas a las dimensiones de la instalación.

15 Etapa a: tratamiento del material compuesto fibra-resina con un disolvente orgánico halogenado.

La primera etapa del procedimiento consiste en introducir los fragmentos de material compuesto fibra-resina en un reactor y tratarlos con un disolvente orgánico halogenado para degradar la resina. Cuando el disolvente entra en contacto con el material compuesto
20 troceado, la resina se degrada y la fibra empieza a separarse.

Aunque no es imprescindible, es recomendable que el reactor cuente con al menos un sistema de agitación para acelerar la degradación de la resina y la separación de las fibras.

25 Tras la degradación de la resina se extrae el disolvente del reactor llevándolo hasta su depósito original, empleando un filtro de partículas para que el disolvente salga limpio.

Una vez que se ha sacado la mayor parte del disolvente del reactor se procede a eliminar el disolvente que queda impregnando la mezcla de fibras y resina degradada. Esto puede
30 hacerse de varias formas diferentes o combinaciones de las mismas. Una opción es introducir en el reactor un líquido inmiscible (por ejemplo agua) que, tras lavar la mezcla de fibras y resina degradada, se saca del reactor. Ambos líquidos se separan posteriormente por decantación, recuperando el disolvente. La mezcla de fibras y resina degradada debe finalmente secarse, bien en el propio reactor (favoreciéndolo con temperatura y haciendo
35 circular aire, por ejemplo), o fuera del mismo.

Otra alternativa para eliminar el disolvente orgánico halogenado que impregna la mezcla de fibras y resina degradada es calentar el reactor por encima de la temperatura de ebullición del disolvente (por ejemplo, 40 °C para diclorometano, 61 °C para cloroformo, 84 °C para 1,2-dicloroetano, etc.) y arrastrar el disolvente evaporado con un gas (por ejemplo aire).

- 5 También puede introducirse el gas de arrastre previamente calentado a la temperatura necesaria. Para evitar emisiones del disolvente, este puede ser posteriormente recuperado por condensación o por adsorción en un sólido adsorbente (carbón activado, zeolitas, gel de sílice, etc.). Esta alternativa evita la etapa de secado pero requiere energía adicional para conseguir una temperatura superior al punto de ebullición del disolvente.

10

Por último, se procede a sacar la mezcla de fibras y resina degradada del reactor principal (si no se ha hecho antes) pasando a la etapa b del proceso.

- 15 En una realización en particular, sería conveniente que toda la etapa a del proceso se llevara a cabo en una estancia estanca, por ejemplo dentro de un habitáculo con ventilación forzada y un sistema de adsorción de gases, por ejemplo, filtro de carbón activo. Para el correcto funcionamiento del procedimiento, es necesario asegurar que la temperatura de la estancia donde se lleve a cabo sea inferior al punto de ebullición del disolvente. Por lo tanto, en el caso de utilizar un disolvente con un punto de ebullición cercano a la
- 20 temperatura ambiente (por ejemplo, 40 °C para diclorometano) puede ser necesario un sistema de aire acondicionado.

Etapas b: separación de las fibras inorgánicas de los restos de resina degradada.

- 25 Esta etapa se puede llevar a cabo mediante tamizado, de modo que las fibras, de mayor tamaño, se separan de las pequeñas partículas de resina degradada sometiéndolas a un sistema de vibración en un tamiz que deje pasar las partículas degradadas de resina.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

- 30 FIGURA 1: Esquema del proceso experimental que podría emplearse para llevar a cabo el procedimiento de recuperación de las fibras inorgánicas. Se muestra un depósito de disolvente 1, un reactor 2, una bomba 3 para transferir el disolvente, una conducción para extraer el disolvente del reactor 4 y una entrada de fluido 5.

35

EXPOSICIÓN DETALLADA DE MODOS DE REALIZACIÓN

Se describe a continuación el modo de realización preferente del procedimiento descrito en la presente invención. Para una mejor comprensión del mismo, se presenta la figura 1.

5 Para iniciar el procedimiento, se procede al llenado del depósito de disolvente 1. Este depósito sirve para almacenar el disolvente orgánico halogenado y presenta un tapón hermético que evita que el disolvente se evapore al exterior.

10 El disolvente debe ser un disolvente orgánico halogenado, seleccionado entre diclorometano, cloroformo, clorobenceno u otros disolventes con características similares. La elección de un disolvente u otro puede hacerse en base a criterios principalmente económicos.

15 Las fibras inorgánicas son de vidrio, carbono o aramida. Entre estas tres, el tipo de fibra no afecta al procedimiento.

La naturaleza de la resina sí tiene importancia, siendo utilizable con la mayoría de las resinas excepto con algunas de naturaleza termofusible que, por su inercia química, no son degradadas por los disolventes orgánicos halogenados.

20

Etapas previas: acondicionamiento del material compuesto fibra-resina.

Esta etapa previa es opcional y en ella, el material compuesto fibra-resina es separado de otros materiales que puedan estar presentes, tales como maderas o metales y troceados en fragmentos según las dimensiones del reactor 2. El reactor 2 es el recipiente donde se lleva a cabo el tratamiento del material compuesto fibra-resina con el disolvente para recuperar las fibras inorgánicas. Cuenta con una tapa que cierra herméticamente y que puede abrirse o cerrarse para introducir el material compuesto fibra-resina de partida y retirar la fibra recuperada tras el procedimiento. Una vez troceado el material, se coloca en el reactor 2 para continuar con las siguientes etapas del procedimiento.

30

Los fragmentos serán de mayor o menor tamaño según las dimensiones del reactor utilizado en la etapa a. Aunque no es algo esencial, a modo orientativo los fragmentos pueden tener un tamaño en torno a la décima parte del diámetro del reactor aproximadamente.

35

Etapas a: tratamiento del material compuesto fibra-resina con disolvente.

A continuación se bombea el disolvente desde el depósito del disolvente 1 hasta el reactor 2 donde está el material compuesto fibra-resina troceado. Para ello se utiliza la bomba 3.

5 Cuando el disolvente orgánico halogenado, (en este caso se utilizó un disolvente orgánico clorado, en concreto el 1,2-dicloroetano) entra en contacto con el material troceado fibra-resina, la resina y la fibra empiezan a separarse. Es recomendable utilizar un sistema de agitación para mantener el contenido del reactor en movimiento durante el tratamiento. Una vez conseguido que las fibras y la resina se separen, se detiene el sistema de agitación, si lo
10 hubiera.

Este tratamiento químico debe detenerse tan pronto como la resina comience a degradarse, sin esperar a que la resina se disuelva completamente. Si se procede de este modo, el disolvente recuperado puede posteriormente reutilizarse en sucesivas etapas. El tiempo
15 requerido suele variar entre 15 y 180 minutos, y su optimización depende del tipo de resina tratado, del disolvente utilizado y del diseño del reactor.

A continuación se extrae el disolvente del reactor 2 a través de la conducción 4, llevándolo de nuevo al depósito de disolvente 1. Esta extracción puede realizarse por gravedad, y la
20 conducción 4 debe protegerse con un filtro de partículas para evitar la salida del reactor 2 de las partículas de resina degradada junto con el disolvente.

Seguidamente se procede a eliminar el disolvente de las fibras calentando el reactor 2 por encima del punto de ebullición del disolvente (por ejemplo, 40 °C para diclorometano, 61 °C para cloroformo, 84 °C para 1,2-dicloroetano, etc.), y se introduce aire a través de la entrada
25 de aire 5 para arrastrar el disolvente evaporado. El disolvente eliminado en la etapa de secado puede ser retenido en el filtro (por ejemplo de carbón activado, zeolita, gel de sílice, etc.) antes de expulsar la corriente de aire al exterior, o bien puede condensarse para ser reutilizado. Como ya se ha indicado en descripción general, en vez de aire, también puede introducirse agua al reactor, u otro líquido inmiscible con el disolvente orgánico halogenado,
30 separando posteriormente el disolvente y dicho líquido por decantación. En este caso habría que proceder posteriormente a secar las fibras.

Etapas b: separación de las fibras de los restos de resina degradada.

Por último se procede a la extracción de las fibras del reactor 2, las cuales están mezcladas
35 con una gran cantidad de partículas de resina degradada. La mezcla de fibras y partículas de resina se pueden separar mediante tamizado, sometiéndolas a vibración en un tamiz de

un tamaño suficiente para que las fibras no lo atravesase y las partículas sí. También puede utilizarse un sistema de fluidización o cualquier otro sistema adecuado para separar sólidos.

5 Las fibras obtenidas tienen propiedades físico químicas similares a las originales, sólo perdiéndose parcialmente el orden estructural en el caso de tratarse de fibras con un ordenamiento específico.

Esto da la posibilidad de reutilizarlas en cualquier aplicación en las que no sea necesario tener las fibras perfectamente ordenadas.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de recuperación de fibras inorgánicas a partir de un material compuesto fibra-resina caracterizado por que se realiza a temperatura ambiente y comprende las siguientes etapas:
 - a) tratamiento del material compuesto fibra-resina con un disolvente orgánico halogenado
 - b) separación de la fibra de la resina del material disuelto en la etapa a)
2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende una etapa previa a la etapa a) de acondicionamiento y troceado del material de partida fibra-resina.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, donde las fibras inorgánicas son seleccionadas de entre fibras de vidrio, fibras de carbono o fibras de aramida.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el disolvente orgánico halogenado es un disolvente orgánico clorado.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, donde el disolvente orgánico clorado es seleccionado de entre diclorometano, cloroformo, 1,2-dicloroetano, tricloroetileno, clorobenceno.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa a) de tratamiento del material compuesto fibra-resina se realiza en un reactor (2).
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa a) de tratamiento del material compuesto fibra-resina se realiza en agitación.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa a) de tratamiento del material compuesto fibra-resina se realiza durante 15-180 minutos.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el disolvente orgánico halogenado es recuperado mediante un sistema de extracción de disolvente (4) y el disolvente orgánico residual es eliminado.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, donde el disolvente orgánico residual es eliminado mediante la aplicación de una corriente de un gas o líquido inmiscible en el reactor (2).
11. Procedimiento según la reivindicación 9, donde el disolvente orgánico residual es eliminado mediante la aplicación de una temperatura por encima de la temperatura de ebullición del disolvente.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa b) de separación de la fibra de la resina del material disuelto en la etapa a) se realiza mediante tamizado.

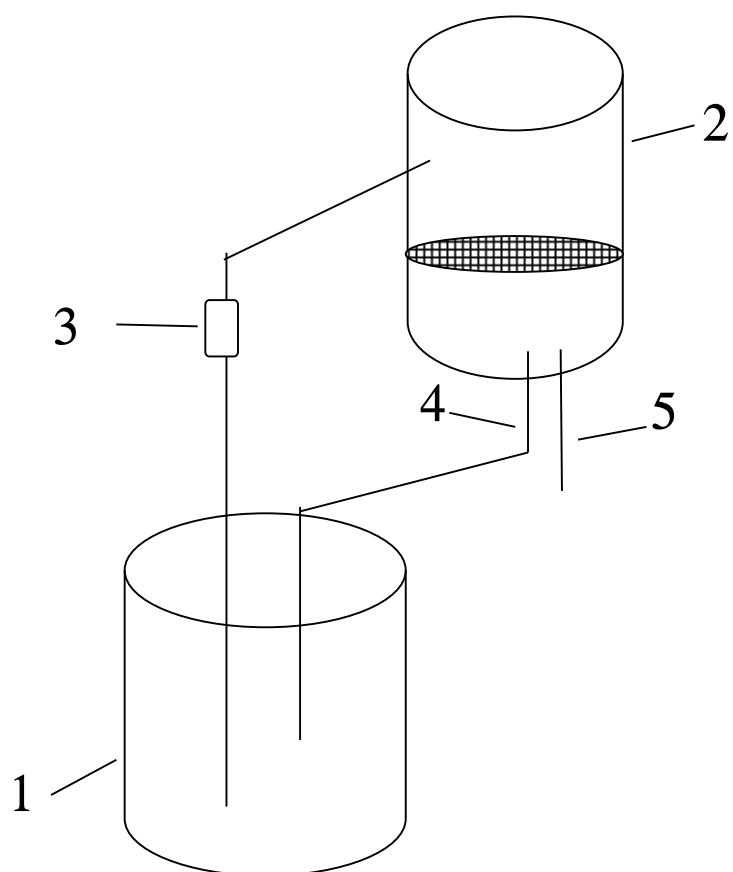


FIG. 1