

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 880**

51 Int. Cl.:

**C08L 77/00** (2006.01)

**C08J 3/20** (2006.01)

**B60R 21/235** (2006.01)

**B29B 17/04** (2006.01)

**B09B 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.08.2011 PCT/EP2011/064315**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2012 WO12025465**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.08.2011 E 11746540 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 2609155**

54 Título: **Reciclaje de cojín neumático de seguridad a base de poliamida**

30 Prioridad:

**26.08.2010 FR 1056777**

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

**08.01.2018**

73 Titular/es:

**RHODIA OPERATIONS (100.0%)**

**40, rue de la Haie Coq**

**93306 Aubervilliers, FR**

72 Inventor/es:

**BASIRE, CHARLOTTE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 648 880 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**

Reciclaje de cojín neumático de seguridad a base de poliamida

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una composición de poliamida, en particular mediante moldeado, obtenida mediante la mezcla de un material de poliamida y de un polvo de residuos de cojines neumáticos de seguridad y, eventualmente, de cargas de refuerzo. La invención se refiere en particular a un procedimiento de reciclaje de cojines neumáticos de seguridad al final de su vida útil.

10 Técnica anterior

15 Los cojines neumáticos de seguridad, denominados habitualmente airbag o air-bag, son unas bolsas de protección inflables utilizadas para la protección de los ocupantes de un vehículo en las que se inyecta un gas muy rápidamente por una reacción química explosiva, para hincharlos y así amortiguar los choques. Conectados a sensores de detección de choques y dispuestos delante del capó y en la base del parabrisas, se hinchan y limitan los riesgos de heridas graves durante un impacto con un peatón o un vehículo. Estos artículos comprenden generalmente una bolsa a base de poliamida, generalmente en forma de tejidos de fibras, en varias capas, y un revestimiento de silicona en una de las caras. Los airbags se fabrican en gran parte depositando una composición de silicona reticulable para formar una capa delgada de elastómero de silicona.

20 Se plantea el problema del reciclaje de los componentes de estos artículos y, en particular, de la recuperación del material plástico. En efecto, es muy difícil separar mecánicamente el material de silicona del material plástico. Existe para eso unas vías químicas, pero que presentan inconvenientes en su realización y que alteran frecuentemente las propiedades de la materia termoplástica.

25 Así, existe una necesidad de elaborar un procedimiento simple de realizar que permita un reciclaje óptimo de estos artículos sin alterar, en particular, negativamente o degradar la matriz plástica; y, eventualmente, evitando una etapa de tratamiento suplementaria.

30 Se conoce por la solicitud de patente japonesa JP2003-191239, cortar unos airbags a base de poliamida en trozos y extruirlos para formar unos granulados listos para ser utilizados para la fabricación de artículos moldeados. Sin embargo, estos artículos obtenidos a partir de materia de poliamida usada no presentan propiedades mecánicas satisfactorias.

35 El documento JP 2003-119330 divulga un procedimiento de reciclaje de residuos de airbags a base de poliamida (PA 66) en forma de trozos en una composición termoplástica que comprende una poliolefina modificada y unas fibras de vidrio.

40 El documento US 5 569 424 A, MARSH G: "Facing up to the recycling challenge", REINFORCED PLASTICS, ELSEVIER ADVANCED TECHNOLOGY, NEW YORK, NY, US, vol. 45, nº 6, 1 de junio de 2001 (2001-06-01), páginas 22-26 y PERRIN D ET AL: "Syltec: un procédé innovant pour le recyclage des matériaux composites à matrice thermodurcissable", MATERIAUX ET TECHNIQUES, DUNOD, PARIS, FR, vol. 95, 1 de enero de 2007 (2007-01-01), páginas 121-131 divulgan la utilización de materiales compuestos en forma de polvo.

45 Existe así una necesidad de reutilizar unos airbags a base de poliamida que sean desechos industriales o airbags al final de su vida útil para la fabricación de formulaciones de poliamida que presenten unas propiedades similares o equivalentes a las formulaciones de poliamida habituales.

Invención

50 La presente invención tiene así por objeto un procedimiento de fabricación de una composición de poliamida, que permita realizar el reciclaje de residuos de cojines neumáticos de seguridad que no son prácticamente reciclados actualmente y que se depositan en vertederos, lo que además de los costes que conlleva tal eliminación, plantean unos problemas en lo que se refiere a la protección del medio ambiente.

55 Este procedimiento consiste en mezclar, en frío o en estado fundido, un material de poliamida con del 15 al 50% en peso de un polvo de residuos de cojines neumáticos de seguridad, obteniéndose dicho polvo a partir de cojines neumáticos de seguridad a base de poliamida que comprenden un revestimiento a base de silicona, y eventualmente unos aditivos y unas cargas de refuerzo o de relleno, para la realización de composiciones a base de poliamida.

60 Las composiciones obtenidas según la invención pueden ser unas composiciones utilizables para la realización de artículos o de artículos en sí mismos, por ejemplo.

65 Este procedimiento simple y económico permite obtener unas composiciones de poliamida que presentan buenas propiedades mecánicas para diversas aplicaciones en numerosos sectores técnicos, en particular en función de la

proporción de residuos de cojines neumáticos de seguridad. Parece además, de manera muy sorprendente, que la adición de polvo de residuos de cojines neumáticos de seguridad permite aumentar las propiedades mecánicas, en particular el módulo elástico, la resistencia a la ruptura y las resistencias a los choques de las composiciones de poliamida a las que se añaden.

5 Descripción detallada de la invención

Se entiende en el sentido de la invención por “residuos de cojines neumáticos de seguridad” unos desechos de producción, tales como cortes o trozos, en particular generados en las etapas de recubrimiento o recorte, o de los productos fuera de especificaciones que no son comercializables, o también de los artículos o trozos de artículos al final de su vida útil.

15 Estos residuos se obtienen a partir de cojines neumáticos de seguridad a base de poliamida, como el politetrametileno adipamida de poliéster. Estos artículos están generalmente en forma de tejidos de fibras, en una o varias capas, y comprenden un revestimiento a base de silicona. Los cojines neumáticos de seguridad no presentan generalmente cargas de refuerzo y/o de relleno.

Los residuos de cojines neumáticos de seguridad, tales como los cojines o restos de cojines o recortes o trozos, se cortan generalmente o se trituran y después se ponen en forma de polvo.

20 Dicho polvo es un polvo micrométrico y presenta una distribución granulométrica D50 comprendida entre 50 y 400  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente entre 100 y 350  $\mu\text{m}$ .

25 La distribución granulométrica de los objetos se puede obtener por medición de difracción láser, en particular sobre un granulómetro de Malvern, por ejemplo, utilizando el módulo en vía húmeda. La malla d50 es la dimensión tal que el 50% de las partículas son más pequeñas que esta dimensión y el 50% de las partículas son más grandes que esta dimensión. El análisis granulométrico por difracción láser se puede realizar según las indicaciones de la norma AFNOR ISO 13320-1.

30 A título de ejemplo, se puede medir la distribución granulométrica siguiendo el protocolo siguiente: se utiliza un granulómetro de difracción de la luz Malvern Mastersizer 2000 equipado del módulo hydro S, después de poner en suspensión la muestra en etanol. Las condiciones de medición son las siguientes: agitación en la cuba del granulómetro: 1400 rpm; modelo óptico: Fraunhofer; gama de medición: 100 nm a 3000  $\mu\text{m}$ .

35 El polvo se puede obtener en particular según unos procedimientos habituales y conocidos, en particular en el campo de la industria del papel, como por ejemplo la micronización, la fricción mecánica, o la utilización de un desfibrador.

40 Se puede, por ejemplo, proceder a una micronización de residuos de cojines neumáticos de seguridad, generalmente previamente triturados, mediante micronización en un micronizador de cuchillos o discos equipado de una rejilla. Esta rejilla puede presentar una malla comprendida entre 50 y 500  $\mu\text{m}$ . Según tal procedimiento, se observan generalmente dos tipos de partículas después de la micronización: unas partículas esféricas y unas partículas fibrosas.

45 El polvo según la invención puede comprender unas partículas esféricas o sustancialmente esféricas y/o unas partículas fibrosas. El polvo según la invención puede comprender unas partículas esféricas que tienen un diámetro comprendido entre 15 y 200  $\mu\text{m}$  y unas partículas fibrosas que tienen una longitud comprendida entre 200 y 1100  $\mu\text{m}$ .

50 El polvo se puede secar con el objetivo de eliminar el agua a fin de no conducir a una hidrolización de la poliamida durante los procedimientos de puesta en fusión posteriores.

55 El material de poliamida puede presentarse en particular en forma de polvo o de granulados. El material de poliamida se puede añadir en particular a los polvos de residuos de cojines neumáticos en forma de granulados de poliamida virgen, o en forma de granulados que comprenden unas cargas de refuerzo o de relleno u otros diversos aditivos clásicamente utilizados en el campo.

60 Como tipo de poliamida, se pueden citar, por ejemplo, las poliamidas semicristalinas o amorfas, tales como las poliamidas alifáticas o semi-aromáticas. Se pueden citar las (co)poliamidas 6; 6,6; 4,6; 6,10; 6,12; 11,12, y/o mezclas, tales como las poliamidas 6/6,6.

65 Para mejorar las propiedades mecánicas de la composición de poliamida según la invención, puede ser ventajoso adjuntarle al menos una carga de refuerzo y/o de relleno preferiblemente seleccionada del grupo que comprende las cargas fibrosas, tales como las fibras de vidrio, las fibras de carbono, y las fibras de aramida, las cargas minerales no fibrosas tales como las arcillas, el caolín, la mica, la wollastonita, y la sílice. El porcentaje de incorporación de la

carga de refuerzo y/o de relleno es conforme a los estándares en el campo de los materiales compuestos. Puede tratarse, por ejemplo, de un porcentaje de carga del 1 al 80%, preferentemente del 10 al 70%, en particular entre el 20 y el 50%, con respecto al peso total de la composición.

5 La composición según la invención puede comprender además unos aditivos habitualmente utilizados para la fabricación de composiciones de poliamidas destinadas a ser moldeadas. Así, se pueden citar los lubricantes, los retardadores de llama, los plastificantes, los agentes nucleantes, los catalizadores, los agentes de mejora de la resiliencia como los elastómeros eventualmente injertados, los estabilizantes de luz y/o térmicos, los antioxidantes, los antiestáticos, los colorantes, los pigmentos, los matificantes, los aditivos de ayuda al moldeo u otros aditivos  
10 convencionales.

Se pueden añadir también unos agentes compatibilizantes entre el material de poliamida y los residuos, tal como, por ejemplo, un agente de acoplamiento aminosilano o un polímero injertado anhídrido maleico.

15 Para la realización de una composición de poliamida, estas cargas y aditivos se pueden añadir a la poliamida mediante medios habituales adaptados a cada carga o aditivo, tales como, por ejemplo, durante la polimerización o en una mezcla fundida. Las cargas se añaden preferiblemente a la poliamida por vía fundida, en particular durante una etapa de extrusión de la poliamida, o por vía sólida en una mezcladora mecánica, al mismo tiempo que el polvo de residuos de cojines neumáticos; pudiendo la mezcla sólida ponerse después en fusión, por ejemplo mediante un  
20 procedimiento de extrusión.

El polvo de residuos de cojines neumáticos se puede mezclar a un material de poliamida de diversas maneras. Se puede efectuar, por ejemplo, una mezcla en frío, en particular en una mezcla mecánica, después proceder a poner la mezcla en fusión, en particular la poliamida, por ejemplo para fabricar unos granulados, en particular utilizando una  
25 extrusora. Es asimismo posible colocar dicha mezcla en frío en una prensa de inyección para la realización de artículos.

Es asimismo posible mezclar en caliente, en particular en una extrusora o una prensa de inyección, el polvo de residuos de cojines neumáticos y el material de poliamida para la realización de granulados o de artículos. Para ello, se puede añadir por ejemplo al mismo tiempo, o de manera diferida, el polvo de residuos de cojines neumáticos y la poliamida. Se puede, por ejemplo, añadir el polvo en veta fundida en la extrusora.

Se puede proceder, por ejemplo, a mezclar en una extrusora el material de poliamida en estado fundido con el polvo de los residuos de cojines neumáticos de seguridad, y eventualmente unos aditivos y unas cargas de refuerzo o de relleno, para la realización de composiciones a base de poliamida, en particular de granulados.

Es posible eliminar el agua por desgasificación, en particular durante la puesta en fusión de la mezcla del material de poliamida y del polvo de residuos, en particular en la extrusora.

40 Se añaden del 15 al 50% en peso de polvo de residuos de cojines neumáticos con respecto al peso total de la composición.

Las composiciones según la invención se pueden utilizar como materia prima, por ejemplo como matriz, en particular en el campo de los plásticos técnicos, por ejemplo para la realización de artículos obtenidos por moldeo, por moldeo  
45 por inyección, por inyección/soplado, por extrusión o por extrusión/soplado, o por hilado, o para la obtención de película. Las composiciones se pueden utilizar, por ejemplo, para la fabricación por extrusión de monofilamentos, filamentos, hilos y fibras. Los artículos pueden también ser unos productos semi-terminados en una gran variedad de dimensiones que pueden mecanizarse. Se pueden realizar unos ensamblajes mediante soldadura o encolado, por ejemplo. Los artículos realizados por extrusión pueden ser en particular unos tubos, barras perfiladas, placas, hojas  
50 y/o cuerpos huecos.

Las piezas moldeadas se realizan por fusión de los granulados producidos anteriormente y alimentación de la composición en estado fundido en unos dispositivos de moldeo por inyección. Los artículos realizados por moldeo por inyección pueden ser unas piezas del campo del automóvil, de la construcción o de la electricidad.

55 El término y/o incluye los significados y, o, así como todas las otras combinaciones posibles de los elementos conectados a este término.

Otros detalles o ventajas de la invención aparecerán más claramente a la vista de los ejemplos dados a continuación únicamente a título indicativo.

#### Parte experimental

Los compuestos utilizados en los ejemplos son los siguientes:

65 - PA66: poliamida 66 vendida bajo la denominación Stabamid™ 27AE1 por la compañía Rhodia

- 5 - residuos de airbag de tamaño de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>. Los airbags utilizados son unos desechos al final de su vida útil, triturados en trozos, a base de poliamida 66 y revestidos en una cara de silicona reticulada. Estos residuos se obtienen por trituración en un triturador Herbold que comprende una hilera de cuchillas fijas. El contenido en polímero de silicona es del 10% en peso
- 10 - polvo de residuos de airbag que se han micronizado y después tamizado sobre una rejilla de 100 μm que presenta una distribución granulométrica d50 de 100 μm. El contenido en polímero de silicona es del 10% en peso
- 10 - fibras de vidrio estándares de tipo E
- aditivos: estabilizantes térmicos y anti-oxidantes
- 15 El polvo de residuos de airbag se obtiene por micronización de los residuos de airbag de tamaño de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup> descritos anteriormente, por un micronizador Herbold con una hilera de cuchillas fijas y una hilera de cuchillas móviles con una velocidad de rotación máxima de 1500 rpm aproximadamente, y una rejilla de 100 μm.
- 20 Ejemplo 1: Realización de formulaciones cargadas a base de PA66, que contienen entre el 0 y el 30% en peso de airbags al final de su vida útil
- Se han realizado los experimentos sobre una extrusora de doble tornillo del laboratorio Leistritz (diámetro de tornillo D de 34 mm, separación de eje de 30 mm y longitud de 35 mm).
- 25 La temperatura de la funda se ha mantenido constante a 285°C sobre toda la longitud del tornillo. El perfil de tornillo se ha diseñado de tal manera que la introducción de los residuos o del polvo de residuos de airbags se realiza en veta fundida y que se efectúe una desgasificación en la cola de la extrusora. Para cada uno de los ensayos, la velocidad de rotación del tornillo es de 290 rpm y el rendimiento de la extrusora es de 10 kg/h.
- 30 Después de la extrusión, los granulados se inyectaron sobre una prensa Arburg (fuerza de cierre de 35 t, diámetro de tornillo de 30 mm, longitud de tornillo de 15 mm, presión de fundición máxima 1290 bares).
- Cada pieza se ha realizado con una temperatura de fundición de 285°C y una temperatura del molde de 80°C. Todas las formulaciones comprenden un 30% en peso de fibras de vidrio.
- 35 Se han evaluado las características en tracción sobre las piezas DAM según la norma ISO 527/1A (Zwick 1464 en las condiciones siguientes: extensómetro L0 = 25 mm velocidad durante el módulo: 1mm/min, determinación del módulo entre el 0,05 y el 0,25% de deformación, velocidad de ensayo: 5 mm/min).
- 40 Las características de las diversas formulaciones se detallan en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1

Formulaciones	Residuos airbag (%/p)	Resiliencia (kJ/m <sup>2</sup> )	Módulo E (Mpa)	Resistencia a la rotura (Mpa)	Deformación a la rotura (%)
C1	0	82	10300	184	3
C2	26% de residuos	62	9360	149	3,1
1	17% de polvo	78	10000	173	3,5
2	30% de polvo	73	9600	156	4

- 45 Se observa así un mantenimiento de las propiedades mecánicas con las formulaciones según la invención que comprenden polvo de airbags revestidos con respecto a la adición de residuos de airbag simplemente triturados.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de fabricación de una composición de poliamida que comprende al menos una etapa de mezcla en frío o en estado fundido de un material de poliamida con un polvo de residuos de cojines neumáticos de seguridad, siendo dichos residuos unos desechos de producción, o unos productos fuera de especificaciones que no son comercializables, o también unos artículos o trozos de artículos al final de su vida útil, obteniéndose dicho polvo a partir de cojines neumáticos de seguridad a base de poliamida que comprenden un revestimiento a base de silicona, caracterizado por que se mezcla del 15 al 50% en peso de residuos con respecto al peso total de la composición, y por que el polvo presenta una distribución granulométrica D50 comprendida entre 50 y 400  $\mu\text{m}$ , siendo dicha granulometría realizada con un granulómetro de difracción de luz Malver Mastersizer 2000 equipado del módulo hydro S, después de la puesta en suspensión de la muestra en el etanol, en las condiciones de medición siguientes: agitación en la cuba del granulómetro: 1400 rpm; modelo óptico; Fraunhofer; gama de medición: 100 nm a 3000  $\mu\text{m}$ .
- 10
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el polvo comprende unas partículas esféricas que tienen un diámetro comprendido entre 15 y 200  $\mu\text{m}$  y unas partículas fibrosas que tienen una longitud comprendida entre 200 y 1100  $\mu\text{m}$ .
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la mezcla se efectúa en frío y va seguida de una puesta en fusión de la mezcla.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la mezcla se efectúa en caliente.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el material de poliamida se añade a los residuos en forma de granulados de poliamida virgen o en forma de granulados que comprenden unas cargas de refuerzo o de relleno y otros aditivos.
- 30 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que se añaden también unas cargas de refuerzo o de relleno seleccionadas del grupo constituido por: las cargas fibrosas tales como las fibras de vidrio, las fibras de carbono y las fibras aramidas, y las cargas minerales no fibrosas tales como las arcillas, el caolín, la mica, la wollastonita, y la sílice.