



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 773 053

61 Int. Cl.:

B29C 45/00 (2006.01) **B09B 3/00** (2006.01) **B29K 105/26** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 17.07.2017 E 17181664 (8)
97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 25.09.2019 EP 3269526

(54) Título: Reciclaje de las pinturas en polvo termoendurecibles mediante moldeo por inyección con un material termoplástico

(30) Prioridad:

15.07.2016 FR 1656801

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **09.07.2020**

(73) Titular/es:

CYCL-ADD (100.0%) 54 route de Peyriat 01430 Maillat, FR

(72) Inventor/es:

GUERRY, HERVÉ

(74) Agente/Representante: CURELL SUÑOL, S.L.P.

DESCRIPCIÓN

Reciclaje de las pinturas en polvo termoendurecibles mediante moldeo por inyección con un material termoplástico.

La invención se refiere a un procedimiento de reciclaje de desechos de las pinturas en polvo termoendurecibles.

Es conocido perfectamente por el experto en la materia la utilización de polvos de materiales termoendurecibles en el campo de aplicación de la pintura, utilizando en particular la técnica de pulverización.

10

5

Estos polvos tienen un tamaño comprendido entre 5 y 150 µm, generalmente menos de 50 µm.

A la diferencia de las pinturas líquidas convencionales, las pinturas en polvo (también denominadas polvos de revestimiento) no contienen ningún disolvente.

15

25

30

Existen dos principales tipos de pinturas en polvo: las pinturas en polvo termoplásticas y las pinturas en polvo termoendurecibles. Tienen la característica de tener 100% de extracto seco.

20 siguientes:

- Las composiciones de pinturas en polvo termoendurecibles comprenden los cuatro elementos principales
 - 1) un aglutinante compuesto por un par resina-endurecedor o resina-resina,
 - 2) unos pigmentos,
 - unas cargas,
- 4) unos aditivos.

El aglutinante es el constituyente principal de la pintura en polvo. Asegura la unión entre todos sus constituyentes, así como la adherencia de la pintura sobre el objeto a revestir. Es el constituyente que contribuye a la resistencia a las tensiones mecánicas y químicas, así como a la resistencia al envejecimiento de dicha pintura en polvo.

Las resinas que entran en la composición de las pinturas en polvo termoendurecibles se reparten según las cinco familias siguientes:

35

40

1) las resinas epoxídicas (por ejemplo el diglicidiléter de bisfenol A utilizado con, como endurecedor, un producto aminado derivado de diciandiamida),

2) las resinas poliésteres (por ejemplo una resina poliéster carboxilada utilizada con, como endurecedor, un

isocianurato de triglicidilo o una hidroxialquilamida)),

3) las resinas epoxídicas-poliésteres - denominadas "resinas mixtas" (por ejemplo una resina poliéster carboxilada y una resina epoxídica de tipo diglicidiléter de bisfenol A).

45

- 4) las resinas poliuretanos (por ejemplo una resina de poliuretano hidroxilado utilizada con, como endurecedor, un prepolímero de isocianato),
- 5) las resinas acrílicas (por ejemplo una resina acrílica hidroxilada o aminada utilizada con, como endurecedor, un prepolímero de isocianato).

50 Las tres primeras familias son las utilizadas más habitualmente en la composición de las pinturas en polvo termoendurecibles.

En la continuación la presente descripción, en lo que se refiere a las composiciones de pinturas en polyo termoendurecibles, se emplearán los términos de "resina termoendurecible" o el término más general de "resina" 55 para designar tanto las resinas como los endurecedores detallados anteriormente, por los cuales están compuestos los aglutinantes de dichas composiciones de pinturas.

60

65

Los pigmentos pueden ser unos pigmentos minerales u orgánicos. Procuran el color y la opacidad a la pintura. Son unos sólidos pulverulentos, de granulometría muy fina (inferior a 1 µm), minerales u orgánicos, insolubles en el medio de dispersión.

Las cargas son unas materias sólidas minerales y pulverulentas cuya función es en particular disminuir el precio de coste de la composición de pintura, teniendo al mismo tiempo un impacto en su aspecto final. Mejoran algunas propiedades reológicas o físicas tales como la dureza, la impermeabilidad o la resistencia a la corrosión. Las principales cargas son unos sulfatos, unos carbonatos, unos óxidos y unos silicatos.

Por último, unos aditivos pueden formar parte de los constituyentes de las composiciones de pintura en polvo. Se trata de adyuvantes que confieren ciertas propiedades específicas al polvo o a la película de pintura obtenida sobre el objeto a revestir tales como la tensión de superficie, el mateado, la desgasificación, la aptitud a la fluidez. Este tipo de aditivos pueden comprender en particular unos agentes de tensión, unos agentes matificantes, unos agentes de desgasificación, unos aditivos con efectos especiales tales como texturizados, granulados o escarchados.

Las composiciones de las pinturas en polvo termoendurecibles varían según las aplicaciones a las cuales están destinadas dichas pinturas.

10

15

5

Sin embargo, la técnica de revestimiento con unas pinturas en polvo ocasiona una pérdida consecuente de los polvos utilizados, que es del orden del 40% en masa. En efecto, en la pulverización de la pintura en forma de polvos sobre un objeto a recubrir, dichos polvos se fijan temporalmente sobre el objeto por efecto electroestático, y después reticulan mediante calentamiento. Más precisamente, se trata de los aglutinantes (resina-resina y resina-endurecedor) detallados anteriormente y que forman parte de las composiciones de estos polvos de pintura que reticulan. Se forma entonces una película en la superficie del objeto. Una cantidad importante de los polvos no se deposita sobre el objeto y constituye por lo tanto un desecho que es evacuado generalmente por aspiración. La cantidad de polvos así recuperados y no utilizados representa un porcentaje másico muy importante de la cantidad inicial de polvos.

20

Además, unos desechos de polvos de pinturas son producidos en la cadena de fabricación de dichos polvos. Por ejemplo, estos desechos de polvos pueden proceder de aparatos de filtración.

Por último, los desechos de pinturas en polvo pueden proceder asimismo de un almacén de polvos no utilizados y cuya fecha de caducidad ha pasado.

Es por ello que, en el marco de la presente invención, se entiende por desechos de pinturas en polvo termoendurecibles:

30

35

40

45

- los desechos que son producidos durante la fabricación de dichos polvos;

válido tratarlas. Resulta un coste importante para destruir estos desechos.

- los desechos generados en la pulverización de dichos polvos, a saber los polvos que no se fijan sobre el objeto a revestir;
- los desechos constituidos por los polvos de pinturas no utilizadas antes de su fecha de caducidad, dicho de otra manera las pinturas en polvo caducadas.

En estos desechos de polvos de pinturas, conviene observar que los aglutinantes (que están compuestos por resinas y eventualmente por endurecedores) que entran en la composición de dichos polvos no han reticulado todo.

Estos desechos de pinturas en polvo son tóxicos. Es por ello que son sometidos a unas reglas medioambientales muy estrictas que generan unos costes para su recuperación y su tratamiento. En efecto, las pinturas en polvo termoendurecibles tienen generalmente unas estructuras químicas tales que no es evidente y económicamente

Entre las soluciones de tratamiento de estos desechos de pinturas en polvo termoendurecibles, se puede citar su incineración o bien su utilización como productos de complemento en cementeras. Sin embargo, la incineración de estos productos tiene en particular por inconveniente producir una cierta cantidad de dióxido de carbono.

50

Además, se conocen unas soluciones de reciclaje de las pinturas en polvo termoendurecibles.

Varios documentos de patente describen unos procedimientos de reciclaje de las pinturas en polvo que consisten en su reinyección en el procedimiento de fabricación de dichas pinturas.

55

Sin embargo, estos desechos en forma de polvos son volátiles, de manera que se puede considerar difícilmente reutilizarlos tal cuales en un proceso de fabricación de pinturas en polvo, considerando por ejemplo las dificultades de transporte y de reinyección en dicho proceso de fabricación.

Por ello, se han propuesto unas soluciones para asegurar la compactación de los finos de pinturas en polvo. A este respecto, se puede citar la solicitud EP 1 655 083 A1 que describe un procedimiento de reutilización de los desechos de pinturas en polvo con vistas a reinyectarlos en el proceso de fabricación de polvos después de haber compactado los finos de polvos según unas cadencias de producción elevadas para obtener unos productos compactados que presentan unas propiedades mecánicas y físicas compatibles con dichos polvos.

Durante el procedimiento de compactación objeto de esta solicitud de patente europea, se someten los finos a

Durante el procedimiento de compactación objeto de esta solicitud de patente europea, se someten los finos a una operación de compresión uniaxial rotativa a gran velocidad para obtener, en continuo, una pluralidad de

pastillas de densidad, de peso y de dimensiones determinados para reinyectarlas en sustitución de las cargas en una parte de una instalación de fabricación de pinturas en polvo que comprende en particular un puesto de mezclado de las cargas y pigmentos, un puesto de extrusión, un puesto de trituración.

- Además, otra solución de reciclaje de las pinturas en polvo consiste en su utilización en un procedimiento de fabricación de un material compuesto. A este respecto, se puede citar la solicitud WO 2013/128133 A2 que describe un procedimiento de reciclaje de los desechos de pinturas en polvo que consiste en mezclar estos desechos con arena de recuperación, en disponer dicha mezcla en un molde y en calentar el conjunto en un horno, y después en desmoldar el producto obtenido después del enfriamiento, el cual constituye un producto terminado o semi-terminado. Opcionalmente, se puede disponer en la mezcla, antes del calentamiento, uno o varios insertos. El producto así obtenido gracias a los desechos de pintura se puede utilizar en la industria de la construcción y/o de los trabajos públicos, así como para la fabricación de elementos de decoración.
- Por otro lado, la solicitud de patente JP H06 9793 A describe un procedimiento de reciclaje de las pinturas en polvo termoendurecibles que comprende las etapas siguientes:
 - una etapa de mezclado de desechos de pintura que contiene una resina termoendurecible no reticulada con una resina de poliolefina;
- una etapa de moldeo que puede consistir en un moldeo por prensado en caliente o un moldeo por inyección de manera que se obtenga una pieza moldeada;
 - una etapa de reticulación de la resina termoendurecible no reticulada que contiene la pieza moldeada (por ejemplo por calentamiento de la pieza moldeada en el molde).

La patente JP 3 224070 B2 describe un procedimiento de reciclaje de las pinturas en polvo termoendurecibles que comprende las etapas siguientes:

- una etapa de mezclado de los desechos de pintura que contienen una amino resina con una resina de poliolefina y un polvo de urea;
- una etapa de moldeo que puede consistir en un moldeo por prensado en caliente o en algunos casos en un moldeo por inyección de manera que se obtenga una pieza moldeada;
- 35 una etapa de reticulación de la amino resina no reticulada que contiene la pieza moldeada.

25

30

45

60

65

En este procedimiento, el formaldehído generado de la amino resina es capturado por la urea. Esto evita así la liberación de este gas.

- 40 En los procedimientos descritos en estos documentos de patente japoneses, la reticulación de la resina termoendurecible se realiza después del moldeo de la pieza moldeada; lo cual induce los inconvenientes siguientes:
 - la mezcla de los diferentes constituyentes de la pieza moldeada no es homogénea;
 - la pieza moldeada presenta defectos: es porosa. En efecto, unas burbujas pueden estar presentes en el interior de dicha pieza. Para evitar este inconveniente, puede ser necesario desgasificar durante la reticulación en el molde.
- Así, se siguen investigando nuevas soluciones de reciclaje de las pinturas en polvo, y en particular de pinturas en polvo termoendurecibles.
- El inventor de la presente invención ha puesto a punto un nuevo procedimiento de reciclaje de los desechos de pinturas en polvo termoendurecibles que consiste en incorporar estos desechos como cargas durante un procedimiento de moldeo por inyección de una pieza de un material termoplástico en un dispositivo de moldeo por inyección que está equipado de un tornillo de plastificación.
 - La presente invención tiene por objeto un procedimiento de reciclaje de los desechos de pinturas en polvo termoendurecibles que se realiza en un dispositivo de moldeo por inyección (dicho de otra manera una prensa de inyectar) que está equipado de un tornillo de plastificación de una pieza de un material termoplástico que comprende por lo menos las etapas siguientes:
 - a) se dispone de una mezcla que contiene unas pastillas de desechos de pinturas en polvo termoendurecibles, unos granulados de material termoplástico, y opcionalmente por lo menos un componente auxiliar;

- b) se alimenta el tornillo de plastificación de dicho dispositivo de moldeo por inyección con dicha mezcla;
- c) se lleva dicha mezcla a la parte delantera del tornillo de plastificación; y después
- d) se inyecta dicha mezcla en el interior de un molde que presenta la forma deseada de la pieza a moldear de manera que se obtenga una pieza moldeada del material termoplástico.

Los desechos de pinturas en polvo termoendurecibles son tales como los que han sido descritos anteriormente.

- 10 Los desechos de pinturas en polvo termoendurecibles no pueden ser introducidos directamente en el tornillo de plastificación del dispositivo de moldeo por inyección, ya que las fricciones serían demasiado importantes y bloquearían el tornillo de plastificación.
- En efecto, los polvos se volverían compactos e impedirían que el material termoplástico avance en el tornillo de 15 plastificación. Por ejemplo, si se alimenta el tornillo de plastificación con una mezcla que contiene, en porcentajes másicos expresados con respecto a la masa total de dicha mezcla, 5% de desechos de pinturas en polvos termoendurecibles y 95% de material termoplástico, esto crea unas amalgamas que impiden que dicha mezcla avance en el tornillo de plastificación. Como se sitúa en la zona fría del tornillo de plastificación, esta amalgama no se funde y la prensa se bloquea.

Además, las pastillas de desechos de pinturas en polvo termoendurecibles presentan las ventajas siguientes:

- pueden ser mezcladas de manera homogénea con los granulados de material termoplástico en el dispositivo de moldeo por inyección, y ello debido en particular a sus similitudes de forma;
- los juegos entre el tornillo de plastificación y el forro son de un tamaño tal que permite el avance de las pastillas en el tornillo de plastificación.
- Así, es esencial disponer de pastillas de desechos de pinturas de polvo termoendurecibles para realizar el 30 procedimiento de reciclaje según la invención.

Las composiciones de las pinturas en polvo termoendurecibles que se utilizan durante el procedimiento de reciclaje han sido descritas anteriormente.

- 35 De manera preferida, dichas pastillas contienen, en porcentajes másicos expresados con respecto a la masa total de una pastilla, por lo menos:
 - entre 6% y 91%, preferentemente entre 40% y 80% de resina poliéster;
 - entre 0% y 40%, preferentemente entre 0% y 15% de resina epoxi.

En un modo de realización de la invención, dichas pastillas contienen además, en porcentajes másicos expresados con respecto a la masa total de una pastilla:

- entre 2% y 5% de aditivo;
- entre 5% y 80%, preferentemente entre 10% y 50% de carga;
- entre 2% y 5% de pigmento.

Como se ha explicado anteriormente, además de los pigmentos, las composiciones de pinturas en polvo termoendurecibles pueden comprender unas cargas y unos aditivos.

Los pigmentos son unos sólidos pulverulentos, de granulometría muy fina (a saber inferior a 1 µm).

Las composiciones de pintura en polvo termoendurecibles pueden comprender unos pigmentos minerales. Puede tratarse de:

- pigmentos de color blanco (por ejemplo óxido de titanio, litopona, óxido de zinc);
- pigmentos de color azul (por ejemplo azul ultramar (mezcla de silicato de aluminio y de sodio polisulfurado), el ferrocianuro férrico (FeNH₄Fe(CN)₆) y el azul de cobalto (CoO)m(Al₂O₃)_n));
- pigmentos de color verde (por ejemplo el óxido de cromo (Cr₂O₃), el óxido de cromo hidratado (CrO(OH)), el verde de cromo (a saber una mezcla de amarillo de cromo y de ferrocianuro férrico);
- pigmentos de color amarillo (por ejemplo amarillo bismuto (BiOV), amarillo titanato cromo (Ti, Cr, Sb)O₂, amarillo titanato níquel (Ti, Ni, Sb)O₂, óxido de hierro (FeO(OH)), amarillo de zinc (4ZnO, 4CrO₃, K₂O, 3H₂O), 65 amarillo de cromo (xPbCrO₄ + yPbSO₄), cromato de plomo (PbCrO₄), amarillo de cadmio (CdS + ZnS);

20

5

25

40

50

45

55

- pigmentos de color anaranjado (por ejemplo anaranjado de cromo (xPb CrO₄, yPbO), anaranjado de molibdeno Pb(Cr, Mo, S)O₄);
- pigmentos de color rojo (por ejemplo óxido de hierro (αF_e2O₃), rojo de molibdeno Pb(Cr, Mo, S)O₄, rojo de cadmio (CdS, CdSe));
 - pigmentos de color marrón (por ejemplo óxido de hierro Fe₂O₃, FeO, Fe(OH)₂);
- pigmentos de color negro (por ejemplo el óxido de hierro (FeO₄)).

Las composiciones de pinturas en polvo termoendurecibles pueden comprender unos pigmentos orgánicos. Puede tratarse de:

- derivados de ftalocianina de colores azul y verde;
 - derivados azoicos (derivados de bencidina, toluidina, dinitranilina) de colores que van del amarillo al rojo;
 - pigmentos isoindolina o isoindolinona, con matiz amarillo;
 - pigmentos a base de di-keto-pirrolopirrol, con tonos naranja, rojo.
 - derivados de antraquinona, de perileno o de tioindigo, que pueden ser amarillos, anaranjados, rojos, violetas, azules o marrones;
 - pigmentos de quinacridona de colores violeta y rojo;
 - pigmentos de diaxozina de colores violeta y rojo;
- 30 negro de carbón.

5

20

25

35

50

60

65

Las composiciones de pinturas en polvo termoendurecibles pueden comprender unos pigmentos con efectos especiales que son unas combinaciones de pigmentos minerales y orgánicos y que permiten realizar unas pinturas que presentan unos aspectos particulares: martillado, metalizado, bronce, muaré. Puede tratarse de pigmentos de aluminio peliculantes, pigmento de aluminio no peliculante, pigmentos mica, pigmentos de cobre y de aleación de cobre.

Las composiciones de pinturas en polvo termoendurecibles pueden comprender unas cargas. Puede tratarse de:

- sulfatos (por ejemplo baritina o sulfato de bario);
 - carbonatos (por ejemplo carbonato de calcio (CaCO₃), dolomía (CaCo₃, MgCO₃));
 - óxidos (por ejemplo las sílices (SiO₂), cuarzo, diatomeas);
 - silicatos (por ejemplo caolín, talco, mica, bentonita, silicato de calcio).
- Las composiciones de pintura en polvo termoendurecibles pueden comprender unos aditivos. Puede tratarse:
 - de agentes de tensión (por ejemplo unos poliacrilatos tales como el polibutiral vinílico);
 - de agentes de mateado y acelerador (por ejemplo unas ceras polietilenos, el piromeliato de mono fenilimidazolina);
 - de agentes de desgasificación (por ejemplo la benzoina);
- de aditivos con efectos especiales: texturizado (p-acetobutirato de celulosa, butiral polivinílico), granulado o escarchado (politetrafluoroetileno, arcilla montmorillonita), vermiculado (tetrametoximetl glicolurilo), martillado (los aditivos con efecto texturizado a los que se añaden unos pigmentos de aluminio).

En unos modos de realización de la invención, cuando se desea mejorar unas propiedades de la pieza de material termoplástico moldeada tales como la resistencia a los choques, la rigidez, la mejora de la resistencia a los UV, la mejora de la resistencia al fuego, además de los diversos aditivos, pigmentos y cargas que pueden contener las pinturas en polvo termoendurecibles y que han sido detallados anteriormente, dichas pastillas pueden comprender además por lo menos un compuesto complementario, preferentemente por lo menos un compuesto complementario seleccionado de entre el talco, el carbonato de calcio, el negro de carbón, los aditivos anti-UV (por ejemplo el óxido de zinc), el poliuretano, las fibras textiles (por ejemplo nylon o aramidas), los compuestos (por ejemplo unos compuestos que comprenden fibras de vidrio y una resina epoxi reticulada), los látex y los cauchos.

Entre estos compuestos complementarios mencionados anteriormente, algunos pueden proceder de desechos. Por ejemplo, puede tratarse de desechos de neumáticos, de la industria automóvil, de muebles. Así, además del reciclado de pinturas en polvo termoendurecibles, la invención presenta asimismo la ventaja de poder reciclar unos desechos de látex, de poliuretano o cualquier otro material de desechos.

De manera ventajosa, dichas pastillas tienen:

- unas dimensiones comprendidas entre 1 mm y 5 mm;
- un grosor comprendido entre 2 mm y 5 mm;
- una densidad comprendida entre 1,2 y 1,5.

Las pastillas pueden tener una forma esférica (por ejemplo un diámetro comprendido entre 1 mm y 5 mm) o bien una forma compleja cuyas dimensiones están ventajosamente comprendidas entre 1 mm y 5 mm.

De manera preferida, el porcentaje másico de polvos de dichas pastillas que está expresado con respecto a la masa total de dichas pastillas no excede del 10%.

Preferentemente, dichas pastillas no comprenden más del 5% de pastillas cuyo diámetro es superior a 8 mm, estando este porcentaje expresado con respecto a la masa total de dichas pastillas.

Las pastillas tales como las descritas anteriormente se pueden obtener mediante cualquier procedimiento de mezclado en estado fundido que se realiza en una extrusora configurada para fundir por calentamiento unas resinas y que está perfectamente al alcance del experto en la materia.

Las pastillas pueden ser fabricadas de la manera siguiente: mediante una extrusora (por ejemplo una extrusora de dos tornillos), se mezclan los constituyentes de las pastillas que han sido descritos anteriormente, a saber por lo menos una pintura en polvo termoendurecible y opcionalmente por lo menos un compuesto complementario de manera que se obtenga una mezcla homogénea.

En general, esta mezcla homogénea se obtiene a partir de una etapa de "premezcla" o de "alimentación separada" durante la cual todos los constituyentes de dichas pastillas son dispersados a alta velocidad. La realización de esta etapa de mezclado mecánico conduce a la dispersión en las resinas fundidas (y eventualmente endurecedores) que comprenden las pinturas en polvo termoendurecibles de los diversos aditivos, pigmentos y cargas que contienen y eventualmente de los compuestos complementarios que han sido añadidos para fabricar dichas pastillas.

Esta mezcla homogénea en estado fundido pasa después a través de una hilera, por ejemplo de forma rectangular de manera que se obtengan unas hojas (por ejemplo de 3 mm de grosor) que se solidifican por enfriamiento (por ejemplo sobre bandejas) y en las que se recortan unas pastillas con una máquina de recorte.

El enfriamiento se puede realizar por un secado bajo aire. Aunque esto pueda ser lento, presenta la ventaja de que las pastillas no captan humedad.

En otros modos de realización de la invención, las pastillas son obtenidas a partir de esta mezcla homogénea en 45 estado fundido que se solidifica después de su salida de la hilara por vía de granulación de hilos, de granulación anular de agua o de granulación bajo agua.

Las pastillas así fabricadas son ventajosamente tamizadas para obtener unas pastillas de granulometría 50 controlada y apropiada que permite su introducción en una tolva de alimentación de un dispositivo de moldeo por inyección. Durante esta etapa, el polvo generado es generalmente inferior al 2%. Las pastillas son almacenadas a continuación en unas bolsas estancas para evitar cualquier recogida de humedad que sería nefasta con el procedimiento de moldeo por invección.

- 55 Los granulados de material termoplástico pueden comprender por lo menos un material termoplástico seleccionado de entre:
 - las poliolefinas (por ejemplo los polietilenos (PE), en particular los PEHD (a saber los polietilenos de alta densidad), los PEBD (a saber los polietilenos de baja densidad) y los LLDPE (los polietilenos de baja densidad lineal), así como el polipropileno (PP);
 - los polivinílicos (por ejemplo el policloruro de vinilo (PVC), el poliacetocloruro de vinilo, el polialcohol vinílico, el poliacetato de vinilo, el policloruro de vinilideno, el polibutiral y poliformal de vinilo;
 - los poliestirénicos (por ejemplo el poliestireno (PS), los copolímeros tales como el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), el estireno-acrilonitrilo (SAN), el metilmetacrilato-butadieno-estireno (MBS), el

7

15

5

10

25

20

30

40

35

60

poli(estireno-b-butadieno-b-estireno (SB) (elastómero termoplástico) y el poliestireno-b-poliisopreno-b-poliestireno (SIS));

- los poliacrílicos y polimetacrílicos (por ejemplo polimetacrilato de metilo (PMMA), poliacrilonitrilo y copolímeros);
 - los poliacetales (por ejemplo polioximetileno (POM), poliformaldehído y copolímeros);
 - las poliamidas (por ejemplo PA6, PA11, PA12, PA6-6, PA 6-10);
 - los policarbonatos;

10

20

25

45

55

- los poliésteres lineales (por ejemplo polietileno tereftalato, polibutileno tereftalato);
- los celulósicos (por ejemplo acetato de celulosa, nitrato de celulosa);
 - los polímeros fluorados;
 - las polisulfonas;
 - los polisulfuros de fenileno.

La mezcla de la etapa a) contiene como máximo 50% de pastillas, siendo este porcentaje un porcentaje másico expresado con respecto a la masa total de dicha mezcla.

De manera preferida, dicha mezcla de la etapa a) comprende entre 10% y 50%, más preferentemente entre 10% y 30%, aún más preferentemente entre 10% y 20% de pastillas, siendo estos porcentajes unos porcentajes másicos expresados con respecto a la masa total de dicha mezcla de la etapa a).

- 30 En unos modos de realización de la invención, además de los granulados de material termoplástico y dichas pastillas, la mezcla de la etapa a) comprende por lo menos un componente auxiliar. Preferentemente, este componente auxiliar se selecciona de entre los plastificantes, las cargas, los pigmentos, los antioxidantes, los estabilizantes, los ignifugantes, los lubricantes y los antiestáticos.
- Los plastificantes son unas sustancias de baja volatilidad que se añaden a la mezcla con vistas a modificar principalmente las propiedades plásticas y elásticas del material termoplástico, y sin cambiar su naturaleza química. Las moléculas del plastificante actúan debilitando localmente las fuerzas de cohesión intermoleculares y hacen posible así el desplazamiento de segmentos de cadenas macromoleculares unas con respecto a las otras, lo cual tiene por efecto disminuir la rigidez del edificio molecular del material termoplástico.

Las familias de plastificantes más utilizadas son:

- los plastificantes primarios: los ftalatos, los adipatos y sebacatos, los aceites epoxidados, los plastificantes poliésteres, los fosfatos, los glicoles y sus derivados;
- los plastificantes secundarios: los ésteres de ácidos grasos, los derivados orgánicos clorados, los derivados del ácido tolueno sulfónico.
- Las cargas son unas sustancias orgánicas o minerales, vegetales o sintéticas que son añadidas al material termoplástico de manera que modifiquen sus propiedades físicas, térmicas, mecánicas y eléctricas o simplemente disminuyan su precio de coste.
 - Las propiedades así conferidas al material termoplástico dependen de la naturaleza y de la forma de la carga utilizada (polvos, fibras, filamentos, hojas, pequeñas bolas), así como de la cantidad añadida. Las cargas minerales mejoran las propiedades eléctricas, la resistencia al calor y a la humedad. Permiten aumentar asimismo la densidad de la materia a moldear y disminuir la retracción.
- De manera general, las cargas granulares tienen una baja interacción interfacial con el material termoplástico y se comportan como un agente de extensión inerte que sustituye, por efecto de masa, un cierto volumen del material termoplástico. Reducen el coste de la operación de moldeo, disminuyen la retracción y mejoran el aspecto de superficie y la resistencia. Las más utilizadas son la harina de madera, los polvos de carbonato de calcio, de caolín, de arcilla, de mica, de pizarra, el talco, la sílice, la harina de diatomeas, los sulfatos de bario y de calcio, la alúmina, los negros de carbón, el grafito coloidal, los desechos triturados de resinas sintéticas.
- 65 Las cargas fibrosas dan lugar a una interacción importante entre su superficie y la matriz del material termoplástico, lo cual explica su papel de refuerzo. Se obtiene así una mejor resistencia a los choques y una

mayor rigidez de la pieza de material termoplástico moldeada por inyección. Las utilizadas más habitualmente son las fibras de celulosa (cáñamo, yute, ramio, algodón y rayón), algunas fibras sintéticas, las fibras de amianto, de carbono y sobre todo las fibras de vidrios.

- 5 Los pigmentos pueden ser minerales (óxidos de sales metálicas de titanio, plomo, cromo, manganeso, cobalto, cadmio, hierro), orgánicos (azoicos y diazoicos copulados, colorantes de indanteno, negro de anilina y de petróleo) o mixtos (sales coloreadas de ácido orgánicas).
- Los pigmentos son añadidos en cantidad relativamente baja, 0,1 a 5% como máximo con respecto a la masa de la mezcla de la etapa a) del procedimiento de reciclaje según la invención.

La adición de antioxidante o de estabilizante en la mezcla de la etapa a) tiene como objetivo prevenir o simplemente retrasar la degradación de las materias plásticas bajo la acción del calor, de la luz y de los agentes oxidantes del aire.

Los estabilizantes están destinados especialmente a impedir la degradación térmica del material termoplástico durante la realización (por ejemplo en el moldeo por inyección) y a mantener sus propiedades físicas y mecánicas a lo largo de su utilización.

20 Existe una gama muy variada de productos estabilizantes, tanto minerales como orgánicos. Son asociados frecuentemente unos a los otros para obtener unos efectos sinergéticos, es decir una mayor eficacia de la mezcla con respecto a la de cada uno de los constituyentes.

Sus contenidos másicos en la mezcla de la etapa a) del procedimiento de reciclaje según la invención son bastante débiles (entre 0,25 y 3% de la masa de dicha mezcla de la etapa a)). Se trata, por ejemplo:

- de sales metálicas: estearatos de aluminio, de zinc, de plomo, de sodio, de cadmio, de magnesio, de calcio o de bario; lauratos de bario, de cadmio, de estaño; maleatos, ftalatos y naftenatos;
- de compuestos órgano-metálicos: dilaurato y maleato de dibutilestaño y mercáptidos de dialquilestaño;
- de derivados epóxidos: aceites epoxidados de soja o de ricino.

Los absorbedores de ultra-violetas tienen por función evitar las reacciones de foto degradación de los polímeros.

Los más utilizados son unas benzofenonas y unos benzotriazoles. Se utilizan también unos complejos del níquel, del negro de carbón, del dióxido de titanio y del óxido de zinc.

Los anti-oxidantes se oponen generalmente a la rotura de las uniones en las macromoléculas bajo la acción del oxígeno. Son unas aminas aromáticas como las fenilnaftilaminas, unos fenoles, unos fosfitos orgánicos.

Los ignifugantes o retardadores de combustión tienen como papel mejorar el comportamiento ante el fuego. Son unos compuestos fosforados, unos compuestos halogenados, unos compuestos del antimonio, unos compuestos del boro, unos hidratos de aluminio.

Los lubricantes tienen como objetivo evitar que el material termoplástico se adhiera al metal de los utillajes. Son por ejemplo unos estearatos metálicos, unos ésteres de ácido graso, unas ceras de hidrocarburos.

Los antiestáticos están destinados a evitar la acumulación de las cargas eléctricas. Son por ejemplo unas aminas, unas sales de amonio y unos fosfatos orgánicos.

Así, a la vista de los constituyentes tan variados que se han detallado anteriormente, y que la mezcla de la etapa a) es susceptible de comprender, esta última puede ser una mezcla compleja.

La pieza de material termoplástico moldeada por inyección según el procedimiento de reciclaje según la invención puede tener numerosas y variadas composiciones. Su composición está establecida en función de la aplicación a la cual está destinada.

En los modos de realización de la invención, en los que la mezcla de la etapa a) comprende además por lo menos un componente auxiliar:

- una primera parte de este componente auxiliar ha sido incorporada en el material termoplástico durante la fabricación de los granulados de material termoplástico y la segunda parte de este componente auxiliar es incorporada en la tolva de alimentación del dispositivo de moldeo por inyección,
- 65 o

15

30

40

50

60

- la totalidad de este componente auxiliar ha sido incorporada en el material termoplástico durante la fabricación de los granulados de material termoplástico,

0

 la totalidad de este componente auxiliar es incorporada en la tolva de alimentación del dispositivo de moldeo por inyección.

De manera preferida, son los pigmentos (en particular los anti-ultravioletas) y las cargas minerales los que son incorporados en la tolva de alimentación.

Los aditivos, pigmentos y cargas de las pastillas que están contenidos en las pinturas en polvo termoendurecibles, y llegado el caso, los compuestos complementarios que han sido incorporados durante la fabricación de dichas pastillas, así como los componentes auxiliares que han sido incorporados en los granulados de material termoplástico durante su fabricación y/o que son incorporados en la tolva de alimentación tienen una función importante ya que pueden presentar unas estructuras químicas tales que se crean unos enlaces químicos por reticulación con las resinas de las pinturas en polvo termoendurecibles, así como con el o los polímero(s) termoplástico(s) del material termoplástico durante el avance de la mezcla en el tornillo de plastificación. En general, son unos enlaces químicos de superficie. Se obtiene una mezcla química homogénea.

20

35

40

45

50

60

65

15

5

Como se ha explicado anteriormente, las resinas que contienen los desechos de pinturas en polvo termoendurecibles no han reticulado todavía. Reticularán dentro del tornillo de plastificación, y así se crean los enlaces químicos tales como se han mencionado anteriormente.

El procedimiento de reciclaje según la invención presenta la ventaja de que unas pastillas de desechos de pinturas en polvo termoendurecibles son añadidas no sólo como simples cargas inertes para el moldeo por inyección de una pieza de material termoplástico (en particular para disminuir su precio de coste), sino más precisamente como cargas denominadas "activas" o dicho de otra manera "reactivas", y debido a que estas pastillas comprenden en particular unos compuestos todavía no reticulados (a saber unas resinas) que reticularán en el tornillo de plastificación de manera que se creen unos enlaces químicos tales como se han detallado anteriormente.

En la etapa a) del procedimiento de reciclaje, las pastillas de desechos de pinturas en polvo termoendurecibles, los granulados de material termoplástico, y opcionalmente unos componentes auxiliares son introducidos en una tolva de alimentación de un dispositivo de moldeo por invección.

En la etapa b) del procedimiento de reciclaje, la mezcla que contiene por lo menos los granulados de un material termoplástico, las pastillas, y eventualmente los componentes auxiliares, cae por gravedad en el tornillo de plastificación. Este tornillo gira y se retrae al mismo tiempo que se funde la mezcla. Al principio del tornillo de plastificación, la temperatura es generalmente de aproximadamente 40°C. Después, a lo largo del camino en el tornillo de plastificación, la mezcla se funde, ya que la temperatura aumenta progresivamente por calentamiento térmico y por calentamiento mecánico debido a las fricciones de los constituyentes de la mezcla, así como su paso al entrehierro (a saber el espacio que existe entre el tornillo de plastificación y el forro) para alcanzar la temperatura de inyección. Esta temperatura, por ejemplo cuando el material termoplástico comprende unas poliolefinas, está comprendida entre 180 y 260°C. La elección de la temperatura de inyección es importante, ya que condiciona la fluidez de la materia de dicha mezcla: cuanto más caliente esté la materia, más fluida será.

De manera ventajosa, el volumen de materia en el tornillo de plastificación está comprendido entre dos y cuatro veces el volumen de la pieza a moldear.

Si el volumen de materia en el tornillo de plastificación es superior a cuatro veces el de la pieza a moldear, una parte de la materia a moldear permanecerá demasiado tiempo en el tornillo de plastificación y tiene así el riesgo de ser degradada.

Si el volumen de materia en el tornillo de plastificación es inferior a dos veces el de la pieza a moldear, la mezcla de los diferentes constituyentes de la pieza a moldear tiene el riesgo de no ser homogénea. La pieza moldeada puede presentar entonces unos defectos de aspecto (por ejemplo unas marcas).

El dimensionamiento y la elección del tornillo de plastificación están perfectamente al alcance del experto en la materia.

Al principio del tornillo de plastificación (a saber cerca de la tolva de alimentación), la temperatura se sitúa generalmente entre 40°C y 120°C de tal manera que las pastillas se funden y se vuelven líquidas, mientras que el material termoplástico permanece en forma de granulados. Las pastillas se mezclan así rápidamente al material termoplástico.

El hecho de que las pastillas se fundan permite la difusión de los eventuales componentes auxiliares que han sido incorporados en la tolva de alimentación, así como de los aditivos, de las cargas, de los pigmentos, y llegado el caso, de los compuestos complementarios, que están contenidos en dichas pastillas.

- A este respecto, conviene observar que entre los aditivos, cargas, pigmentos y compuestos complementarios que se han descrito anteriormente, algunos se presentaban en forma de polvo antes de su incorporación en dichas pastillas; lo cual no hubiera permitido su introducción directamente en el tornillo de plastificación.
- Así, el hecho de haber incorporado estos aditivos, cargas, pigmentos y compuestos complementarios que en origen estaban en estado pulverulento en la composición de las pastillas es particularmente ventajoso. En efecto, cuando la resina de las pinturas en polvo termoendurecibles de dichas pastillas comienza a fundirse, los aditivos, cargas, pigmentos, y llegado el caso, los compuestos complementarios, que eventualmente para algunos de ellos estaban en origen en forma pulverulenta, se difundirán de manera homogénea dentro del material termoplástico que comprende la mezcla.
- En otras palabras, las resinas de las pinturas en polvo termoendurecibles que contienen las pastillas cuando se funden, sirven de aglutinante para los aditivos, cargas, pigmentos presentes en la composición de estas pinturas en polvo, y llegado el caso, de los compuestos complementarios que han sido añadidos durante la fabricación de dichas pastillas, así como a los componentes auxiliares antes citados. Estos diversos aditivos, cargas, pigmentos, compuestos complementarios y componentes auxiliares se encuentran así en un medio líquido, a una temperatura ya relativamente importante ya que las resinas de las pinturas en polvo se han fundido. Su difusión dentro del material termoplástico es excelente.
- Esta función de difusión dentro del material termoplástico de los aditivos, cargas, pigmentos, compuestos complementarios y componentes auxiliares gracias a la resina contenida en los desechos de pinturas en polvo termoendurecibles constituye otra ventaja del procedimiento de reciclaje según la invención.
- Así, gracias a esta excelente difusión cuando tiene lugar el paso al tornillo de plastificación que induce una distribución homogénea de los aditivos, cargas, pigmentos, compuestos complementarios y componentes auxiliares dentro del material termoplástico, esto presenta la ventaja de que la pieza moldeada así obtenida con el procedimiento de reciclaje según la invención es perfectamente homogénea.
 - A continuación, en la porción central del tornillo de plastificación, el polímero termoplástico se funde. La mezcla de materias resultante por lo tanto de la fusión de las pastillas, y después, de los granulados de material termoplástico se vuelve muy homogénea. Se producen unas reacciones de reticulación en este nivel del tornillo de plastificación, así como se forman unos gases. Unos enlaces químicos pueden crearse entre el polímero termoplástico y unos compuestos complementarios y componentes auxiliares, así como con la resina contenida en los desechos de pinturas en polvo termoendurecibles. La temperatura es del orden de 140°C.

- 40 Al final de tornillo de plastificación, con la presión utilizada para la inyección de la mezcla de materias, los gases son evacuados circulando entre a boquilla de inyección y el molde, es decir antes de que dicha mezcla de materia entre en el molde. Esto presenta la ventaja de que las piezas moldeadas con el procedimiento según la invención no presenten burbujas y por lo tanto ningún defecto de porosidad.
- La presión a la salida de tornillo de plastificación puede ser de aproximadamente 350 bar. Esta presión depende de la pieza a moldear y de sus dimensiones.
- Además, al final de tornillo de plastificación, las reacciones de reticulación son todavía más importantes, ya que se trata de la zona más caliente del tornillo de plastificación. La temperatura está comprendida entre 180°C y 230°C, preferentemente entre 180°C y 220°C. No excede de 230°C, ya que por encima de esta temperatura, las reacciones de reticulación serían demasiado importantes y la formación de los gases impediría la dosificación de la prensa. En efecto, la desgasificación debe ser controlada.
- La temperatura está controlada a lo largo del tornillo de plastificación con el fin de que la reticulación se lleve a cabo de manera continua y evitar que no sea demasiado rápida y de manera local; lo cual podría contribuir a perjudicar la homogeneidad de la pieza moldeada por inyección. En otras palabras, se evita cualquier calentamiento local dentro del tornillo de plastificación (en particular al final de tornillo) con el fin de que la reticulación se lleve a cabo de manera continua y dentro de cualquier mezcla fundida que es moldeada en la etapa siguiente del procedimiento.
 - Durante la etapa c) del procedimiento de reciclaje según la invención, se producen unas reacciones de reticulación dentro de la mezcla. Se trata de la reticulación de las resinas termoendurecibles que contienen las pastillas de desechos de pintura.
- Así, a la diferencia de los procedimientos de reciclaje de desechos de pintura tales como los descritos en los dos documentos de patente japoneses mencionados anteriormente, la originalidad del procedimiento según la

invención reside en el hecho de que la reticulación de las resinas termoendurecibles (a saber una reacción exotérmica que se acompaña de una liberación de gases) se produce en el tornillo de plastificación y por lo tanto no en el molde. La desgasificación de la mezcla de materias se realiza antes de la incorporación de la materia a moldear en el molde. Esto procura las ventajas tales como las detalladas anteriormente, a saber en particular una buena homogeneidad de la mezcla de las materias y la ausencia de burbujas dentro de la pieza moldeada debido a la desgasificación antes de la incorporación de la materia a moldear en el molde.

Una vez fundida la mezcla, es almacenada sobre la parte delantera del tornillo de plastificación. Un pistón en la parte trasera del tornillo de plastificación permite la inyección en el molde.

La dosificación del volumen de la mezcla inyectada es importante, ya que se necesita inyectar el volumen que corresponde al volumen del molde.

La etapa de moldeo se descompone en las tres etapas siguientes:

15

10

5

 una fase de llenado durante la cual el pistón del dispositivo de moldeo por inyección empuja la mezcla en el molde. Esta fase es muy rápida, del orden de algunos segundos. La presión al final del llenado alcanza su máximo y se vuelve muy importante, de 500 a 1000 bar. Al estar frío el molde, la materia de la mezcla que entra en contacto con las paredes se enfría;

20

 una fase de compactación durante la cual una vez llenado el molde, se sigue alimentando el núcleo de la pieza de material termoplástico, ya que dicho material al enfriarse, se contrae. Las presiones son importantes: 2/3 de la presión máxima;

25

 una fase de enfriamiento durante la cual ninguna materia puede ser introducida ya que es demasiado viscosa. El utillaje enfría el conjunto de la pieza de material termoplástico por conducción en las paredes.
 Esta etapa es la más larga de las tres etapas de moldeo.

30

Estas tres etapas se realizan según unos parámetros apropiados que dependerán de la composición de la pieza de material termoplástico moldeada por inyección, del volumen a inyectar, de las longitudes de flujo y del grosor de la pieza.

En las etapas de llenado del molde, así como de compactación, las reacciones de reticulación continúan hasta la fase de enfriamiento. Los gases son evacuados a nivel del utillaje por los planos de junta, así como el aire aprisionado en el dispositivo antes de la inyección. Las fuertes presiones permiten evacuar fácilmente estos gases.

En inyección, para cada pieza, se procede a un ajuste de máquina, con un protocolo bien determinado:

40 Se ajusta la etapa de llenado, después la de compactación, y por último la de enfriamiento.

El tonelaje de la prensa, así como la capacidad de dosificación de la prensa son calculados en función de las características de la pieza a moldear (volumen, grosor de pared, presión de inyección).

- 45 Por último, la elección del tamaño del tornillo de plastificación es muy importante. En efecto, un tornillo de plastificación demasiado voluminoso hará que la materia se estanque a altas temperaturas, lo cual puede degradarla.
- La inyección puede ser simulada en ordenador antes de realizar el utillaje. En el inicio de cada serie, los parámetros son reajustados en función del resultado obtenido en la pieza (variación de peso, de aspecto).

Como se ha explicado anteriormente, la pieza de material termoplástico moldeada por inyección con el procedimiento de reciclaje según la invención presenta una perfecta homogeneidad gracias a una excelente difusión de los aditivos, cargas, pigmentos, compuestos complementarios y componentes auxiliares dentro del material termoplástico en el paso de la mezcla por el tornillo de plastificación.

Además, dicha pieza moldeada presenta excelentes propiedades mecánicas. En efecto, en comparación con una pieza moldeada de material termoplástico equivalente, pero en el que no se han añadido pastillas de desechos de pinturas en polvo termoendurecibles, la pieza moldeada con el procedimiento de reciclaje según la invención presenta:

- un módulo de Young más elevado;
 - una mejor tensión a la rotura;
 - un alargamiento a la rotura más bajo.

65

55

60

Además, la pieza moldeada presenta una buena resistencia a los choques, así como a los rayos UV.

Dicha pieza moldeada presenta la ventaja de ser perfectamente reciclable según las técnicas clásicas de reciclaje de los materiales termoplásticos. Por ejemplo, puede tratarse de técnicas que utilizan en particular una etapa de trituración, y después un moldeo por inyección de materiales termoplásticos. El inventor de la presente invención ha constatado en efecto que dicha pieza moldeada se comportaba como cualquier material termoplástico, a saber que después de la trituración, está pieza podía refundirse perfectamente en el forro de un tornillo de plastificación.

Además, cuando la mezcla de la etapa a) está desprovista de componentes auxiliares, en otras palabras que está constituida esencialmente por los granulados de material termoplástico y de pastillas de desechos de pintura en polvo termoendurecibles, la pieza moldeada con el procedimiento de reciclaje según la invención presenta, durante el moldeado, una retracción baja, incluso una retracción nula. Esto es perfectamente ventajoso para la realización del moldeo por inyección. Así, la incorporación de las pastillas de desechos de pinturas en polvo termoendurecibles dentro del material termoplástico durante el procedimiento de reciclaje según la invención presenta asimismo la ventaja de no tener ninguna consecuencia sobre la retracción durante el moldeo por inyección de dicho material termoplástico.

La invención se comprenderá mejor con la ayuda de la descripción detallada expuesta a continuación con referencia a los dibujos adjuntos que representan, a título de ejemplo no limitativo, unos resultados experimentales sobre las propiedades mecánicas de piezas moldeadas por inyección con el procedimiento de reciclaje según la invención.

La figura 1 representa un diagrama del módulo de Young de piezas de polipropileno de grado 12 (a continuación abreviado "PP 12") moldeadas por inyección con el procedimiento de reciclaje según la invención en función del contenido másico en pastillas de desechos de pinturas en polvo.

La figura 2 representa un diagrama del módulo de Young de piezas de polietileno de grado 8 (a continuación abreviado "PE 8") moldeadas por inyección con el procedimiento de reciclaje según la invención en función del contenido másico en pastillas de desechos de pintura en polvo.

La figura 3 representa un diagrama del alargamiento a la rotura de estas piezas de PP 12 en función del contenido másico en dichas pastillas.

La figura 4 representa un diagrama del alargamiento a la rotura de estas piezas de PE 8 en función del contenido másico en dichas pastillas.

La figura 5 representa un diagrama de la tensión a la rotura de estas piezas de PP 12 en función del contenido másico en dichas pastillas.

40 La figura 6 representa un diagrama de la tensión a la rotura de estas piezas de PE 8 en función del contenido másico en dichas pastillas.

Parte experimental:

5

20

25

30

35

- 45 Se han realizado unos experimentos con unas pastillas que se fabricaron a partir de desechos de pintura en polvo termoendurecibles. Dichas pastillas tenían la composición siguiente expresada en porcentajes másicos expresados con respecto a la masa total de una pastilla:
 - 73,8% de resina poliéster;
 - 16,2% de resina epoxi;
 - 3% de aditivos que contienen una mezcla de poliacrilato y de benzoina;
 - 5% de cargas que contienen una mezcla de carbonato de calcio y de óxido de sílice;
 - 2% de pigmentos que eran unos óxidos de hierro.
- Estas pastillas se añadieron según diferentes contenidos másicos para el moldeo por inyección de polipropilenos (a continuación abreviado "PP") y polietilenos (a continuación abreviado "PE") que presentaban diferentes grados. Más precisamente, se ensayaron los grados 2, 8, 12, 16 y 30 de estos dos polímeros.
- Las pastillas se incorporaron según los contenidos másicos siguientes: 5, 10, 15, 20, 25 y 30%. Estos contenidos másicos representan la masa de dichas pastillas con respecto a la masa de la mezcla constituida por los granulados del polímero termoplástico (PP o PE) y dichas pastillas. Por ejemplo, una tasa del 5% significa que la masa de pastillas incorporada en la tolva de alimentación correspondía al 5% de la masa de la mezcla que contenía por lo tanto además 95% de polímero termoplástico (PP o PE).
- 65 El grado de un polímero es una manera de caracterizar la fluidez de dicho polímero en caliente, es decir alrededor de 220°C.

El principio de la medición del grado o dicho de otra manera, del índice de fluidez en caliente (abreviado según el acrónimo "IFC") se basa en la medición de la masa de materia termoplástica que atraviesa una hilera dada (diámetro de 1,16 a 2,1 mm) bajo la acción de una presión definida (masa), durante un tiempo dado (120 a 600 segundos) y a una temperatura fijada según NFT51-016 e ISO 1133. Por ejemplo, para los PP, la masa es de 2 kg, la temperatura de 230°C, el diámetro de hilera de 2,1 mm y el tiempo de 600 segundos. El índice de fluidez en caliente corresponde a la longitud de flujo. Este índice varía de 0,1 a 1 para la extrusión y debe ser superior a 4 para la inyección. Los grados estándares están comprendidos entre 8 y 20.

Durante estos experimentos, se ha validado la capacidad para realizar sin problema una serie de moldeos por inyección con el procedimiento de reciclaje.

En cada combinación de polímero termoplástico y de contenido másico de pastillas, se efectuaron unos ajustes de la prensa a inyectar equipada con un tornillo de plastificación.

La prensa a inyectar que se ha utilizado durante los experimentos era una prensa comercializada por la compañía BILLION bajo la denominación comercial DIXIT 500.

Cuanto más importante era el contenido másico de las pastillas, más débil tenía que ser la temperatura de la mezcla en el tornillo de plastificación, en particular al final del tornillo de plastificación. En efecto, la reticulación (que es particularmente importante al final del tornillo de plastificación) aporta localmente un calor suplementario.

Además, se ha constatado que el grado del polímero termoplástico (dicho de otra manera su fluidez) se debía tener en cuenta para la realización de los parámetros de inyección. En efecto, para unos grados elevados, con unos contenidos másicos de pastillas elevados, se pueden encontrar unos problemas de dosificación que necesitan adaptar los parámetros de inyección. Con unos grados bajos (a saber un polímero viscoso), las pastillas de desechos de pinturas tienen por efecto mejorar el llenado del molde.

La determinación de los parámetros de inyección está perfectamente al alcance del experto en la materia quien sabrá, a partir de ensayos de rutina, elegirlos de manera apropiada en función del grado del material termoplástico y de la cantidad de pastillas que añade a la mezcla.

Durante estos experimentos, al principio del tornillo de plastificación (a saber cerca de la tolva de alimentación), la temperatura era de 40°C. Después, en los tramos siguientes del tornillo de plastificación, la temperatura era de 200°C, 220°C, y después 230°C.

La presión a la salida del tornillo de plastificación era de 350 bar.

5

15

25

35

Durante estos experimentos, la pieza de material termoplástico moldeada por inyección tenía un tamaño de 100 x 100 mm y un grosor de 2 mm.

En las tablas 1 y 2 siguientes se detallan los resultados de las inyecciones en función de los contenidos másicos de las pastillas y de los polímeros inyectados.

- 45 El resultado "OK" significa que se ha validado la inyección: una serie de 20 piezas mínimo ha podido ser realizada en modo automático (a saber sin intervención en la prensa a inyectar). Esto corresponde a unas condiciones de procesos de inyección en serie que son perfectamente normales y apropiadas para obtener una buena cadencia industrial, por lo tanto una excelente productividad.
- 50 El resultado "bien" significa que han sido necesarios unos ajustes de la prensa a inyectar para realizar unas series de por lo menos 20 piezas.

El resultado "medio" significa que se han obtenido unas piezas, pero necesitando un número importante de ajustes de la prensa a inyectar; lo cual ha limitado el número de piezas obtenidas por serie y confería al procedimiento de moldeo un interés menor desde el punto de vista de su productividad.

Contenido másico de las pastillas	PP grado 2	PP grado 8	PP grado 12	PP grado 16	PP grado 30
5%	OK	OK	OK	OK	OK
10%	OK	OK	OK	OK	OK
15%	OK	OK	OK	OK	OK
20%	OK	OK	OK	OK	Bien
25%	Bien	Bien	Bien	Bien	Medio
30%	Bien	Bien	Medio	Medio	Medio

Tabla 2 que detalla los resultados de inyección sobre polietileno

Contenido másico de las pastillas	PE grado 2	PE grado 8	PE grado 12	PE grado 16	PE grado 30
5%	OK	OK	OK	OK	OK
10%	OK	OK	OK	OK	OK
15%	OK	OK	OK	OK	OK
20%	OK	OK	OK	OK	Bien
25%	Bien	Bien	Bien	Bien	Medio
30%	Bien	Bien	Medio	Medio	Medio

5 A la vista de los resultados de las tablas 1 y 2, se constata que se obtienen los mismos resultados con PP o PE.

Cuanto más elevado es el grado del polímero termoplástico, más ventajoso es, con el fin de obtener una cadencia de producción elevada de las piezas moldeadas, que el contenido másico en pastillas sea bajo. En efecto, para unos grados elevados con unos contenidos másicos de pastillas elevados, los ajustes de la prensa a inyectar aminoran la productividad de la fabricación de las piezas moldeadas con el procedimiento de reciclaje según la invención.

Se han realizado otros experimentos con unas pastillas cuya composición, expresada en porcentajes másicos con respecto a la masa total de una pastilla, era la siguiente:

- 60,3% de resina poliéster;

10

15

20

25

35

40

- 29,7% de resina epoxi;
- 3% de aditivo que contiene una mezcla de poliacrilato y de benzoina;
- 5% de cargas que contienen una mezcla de carbonato de calcio y de óxido de sílice;
- 2% de pigmentos que eran unos óxidos de hierro.

Se obtuvieron unos resultados similares a los detallados en las tablas 1 y 2. La inyección se ha podido realizar necesitando a veces algunos ajustes. Esto demuestra que el procedimiento de reciclaje según la invención se puede realizar con unas composiciones de pinturas en polvo termoendurecibles variadas.

A continuación, se determinaron las propiedades mecánicas de las piezas moldeadas por inyección con el procedimiento de reciclaje según la invención.

La tabla 3 siguiente detalla, en función del contenido másico de las pastillas (que tienen la composición siguiente: 73,8% de resina poliéster; 16,2% de resina epoxi; 3% de aditivo que contiene una mezcla de poliacrilato y de benzoina; 5% de cargas que contienen una mezcla de carbonato de calcio y de óxido de sílice; 2% de pigmentos en forma de óxidos de hierro) que estaban contenidas en la mezcla constituida por dichas pastillas y por los granulados de respectivamente los polímeros termoplásticos siguientes:

- un polietileno de grado 8 (PE 8);

- un polipropileno de grado 12 (PP12),

la cota media de la pieza moldeada así obtenida, y en comparación con una pieza moldeada sin estas pastillas (contenido másico igual a 0%).

La pieza moldeada por inyección tenía un tamaño de 100 x 100 mm. Es por eso que, en la tabla 3, se detallan las cotas medias de las piezas moldeadas que se han calculado a partir de las mediciones de las dimensiones de dichas piezas.

45 Tabla 3 que detalla las cotas de las piezas moldeadas con el procedimiento de reciclaje según la invención

Contenido másico de pastillas	PE 8 cota en mm	PP 12 cota en mm
0%	101,2	100,6
5%	101	100,5
10%	101,5	100,2
20%	101,3	100,8
30%	101,2	100,7
40%	101,4	100,1
50%	101.5	100.9

A la vista de los resultados de la tabla 3, se constata que la retracción permanece inalterada.

La tabla 3 demuestra así que la presencia de pastillas de desechos de pinturas en polvo termoendurecibles en la

mezcla de la etapa a) del procedimiento de reciclaje según la invención no tiene ningún impacto sobre las cotas de la pieza moldeada por inyección. En otras palabras, dichas pastillas no influyen sobre la retracción del material termoplástico durante su moldeo. El hecho de que dichas pastillas no inducen ninguna retracción es particularmente ventajoso en la concepción del moldeo por inyección de la pieza de material termoplástico.

A continuación, se determinó el módulo de Young, el alargamiento a la rotura, la tensión a la rotura y la resistencia a los choques sobre estas piezas moldeadas por inyección con el procedimiento de reciclaje según la invención.

- Por "módulo de Young" se entiende el módulo secante determinado por una deformación convencional, según el ensayo de tracción de los termoplásticos, según la norma NFT 51-034. El ensayo se ha realizado sobre una muestra normalizada según esta norma de dimensión 150 x 20 x 4 mm, de sección de rotura de 10 x 4 mm. Las muestras se moldearon por inyección como se preconiza por la norma.
- La tensión de rotura, así como el alargamiento a la rotura se determinaron según esta misma norma (NFT 51-034), con el mismo ensayo de tracción.

Por resistencia a los choques, se entiende la medición de resiliencia según el ensayo Charpy, según la norma NFT 51-035. La muestra utilizada se ha moldeado según las preconizaciones normalizadas. El ensayo se realizó para una muestra sin mellas, a temperatura ambiente (20°C).

La tabla 4 siguiente detalla el módulo de Young, el alargamiento a la rotura y la tensión a la rotura en función del contenido másico de pastillas en la pieza de PP 12.

Tabla 4 que detalla el módulo de Young, el alargamiento a la rotura y la tensión a la rotura en función del contenido másico de pastillas en la pieza de PP 12

% de pastilla	Módulo de Young (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)	Tensión a la rotura (MPa)
0%	1350	73	16
10%	1394	41	18
15%	1431	31	18
20%	1470	25	20
25%	1512	19	20
30%	1542	13	22

La tabla 5 siguiente detalla el módulo de Young, el alargamiento a la rotura y la tensión a la rotura en función del contenido másico de pastillas en la pieza de PE 8.

Tabla 5 que detalla el módulo de Young, el alargamiento a la rotura et la tensión a la rotura en función del contenido másico de pastillas en la pieza de PE de grado 8

% de pastilla	Módulo de Young (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)	Tensión a la rotura (MPa)	
0%	800	88	13	
10%	886	55	15	
15%	944	43	16	
20%	999	39	18	
25%	1067	35	19	
30%	1120	29	19	

Estas propiedades mecánicas están presentadas asimismo en:

- la figura 1 que representa un diagrama del módulo de Young (expresado en MPa) de estas piezas de PP 12 moldeadas por inyección con el procedimiento de reciclaje según la invención en función del contenido másico en las pastillas;
- la figura 2 que representa un diagrama del módulo de Young de estas piezas de PE 8 moldeadas por inyección con el procedimiento de reciclaje según la invención en función del contenido másico en dichas pastillas;
- la figura 3 que representa un diagrama del alargamiento a la rotura (expresado en porcentaje) de estas piezas de PP 12 moldeadas en función del contenido másico en las pastillas;
- la figura 4 que representa un diagrama del alargamiento a la rotura de estas piezas de PE 8 en función del contenido másico en las pastillas;

20

25

30

5

35

45

40

- la figura 5 que representa un diagrama de la tensión a la rotura (expresada en MPa) de estas piezas de PP 12 en función del contenido másico en las pastillas;
- la figura 6 que representa un diagrama de la tensión a la rotura de estas piezas de PE 8 en función del contenido másico en las pastillas.

A la vista de los resultados presentados en las tablas 4 y 5 y representadas en las figuras 1 a 6, se constata que:

- cuanto más elevado sea el contenido másico en pastillas, más elevado es el módulo de Young;
- cuanto más elevado sea el contenido másico en pastillas, más disminuye el porcentaje de alargamiento a la rotura:
- cuanto más elevado sea el contenido másico en pastillas, más aumenta la tensión a la rotura.

La presencia de pastillas de desechos de pintura en polvo termoendurecibles en la mezcla de la etapa a) para el moldeo por inyección de material termoplástico mejora las propiedades mecánicas de la pieza moldeada así obtenida.

El aumento de las propiedades mecánicas de la pieza moldeada con el procedimiento de reciclaje según la invención es como media de alrededor del 20% con respecto a la pieza moldeada de material termoplástico equivalente, pero en el que no se han añadido pastillas de desechos de pinturas en polvo termoendurecibles. Este porcentaje de aumento de las propiedades mecánicas puede ser más importante, y alcanzar incluso el valor del 50%. Este es el caso cuando las propiedades mecánicas del material termoplástico como tal son débiles. Las pastillas de desechos de pinturas en polvo termoendurecibles tienen entonces un verdadero impacto sobre las propiedades mecánicas de la pieza moldeada en material termoplástico.

La tabla 6 siguiente proporciona los resultados de resistencia al choque de las piezas moldeadas de PP 12 descritas anteriormente en función del contenido másico en pastillas (a saber de composición: 73,8% de resina poliéster; 16,2% de resina epoxi; 3% de aditivos que contienen una mezcla de poliacrilato y de benzoina; 5% de cargas que contienen una mezcla de carbonato de calcio y de óxido de sílice; 2% de pigmentos en forma de óxidos de hierro).

Tabla 6 que detalla los resultados de resistencia al choque

Гинация	Desistancia al abassus (K I/m2)	Tina da natura
Ensayos	Resistencia al choque (KJ/m2)	Tipo de rotura
0%	1	Sin rotura
10%	1	Sin rotura
20%	1	Sin rotura
30%	12	Rotura frágil

A la vista de los resultados de la tabla 6, se desprende que la resistencia al choque de la pieza de PP 12 moldeada por inyección según el procedimiento de reciclaje según la invención está poco modificada en comparación con la de una pieza moldeada de PP 12 pero en ausencia de dichas pastillas. A partir de un contenido másico del 30% de dichas pastillas, las piezas moldeadas de PP 12 pueden empezar a volverse un poco frágiles.

En general, en todos los materiales, la resistencia a los choques disminuye con el aumento del módulo de Young. En las piezas moldeadas según el procedimiento de reciclaje según la invención, se encuentra de nuevo este fenómeno, pero en menor medida. En efecto, la rigidez (es decir el módulo de Young) y el choque son dos propiedades mecánicas contradictorias. La conservación de la resistencia al choque asociada a un módulo de Young elevado es una característica buscada de los materiales. Las piezas moldeadas con el procedimiento de reciclaje según la invención presentan esta ventaja.

A continuación, se realizaron unos ensayos de envejecimiento acelerado sobre estas mismas piezas moldeadas de PP 12 según el procedimiento de reciclaje según la invención.

El principio consistió en colocar unas muestras de estas piezas moldeadas bajo unas lámparas de argón, para simular una exposición al Sol. Además, un hilo de agua (1 litro/minuto) caía sobre la muestra. El ensayo duró varios meses. Todos los meses, se analizaron las muestras, de manera visual, y después mecánica, con unos ensayos de tracción.

55 Según este protocolo experimental de exposición bajo unas lámparas de argón: un mes de ensayo correspondía aproximadamente a un año de exposición en condiciones naturales, bajo clima templado (por ejemplo en Francia).

La tabla 7 detalla a continuación los resultados de tensión a la rotura de las diferentes muestras en función del tiempo y del contenido másico de las pastillas en la pieza moldeada de PP 12.

60

5

10

15

30

35

40

45

Tabla 7 que detalla los resultados de tensión a la rotura de las muestras de piezas de PP 12 moldeadas según el procedimiento de reciclaje según la invención en comparación con una pieza desprovista de pastillas

Mes de ensayo	0%	10%	20%	30%
0	Rotura 14 MPa	Rotura 16 MPa	Rotura 18 MPa	Rotura 20 MPa
0,5	Rotura 12 MPa	Rotura 16 MPa	Rotura 18 MPa	Rotura 20 MPa
1	Rotura directa El material	Rotura 15 MPa La	Rotura 18 MPa	Rotura 20 MPa
	es sinterizable	superficie se ha blanqueado		
1,5		Rotura 15 MPa	Rotura 18 MPa	Rotura 19 MPa
2		Rotura 14 Mpa	Rotura 17 MPa	Rotura 19 MPa
2,5		Rotura 14 MPa	Rotura 14 MPa	Rotura 17 MPa
3		Rotura 13 MPa	Rotura 15 MPa	Rotura 18 MPa
3,5		Rotura 11 Mpa	Rotura 15 MPa	Rotura 16 MPa
4		Rotura 10 Mpa	Rotura 14 MPa	Rotura 16 MPa

5 Los resultados de la tabla 7 para las piezas de PP 12 moldeadas según el procedimiento de reciclaje según la invención son excelentes.

Cuando se han moldeado las piezas de PP 12 con unas pastillas de desechos de pinturas en polvo termoendurecibles, se observa una clara mejora de la resistencia a los UV.

La superficie se ha blanqueado rápidamente, se ha impactado el aspecto de superficie.

Sin embargo, se han conservado las resistencias mecánicas.

10

35

40

45

50

15 El descenso de las propiedades mecánicas es ineluctable: se obtienen las mismas pérdidas con un aditivo anti-UV. Sin embargo. las pérdidas con unas piezas moldeadas de PP 12 moldeadas con el procedimiento de reciclaie son del orden del 30% en 4 años (lo cual corresponde por lo tanto a 4 meses de ensayo), lo cual es remarcable.

El poliéster contenido en las pastillas debe crear unas barreras en el interior de la pieza. En superficie, este 20 polímero se degrada y se blanquea.

El parámetro del grosor de la pieza debe tenerse en consideración: una pieza demasiado delgada puede degradarse rápidamente.

Se ha realizado un ensayo equivalente, pero en condiciones reales. Los resultados son similares. 25

Para ello, se han colocado unas mismas piezas en el exterior a pleno Sol y expuestas a la intemperie.

Al cabo de un año, la pieza moldeada en ausencia de pastillas de desechos de pintura en polvo 30 termoendurecibles era quebradiza, mientras que las piezas moldeadas según el procedimiento de reciclaje según la invención han mantenido sus propiedades mecánicas. Las piezas han blanqueado ligeramente.

Al cabo de tres años, las muestras de piezas moldeadas según la invención todavía no son quebradizas. Las propiedades mecánicas se han degradado ligeramente. El color se sigue siendo blanquecino, pero ha evolucionado muy poco con respecto al primer año de exposición.

Por otro lado, se han realizado unos ensayos comparativos con un dispositivo de moldeo por inyección equipado con un cilindro de inyección, a saber un dispositivo como los descritos en los documentos de patente japoneses citados anteriormente. Así, en estos experimentos comparativos, la reticulación de la resina termoendurecible se producía en el módulo después de la etapa de moldeo de la pieza moldeada.

El dispositivo utilizado era un dispositivo comercializado por la compañía REP INTERNATIONAL.

Las dos mismas composiciones de pastilla tales como las descritas anteriormente han sido incorporadas según los contenidos másicos de 5, 10, 15% a los mismos polipropilenos y polietilenos que los descritos anteriormente para obtener unas piezas moldeadas con este dispositivo de moldeo por inyección equipado con un cilindro de inyección.

El cilindro (a saber el cuerpo del cilindro) en el que se ha dispuesto la mezcla de pastillas y de material termoendurecible se calentó a 220°C. La presión era de 10 bar.

Las piezas moldeadas así obtenidas no eran satisfactorias por las razones siguientes:

- no eran homogéneas;
- eran porosas (unas burbujas eran visibles en el interior de estas piezas).

REIVINDICACIONES

- 1. Procedimiento de reciclaje de los desechos de pinturas en polvo termoendurecibles que se realiza en un dispositivo de moldeo por inyección que está equipado con un tornillo de plastificación de una pieza en un material termoplástico y que comprende por lo menos las etapas siguientes:
 - a) se dispone de una mezcla que contiene unas pastillas de desechos de pinturas en polvo termoendurecibles, unos granulados de material termoplástico;
- b) se alimenta el tornillo de plastificación de dicho dispositivo de moldeo por inyección con dicha mezcla;
 - c) se lleva dicha mezcla a la parte delantera del tornillo de plastificación; y después
- d) se inyecta dicha mezcla en el interior de un molde que presenta la forma deseada de la pieza a moldear de manera que se obtenga una pieza moldeada en el material termoplástico.
- 2. Procedimiento de reciclaje según la reivindicación 1, caracterizado por que la mezcla de la etapa a) comprende además por lo menos un componente auxiliar, y por que:
- 20 una primera parte de este componente auxiliar ha sido incorporada en el material termoplástico durante la fabricación de los granulados de material termoplástico y la segunda parte de este componente auxiliar es
- incorporada en la tolva de alimentación de dicho dispositivo de moldeo por inyección,
 - la totalidad de este componente auxiliar ha sido incorporado en el material termoplástico durante la fabricación de los granulados de material termoplástico,
 - la totalidad de este componente auxiliar es incorporada en la tolva de alimentación del dispositivo de moldeo por inyección.
- 3. Procedimiento de reciclaje según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que dichas pastillas contienen, en porcentajes másicos expresados con respecto a la masa total de una pastilla, por lo menos: 35
 - entre 6% v 91%, preferentemente entre 40% v 80%, de resina poliéster:
 - entre 0% y 40%, preferentemente entre 0% y 15%, de resina epoxi.
- 40 4. Procedimiento de reciclaje según la reivindicación 3, caracterizado por que dichas pastillas contienen además, en porcentajes másicos expresados con respecto a la masa total de una pastilla:
 - entre 2% y 5% de aditivo;
 - entre 5% y 80%, preferentemente entre 10% y 50%, de carga;
- entre 2% y 5% de pigmento. 45

o

5

10

15

25

30

- 5. Procedimiento de reciclaje según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la mezcla de la etapa a) contiene como máximo 50% de pastillas, siendo este porcentaje un porcentaje másico expresado con respecto a la masa total de dicha mezcla.
- 6. Procedimiento de reciclaje según la reivindicación 5, caracterizado por que la mezcla de la etapa a) contiene entre 10% y 30% de pastillas, siendo estos porcentajes unos porcentajes másicos expresados con respecto a la masa total de dicha mezcla.
- 55 7. Procedimiento de reciclaje según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que dichas pastillas tienen unas dimensiones comprendidas entre 1 mm y 5 mm, un grosor comprendido entre 2 mm y 5 mm y una densidad comprendida entre 1,2 y 1,5.
- 8. Procedimiento de reciclaie según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que dichas 60 pastillas comprenden además por lo menos un compuesto complementario seleccionado de entre el talco, el carbonato de calcio, el negro de carbón, los aditivos anti ultravioletas, el poliuretano, las fibras textiles, los compuestos que comprenden unas fibras de vidrio y una resina epoxi reticulada, los látex y los cauchos.
- 9. Procedimiento de reciclaje según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizado por que el por lo menos un componente auxiliar se selecciona de entre los plastificantes, las cargas, los pigmentos, los 65 antioxidantes, los estabilizantes, los ignifugantes, los lubricantes y los antiestáticos.

10. Procedimiento de reciclaje según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que los granulados de material termoplástico comprenden por lo menos un material termoplástico seleccionado de entre las poliolefinas, los polivinílicos, los poliestirénicos, los poliacrílicos y polimetacrílicos, los poliacetales, las poliamidas, los policarbonatos, los poliésteres lineales, los celulósicos, los polímeros fluorados, las polisulfonas y los polisulfuros de fenileno.

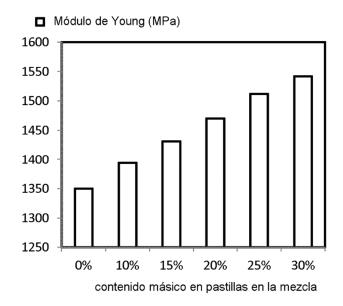


FIG. 1

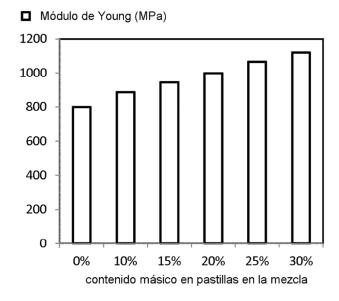


FIG. 2

■ Alargamiento a la rotura (%)

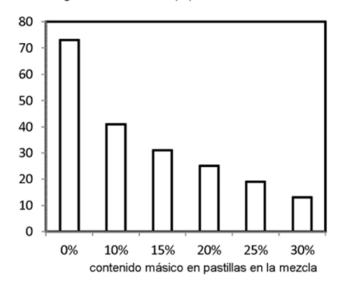


FIG. 3

■ Alargamiento a la rotura (%)

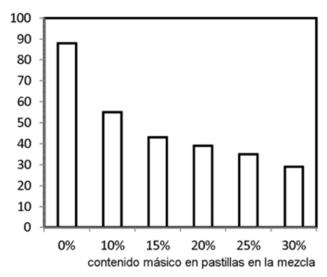
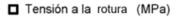


FIG. 4



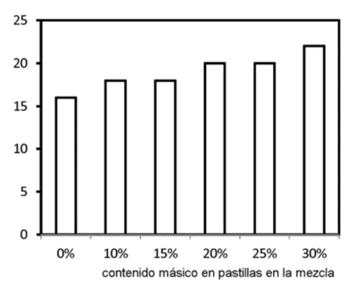


FIG. 5

■ Tensión a la rotura (MPa)

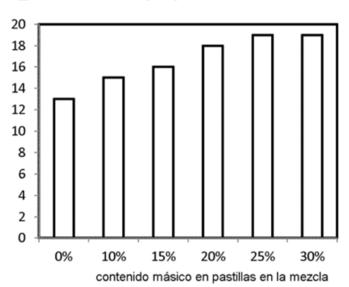


FIG. 6