

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102012902074169A1

Publication Date

20140201

Applicant

BONAITI GIACOMO FILIPPO MARIA

Title

PROCESSO DI RICICLO DI MATERIALI COMPOSITI TERMOINDURENTI

DESCRIZIONE

Annessa a domanda di brevetto per INVENZIONE INDUSTRIALE
avente per titolo

**"PROCESSO DI RICICLO DI MATERIALI COMPOSITI
TERMOINDURENTI"**

A nome: BONAITI Giacomo Filippo Maria
Via della Moscova 40/2
20121 MILANO

Mandatari: D.ssa Cristina BIGGI, Albo iscr. nr.1239 B,
Ing. Dario ALDE, Albo iscr. nr.1338 B, Ing.
Marco BELLASIO, Albo iscr. nr.1088 B, Ing.
Marco BRASCA, Albo iscr. nr.1094 BM, Ing.
Simona INCHINGALO, Albo iscr. nr.1341 B,
Dott. Guido PONTREMOLI, Albo iscr. nr.1397 B,
Elio Fabrizio TANSINI, Albo iscr. nr.697 BM,
Ing. Luigi TARABBIA, Albo iscr. nr.1005 BM,
Dott. Bartolomeo TIRLONI, Albo iscr. nr.1207
B, Ing. Lucia VITTORANGELI, Albo iscr. nr.983
BM

Campo dell'invenzione

La presente invenzione ha per oggetto un processo per il
riciclo di materiali compositi termoindurenti, in
particolare vetroresina. L'invenzione riguarda anche il
prodotto riciclato ottenibile da tale processo.

Stato dell'arte

Il riciclo delle materie plastiche ha avuto, negli
ultimi decenni, grande impulso di crescita stimolato
dalla sempre più massiccia diffusione delle stesse nella
nostra società.

Le materie plastiche possono essere suddivise in due macrofamiglie: materie termoplastiche e materie termoindurenti.

La diffusione di manufatti in materiale termoindurente appare modesta se confrontata con gli altri manufatti termoplastici. Basti pensare alle bottiglie in PET (Polietilentereftalato); i sacchetti di plastica in PE (polietilene); il packaging alimentare in PP (polipropilene); e tutti gli altri polimeri di grande diffusione (ABS; PA; POM; PS; PC; PMMA; PVC; PU;...).

Tuttavia, i materiali compositi a matrice termoindurente sono utilizzati in moltissime applicazioni. Per esempio, i compositi a base di resine poliestere, epossidiche, acriliche, poliuretatiche, fenoliche e ureiche sono utilizzati nei settori: automobilistico, trasporti, costruzioni, nautico, elettricità ecc..

Tali materiali compositi termoindurenti comprendono una matrice in resina termoindurente (ad esempio, poliestere), insieme a fibre di rinforzo (ad esempio fibre di vetro, carbonio, aramidiche ecc.) ed, eventualmente, insieme anche a cariche inerti, quali carbonato di calcio e idrossido di alluminio.

Il riciclo di materiali termoplastici risulta tutt'oggi tecnicamente semplice e ricorda lo stesso "sistema" adottato per i materiali metallici: è sufficiente fonderli.

I materiali a matrice termoindurente non hanno la proprietà di poter essere rifusi per via della loro struttura chimico-fisica e per questo sono a tutt'oggi considerati "inerti da discarica".

Alcuni tentativi di riciclo sono stati fatti nei diversi Paesi europei ed extra-europei.

Le esperienze più significative in Europa in questa direzione sono state sviluppate da parte di società francesi, tedesche e norvegesi. In particolare francesi e tedeschi si sono dedicati a scarti delle tecnologie SMC (Sheet Moulding Compound) e BMC (Bulk Moulding Compound), mentre i Norvegesi a scarti provenienti dal settore nautico, processati prevalentemente con tecnologia spray-up.

La soluzione sperimentata da francesi e tedeschi è quella di ottenere, mediante granulazione e polverizzazioni successive, una serie di polveri e fibre con diversa granulometria per essere reimpiegate nello stesso processo SMC/BMC come integratori di carbonato di calcio. Su questa procedura è da sottolineare la composizione delle materie prime di partenza (cioè gli scarti di produzione); questi infatti contengono elevate quantità di carbonato di calcio e modeste quantità di fibra di vetro la quale, peraltro, subisce una notevole degradazione in termini di lunghezza della fibra dopo lo stampaggio. Un manufatto prodotto con tecnologie SMC o BMC è pertanto particolarmente "facile" da granulare e polverizzare finemente. Le polveri ottenute da questi scarti sono confrontabili con il comune carbonato di calcio anche se difficilmente raggiungono granulometrie inferiori a 60 micron. E' possibile scendere al di sotto della soglia dei 60 micron ma i costi di polverizzazione crescono sensibilmente. Questa differenza granulometrica causa l'impossibilità di riutilizzare il macinato nei nuovi prodotti in percentuali superiori al 5%

(mediamente si utilizza il 3% per non compromettere l'estetica delle superfici dei manufatti). Sono comunque state condotte prove che hanno permesso di raggiungere il 20%.

5 Essendo le polveri ottenute prevalentemente da scarti del settore automotive (paraurti camion) viene da sé che il 3% è troppo basso per poter reimpiegare tutti gli scarti nella produzione di nuovi manufatti (ad esempio, occorre produrre 33 paraurti nuovi per smaltirne uno solo). Ne consegue che il vantaggio economico nel
10 sostituire il carbonato di calcio con polveri riciclate è minimo in quanto il prezzo del carbonato di calcio è molto basso.

Essendo difficile fornire polveri di materiali compositi
15 termoindurenti a prezzi competitivi rispetto ai costi delle cariche inerti, si è cercato di miscelare tali polveri con polimeri termoplastici di largo consumo, producendo materiali compositi misti.

I risultati ottenuti nella "compoundazione" con polimeri
20 di largo consumo (PP polipropilene e PE polietilene ad alta o bassa densità) sono stati discreti dal punto di vista tecnico anche se modesti dal punto di vista economico. Il prezzo di vendita delle polveri infatti continua ad essere allineato a quello del carbonato di
25 calcio sebbene queste polveri portino anche una componente di rinforzo data dalla presenza di fibre di vetro che giustificherebbe un minimo valore aggiunto. Inoltre persistono delle perplessità circa il
comportamento della parte resinosa (poliestere insaturo)
30 nelle matrici termoplastiche che hanno di fatto frenato la diffusione a livello industriale dell'applicazione

soprattutto perché i grandi produttori di compound, lavorando con volumi considerevoli, sono restii a modificare i loro cicli produttivi.

5 In Norvegia si è lavorato partendo da scarti derivanti dalla produzione di imbarcazioni in vetroresina la cui composizione differisce dalla precedente per l'assenza di carbonato di calcio e una molto maggiore percentuale di fibra di vetro. Aldilà delle problematiche relative ai macchinari per la granulazione di questi scarti (il
10 consumo delle lame di taglio è maggiore per la presenza di vetro), l'approccio al riciclo è analogo al precedente e cioè di reimpiegare nella stessa catena produttiva gli scarti granulati.

Modificando una comune pistola taglio/spuzzo (Spray-up)
15 si è potuto sostituire il filato di vetro vergine con le polveri riciclate. La maggior granulometria processabile dalla pistola modificata ha offerto il vantaggio di minor costi di granulazione. Anche le percentuali di riciclato nei nuovi manufatti è sensibilmente maggiore
20 ed ha raggiunto il livello massimo del 30% (questa percentuale è però riferita alle sole zone in cui si ricorre a questa tecnologia, per esempio riempitivi a basso livello di resistenza meccanica).

I risultati economici di queste due esperienze sono,
25 purtroppo, modesti perché non sono riusciti a dare sufficiente valore aggiunto al prodotto riciclato; è sicuramente vero però che considerando il risparmio ottenuto dal non conferire gli scarti in discarica il bilancio complessivo è comunque migliorato.

30 Recentemente sono stati proposti metodi di riciclo di materiali compositi a matrice termoindurente in cui il

materiale può essere utilizzato nelle fornaci dei cementifici. Nel riciclaggio dei materiali compositi termoindurenti attraverso i cementifici la maggior parte del materiale viene trasformato in materia prima per la produzione di cemento, mentre una piccola parte di materiale organico viene bruciata. Il processo quindi si traduce in un recupero energetico (Position Paper sul riciclaggio di componenti di compositi termoindurenti di EUPC (European Plastics Converters); EUCIA (European Composites Association); ECRC (European Composites Recycling Service Company) e Assocompositi).

Alla luce delle più recenti disposizioni comunitarie sulla sostenibilità ambientale, che porteranno inevitabilmente all'aumento dei costi di smaltimento, una nuova soluzione di riciclo di materiali compositi a matrice termoindurente appare quantomeno necessaria.

Il procedimento di riciclo di tali compositi dovrebbe permettere di superare i problemi noti, cioè dovrebbe essere in grado di permettere di riciclare il materiale composito nella sua interezza (senza necessità di separazioni iniziale nei suoi costituenti), di abbattere i costi di riciclo di tali materiali, fornendo manufatti con caratteristiche tecniche tali da avere un sufficiente valore aggiunto sul mercato.

Sommario dell'invenzione

La presente invenzione risponde a tali esigenze mettendo a disposizione un metodo per riciclare un materiale composito a matrice termoindurente proveniente dagli scarti delle lavorazioni industriali e/o dai manufatti a fine vita, in cui il materiale composito termoindurente da riciclare è miscelato, previa triturazione, con una

resina termoindurente. Inoltre il processo della presente invenzione prevede l'impiego di un agente addensante che permette di controllare la reologia dell'intero sistema e dunque consente di processare il materiale da riciclare in un estrusore a coclea.

Il metodo dell'invenzione può essere definito anche un metodo per la preparazione di un manufatto a base di materiale plastico termoindurente riciclato, in quanto consente di ottenere prodotti di riciclo di diversa forma e dimensione utilizzabili per diversi scopi, ad esempio per la preparazione di lastre per coperture industriali, canaline di scolo, grondaie, infissi, mobili per esterni, suppellettili per interni ed esterni, assi e pali per costruzioni in esterni (per esempio per le recinzioni) tavole, pannelli, travi, listelli, pedane doccia, cartelli stradali, bronzine, tubi, flange, ingranaggi, guard-rail, barriere fonoisolanti.

Il processo dell'invenzione ha il vantaggio di permettere di ottenere prodotti riciclati con un valore aggiunto elevato, cioè con prestazioni migliori rispetto ad analoghi prodotti in materiali tradizionali, tali da poter essere impiegati per diversi usi. Inoltre, il processo dell'invenzione consente un riciclo dell'intero materiale di scarto senza necessitare di preventive separazioni dei suoi costituenti.

Breve descrizione delle figure

La descrizione dettagliata dell'invenzione è di seguito effettuata anche con riferimento alle seguenti figure:

- La Figura 1 mostra un estrusore ad una coclea utilizzato per la realizzazione del manufatto di riciclo della presente invenzione;
- La Figura 2 mostra un estrusore a due coclee
5 utilizzato per la realizzazione del manufatto di riciclo della presente invenzione.

Descrizione dettagliata dell'invenzione

La presente invenzione riguarda un processo per il riciclo di un materiale composito a matrice
10 termoindurente comprendente le fasi di:

- a) sottoporre detto materiale composito a matrice termoindurente a triturazione;
- b) miscelare detto materiale triturato con una resina termoindurente e con un agente addensante organico o
15 inorganico;
- c) estrudere la miscela ottenuta al punto b) con un estrusore ad almeno una coclea.

Il materiale composito a matrice termoindurente sottoposto a riciclo con il processo dell'invenzione è
20 preferibilmente un materiale composito che comprende una matrice scelta tra: resina poliestere, resina epossidica, resina poliuretana, resina fenolica, resina ureica, resina acrilica, resina vinil-estere, resina alchilica, resina melamminica. La resina
25 preferita è la resina poliestere.

La resina poliestere può essere preferibilmente scelta tra: resina ortoftalica, isoftalica, isoftalica neopentilglicole, diciclopentadienica.

Il materiale composito a matrice termoindurente
30 sottoposto a riciclo con il processo dell'invenzione comprende, preferibilmente, una fibra di rinforzo scelta

tra: una fibra di vetro, una fibra di carbonio, una fibra aramidica, una fibra di basalto, una fibra vegetale o di origine vegetale, ad esempio una fibra di cocco o una fibra di lino. La fibra preferita è la fibra di vetro.

In una forma di realizzazione, il materiale composito a matrice termoindurente sottoposto a riciclo con il processo dell'invenzione può comprendere anche una o più cariche inerti, ad esempio carbonato di calcio, idrossido di alluminio, quarzi, bentoniti, legni, microsfeere cave di vetro e/o materiale termoplastico (ad esempio PVC, acrilati ecc.).

In una forma particolarmente preferita di realizzazione, il materiale composito termoindurente sottoposto al processo di riciclo dell'invenzione comprende una matrice di resina poliestere, una fibra di vetro ed, eventualmente, una carica inorganica (ad esempio, scelta tra carbonato di calcio e idrossido di alluminio).

Ancora più preferibilmente, il materiale composito a matrice termoindurente sottoposto al processo di riciclo dell'invenzione è poliestere rinforzato fibra vetro (PRFV), comunemente detto vetroresina.

Preferibilmente, il materiale composito a matrice termoindurente sottoposto al processo di riciclo dell'invenzione comprende dal 40% all'80% in peso di resina termoindurente (ad esempio, poliestere) e dal 20% al 60% in peso di fibre di rinforzo, preferibilmente dal 25% al 30% in peso di fibre di rinforzo (ad esempio, fibre di vetro).

Il materiale composito a matrice termoindurente sottoposto a riciclo nel presente processo può essere un

materiale di scarto delle lavorazioni industriali, ad esempio cascame, pezzi non conformi, pezzi difettosi, materozze, spurghi; oppure può essere un manufatto a fine vita, ad esempio portelloni auto, paraurti camion, rimorchi isotermitici, isolatori elettrici, armadi elettrici, canalizzazioni, travi in poltruso, coperture industriali, serbatoi, griglie, profilati, scafi di imbarcazioni, stampi per gli scafi di imbarcazioni, bronzine, tubazioni, canne da pesca, componenti aeronautici e aerospaziali, pale eoliche.

Preferibilmente, tale materiale è un manufatto in vetroresina, preferibilmente scelto tra: una copertura industriale o uno scafo di imbarcazione.

La triturazione secondo il passaggio a) può avvenire sia attraverso un sistema basato sul principio del taglio che dell'urto. Preferibilmente, la triturazione avviene attraverso l'impiego di un trituratore scelto tra: un mulino a martelli, un mulino a lame rotanti, un mulino a sfere/biglie, un polverizzatore a dischi e una macina.

Per quanto riguarda il triturato, minore sarà la pezzatura (granulometria), migliori saranno le prestazioni meccaniche. Inoltre, minore sarà la granulometria, maggiore sarà la superficie utile per la trasmissione delle sollecitazioni dalla matrice resinosa al rinforzo.

Il materiale composito triturato può essere considerato come un inerte collaborante, in quanto, legandosi chimicamente alla matrice di resina termoindurente aggiunta nel passaggio b), ed essendo esso stesso rinforzato con una fibra, collabora alla trasmissione

delle sollecitazioni nel materiale di riciclo ottenuto alla fine del processo di riciclo.

Le migliori prestazioni meccaniche si possono ottenere miscelando opportunamente diverse granulometrie di
5 materiale triturato anche per ridurre la quantità di nuova resina termoindurente da aggiungere e, quindi, il costo del manufatto.

Una pezzatura maggiore del materiale composito triturato sarà maggiormente visibile nel prodotto finale ottenuto
10 dal procedimento di riciclo. Ne consegue che se vi vuole ottenere un materiale che ricordi le pietre e/o marmi, soprattutto se si aggiungono coloranti alla miscela, sarà necessario mantenere una pezzatura elevata.

La pezzatura del materiale triturato può essere a
15 polveri cosiddette fini e a polveri cosiddette grosse. Ad esempio, la pezzatura delle polveri fini non eccede i 5 mm; la pezzatura delle polveri grosse è superiore ai 5 mm.

La miscelazione del materiale triturato con la resina
20 termoindurente può essere eseguita utilizzando sia un mescolatore in continuo (ad esempio, un mescolatore monoalbero, bi-albero, a palette, a elica) che in discontinuo (ad esempio, betoniere, impastatrici a bracci rotanti/orbitanti, impastatrici con alberi a gomito). Preferibilmente, la miscelazione avviene a
25 temperatura ambiente e pressione atmosferica generando minime quantità di calore per attrito. La dimensione del mescolatore sarà adeguata alla produttività richiesta in funzione della tipologia del materiale voluto.
30 Preferibilmente viene utilizzato un mescolatore in continuo. Detto mescolatore comprende due alberi muniti

di palette appositamente orientate, che mescolano i componenti nella vasca facendo scorrere gli stessi verso l'apertura sul fondo anteriore. In questo modo, si realizza un'alimentazione diretta della miscela nella bocca di alimentazione dell'estrusore.

Il materiale composito a matrice termoindurente triturato è miscelato, nello step b), con una resina termoindurente avente la stessa natura chimica della matrice dello stesso, oppure avente una natura chimica compatibile con la matrice dello stesso. Tale resina termoindurente è preferibilmente scelta tra: resina poliestere, resina epossidica, resina poliuretanic, vinyl-estere, resina fenolica, resina ureica.

La resina poliestere può essere preferibilmente scelta tra: resina ortoftalica, isoftalica, isoftalica neopentilglicole, diciclopentadienica.

Ad esempio, se il materiale composito a matrice termoindurente da sottoporre al processo di riciclo dell'invenzione ha una matrice di resina poliestere, la resina termoindurente aggiunta allo step b) sarà, preferibilmente, una resina poliestere. Alternativamente, la resina termoindurente aggiunta nello step b), potrà essere scelta tra resina poliestere, resina epossidica, resina poliuretanic, vinyl-estere, resina fenolica, resina ureica.

La resina termoindurente è miscelata con il materiale composito triturato in quantità dall'1% al 60% in peso, preferibilmente, tra il 3,5% in peso e il 20% in peso. Di conseguenza, queste sono le percentuali di resina termoindurente nuova (cioè, non proveniente da materiali di riciclo) che si ritroveranno nel prodotto finale,

cioè nel materiale di riciclo ottenuto al termine del processo di riciclo.

La quantità di materiale composito triturato sottoposto al processo di riciclo dell'invenzione, presente nel prodotto finale (cioè nel materiale di riciclo ottenuto al termine del processo di riciclo) sarà circa compresa tra il 40% e il 99% in peso, preferibilmente tra l'80% e il 96,5% in peso.

Durante la fase di miscelazione si aggiunge almeno un agente addensante.

L'agente addensante è preferibilmente scelto tra: melammina, ossido di magnesio, idrossido di alluminio, carbonato di calcio e microsfere di vetro (preferibilmente cave), preferibilmente aventi un diametro non superiore a 120 µm, più preferibilmente dai 30 ai 70 µm.

L'agente addensante è preferibilmente aggiunto in quantità compresa tra 0,5% e 70%, preferibilmente tra 0,9% e 16% in peso rispetto alla resina termoindurente.

Per esempio, nel caso dell'ossido di magnesio, la quantità è compresa tra 0,5% e 2% in peso, preferibilmente tra 0,8% e 1,3% in peso rispetto alla resina termoindurente. Per esempio, nel caso delle microsfere di vetro, la quantità è compresa tra 15% e 50% in peso, preferibilmente tra 20% e 40% in peso rispetto alla resina termoindurente.

L'agente addensante serve a modulare la reologia della miscela e dunque la possibilità che quest'ultima possa essere processata in un estrusore.

Alla miscela di materiale composito a matrice termoindurente, resina termoindurente e agente

addensante è preferibilmente aggiunto almeno uno dei seguenti ulteriori additivi:

almeno un catalizzatore scelto preferibilmente tra perossidi organici e/o fotoiniziatori;

5 almeno un agente accelerante scelto preferibilmente tra ottoato di cobalto e/o dietilacetoacetammide;

almeno un inibitore scelto preferibilmente tra benzofenone e/o terbutilcatecolo.

I perossidi organici sono preferibilmente scelti tra:

10 acetilacetone, metiletilchetone, terzialbutil perbenzoato, perossido di benzoile, isopropilpercarbonato. A seconda della molecola di catalizzatore utilizzata si possono avere temperature di innesco della reticolazione da 20°C a 120°C.

15 In alternativa è possibile usare dei fotoiniziatori scelti tra: trimetilbenzoildifenilfosfine e α -idrossichetone, che innescano la reticolazione della resina termoindurente in presenza di radiazioni UV con lunghezza d'onda preferibilmente compresa tra 340 e 420
20 nm. In questo caso, l'effetto della reticolazione è limitato agli strati più esterni del manufatto, dove cioè riescono a penetrare i raggi UV. Per questo motivo questa soluzione è applicabile e preferibile per manufatti a basso spessore (max 10-15 mm).

25 In una forma preferita della presente invenzione, tale catalizzatore è un sistema misto perossido-fotoiniziatore.

Il catalizzatore è preferibilmente aggiunto alla miscela in quantità compresa tra 0,1% e 5% in peso,
30 preferibilmente tra 0,5% e 2% in peso sulla resina termoindurente.

L'agente accelerante è preferibilmente aggiunto alla miscela in quantità inferiore o uguale allo 0,3% in peso sulla resina termoindurente.

5 L'inibitore è preferibilmente aggiunto alla miscela in quantità uguale o inferiore allo 0,02% in peso sulla resina termoindurente.

In una forma preferita dell'invenzione, si aggiunge alla miscela almeno un ulteriore componente scelto tra: fibre di vetro, cariche inerti, coloranti (ad esempio, pigmenti micronizzati in polvere o pasta), assorbitori UV (ad esempio 2-idrossi-4-n-ottossibenzofenone), additivi, quali agenti antifiama, bagnanti, disperdenti, tixotropizzanti, aerifughi, antimicrobici), agenti antistatici, altri monomeri (ad esempio, stirene, 10 monometilmetacrilato ecc.).

Quando presenti tali ulteriori additivi sono aggiunti in quantità dallo 0,5% al 20% in peso sulla resina termoindurente.

In una forma preferita di realizzazione, è possibile aggiungere una carica funzionale, preferibilmente scelta tra grafite, politetrafluoroetilene (PTFE), cariche antifiama (ad esempio scelte tra: melammina), idrossido di alluminio e sali di antimonio. La grafite e il PTFE conferiscono al manufatto ottenuto con il processo di riciclo proprietà di autolubrificazione; sono quindi 25 utili nella produzione di bronzine o ingranaggi di riciclo.

La carica funzionale, se presente nella miscela, è aggiunta in quantità compresa tra 10 e 30% in peso 30 rispetto alla somma della resina termoindurente nuova e

della resina termoindurente contenuta nella materiale composito triturato.

Il materiale composito a matrice termoindurente triturato, l'agente addensante, la resina termoindurente e gli eventuali ulteriori additivi possono essere

predosati ed immessi contemporaneamente nel mescolatore. In alternativa si può ricorrere a sistemi di dosaggio in continuo per solidi granulari e/o in polvere (ad esempio, gravimetrici, a nastro, a vite, a dischi, pneumatici ecc.) e per liquidi (ad esempio, pompe dosatrici). Nel caso di dosaggio in continuo si parte dalle componenti solide che verranno bagnate dalle componenti liquide trasportate con opportune tubazioni mentre avanzano nel bacino del mescolatore.

La miscela impastata (impasto) preparata dal mescolatore entra successivamente in un estrusore ad almeno una coclea dove viene sottoposta ad estrusione.

In una forma preferita di realizzazione, con riferimento alla figura 1, l'estrusore 1 comprende una coclea 2, una bocca di alimentazione 3, dalla quale entra nell'estrusore la miscela da estrudere, e una piastra(o trafilatura o filiera) forata 4, posta all'ingresso della camera di degasazione 5.

La piastra forata 4 comprende dei fori la cui dimensione e forma variano in funzione della consistenza dell'impasto e quindi delle proporzioni tra i vari ingredienti della miscela da estrudere. I fori riducono la miscela in pezzi di varia dimensione e forma, a seconda della dimensione e della forma dei corrispondenti fori. I pezzi di miscela in uscita dalla piastra vengono sospinti, mediante la coclea 2, verso il

trattamento di degasazione che avviene all'interno della camera di degasazione 5.

Pertanto, la fase di estrusione c) della miscela comprende, preferibilmente, una prima fase di densificazione della miscela che avviene nella sezione di coclea compresa tra la bocca di alimentazione 3 e la piastra forata 4 (camera di densificazione 5a). La miscela viene compattata ed allo stesso tempo trasportata dalla coclea verso la piastra forata 4.

La piastra forata riduce la miscela in pezzi, aumentando così la superficie libera attraverso la quale può uscire l'aria contenuta nell'impasto.

La camera di degasazione 5 comprendente un sistema di aspirazione 6 con il quale viene applicato il vuoto (ad esempio mediante pompa a vuoto). L'applicazione del vuoto, insieme all'elevata superficie esposta dei pezzi di miscela ed ai loro modesti spessori, determina una facile e veloce eliminazione dell'aria.

Dopo degasazione, la miscela è trasportata dalla coclea 2 fino alla zona di accumulo dell'estrusore 7 da cui defluisce attraverso la bocca di uscita 8. In una forma particolarmente preferita, l'estrusione è condotta mediante un estrusore 9 comprendente due coclee 10 e 11 (si veda Fig. 2). La miscela ottenuta dal miscelatore entra nella prima coclea 10 attraverso la bocca di alimentazione 12 e viene densificata e sospinta fino alla piastra forata 13 che delimita l'ingresso della camera di degasazione 14. La piastra forata comprende dei fori che riducono l'impasto in pezzi (di forma e dimensione corrispondenti alla forma ed alla dimensione dei fori) i quali cadono verso il fondo della camera di

degasazione 14, incontrando la seconda coclea 11. La camera di degasazione 14 svolge la stessa funzione della camera di degasazione 5 di figura 1. Perciò, alla camera di degasazione è applicato un sistema di aspirazione 15 (ad esempio, una pompa da vuoto) che generando il vuoto determina l'eliminazione dell'aria dalla miscela impastata ridotta in pezzi.

La seconda coclea 11 trasporta la miscela fino alla zona di accumulo dell'estrusore 16 da cui defluisce attraverso la bocca di uscita 17.

L'estrusore ad almeno una coclea lavora preferibilmente a temperatura ambiente e pressione atmosferica (tranne che nella camera di degasaggio, in cui si crea il vuoto), generando calore al suo interno a causa dell'attrito per strisciamento fra l'impasto e la superficie della vite/coclea.

Una volta uscita dalla bocca di estrusione 8, 17, la miscela estrusa può essere sottoposta a formatura, mediante, ad esempio, stampaggio o laminazione, oppure fatta indurire direttamente mentre esce dalla bocca attraverso una trafilatura opportunamente sagomata e riscaldata (la temperatura sarà quella utile per l'innesco della reticolazione ad opera del catalizzatore).

Alternativamente, la miscela in uscita dall'estrusore può essere immessa sul mercato prima della formatura, la quale verrà effettuata direttamente dal cliente a seconda delle proprie esigenze. In questo caso il prodotto in uscita dall'estrusore può essere definito massa da stampaggio. La massa da stampaggio sarà poi sottoposta a formatura e reticolazione mediante

applicazione di calore per ottenere un prodotto finale
avente la forma desiderata.

Il procedimento di riciclo dell'invenzione consente di
ottenere un materiale composito termoindurente riciclato
comprendente fino al 99% in peso di materiale composito
a matrice termoindurente di riciclo (come ad esempio
manufatti a fine vita o scarti delle lavorazioni
industriali in materiale composito termoindurente).
Preferibilmente la quantità di materiale composito a
matrice termoindurente di riciclo è compreso tra il 60%
e l'80% in peso, più preferibilmente dal 50% al 60% in
peso nel prodotto finale riciclato.

Il materiale composito termoindurente riciclato
ottenibile con il processo di riciclo dell'invenzione è
preferibilmente ottenuto a partire da scarti delle
lavorazioni industriali e/o dai manufatti a fine vita a
base di materiali compositi a matrice termoindurente, in
cui la matrice termoindurente preferita è il poliestere
e le fibre di rinforzo sono fibre di vetro o di
carbonio, preferibilmente fibre di vetro.

Preferibilmente, il materiale composito termoindurente
riciclato ottenibile con il processo di riciclo
dell'invenzione è ottenuto a partire da un manufatto in
vetroresina, preferibilmente da scafi di imbarcazioni o
coperture industriali in vetroresina.

In un altro aspetto, l'invenzione riguarda anche l'uso
del materiale composito a matrice termoindurente
riciclato ottenibile con il procedimento dell'invenzione
per la produzione di manufatti riciclati aventi diversa
forma e dimensione utilizzabili per diversi scopi, ad
esempio per la preparazione di lastre per coperture

industriali, canaline di scolo, grondaie, infissi, mobili per esterni, suppellettili per interni ed esterni, assi e pali per costruzioni in esterni (per esempio per le recinzioni) tavole, pannelli, travi, listelli, pedane doccia ecc..

L'invenzione riguarda anche tali manufatti ottenuti a partire dal materiale composito a matrice termoindurente riciclato ottenibile mediante il procedimento di riciclo dell'invenzione, dopo reticolazione del materiale. La reticolazione del materiale, che può rimanere latente per diverso tempo a seconda del rapporto reciproco tra catalizzatore ed inibitore di reazione, può avvenire ad esempio durante il passaggio di formatura del materiale, cioè ad esempio durante lo stampaggio. Infatti, lo stampaggio avviene normalmente a caldo e l'applicazione del calore determina l'innesco della reazione di reticolazione e, quindi, l'indurimento del materiale riciclato nella forma desiderata.

Una volta indurito il manufatto riciclato presenta, preferibilmente, le seguenti caratteristiche meccaniche: una resistenza alla trazione superiore a 30 MPa, preferibilmente superiore a 100 MPa (misurata secondo la norma UNINISO 527-1), una deformazione al carico unitario di rottura compreso tra 1 e 5%, preferibilmente tra 2 e 4% (misurata secondo la norma UNINISO 14125) e una resistenza alla flessione maggiore di 150 MPa (misurata secondo la norma UNINISO 527-1).

IL MANDATARIO

D.ssa Cristina BIGGI
(Albo iscr. n. 1239 B)

RIVENDICAZIONI

1. Processo per il riciclo di un materiale composito a matrice termoindurente comprendente le fasi di:

a) sottoporre detto materiale composito a matrice
5 termoindurente a triturazione;

b) miscelare detto materiale triturato con una resina termoindurente e con un agente addensante organico o inorganico;

c) estrudere la miscela ottenuta al punto b) con un
10 estrusore ad almeno una coclea.

2. Processo secondo la rivendicazione 1, in detta matrice termoindurente è scelta tra: resina poliestere, resina epossidica, resina poliuretanica, resina fenolica, resina ureica, resina acrilica, resina vinil-
15 estere, resina alchilica, resina melamminica, preferibilmente resina poliestere.

3. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui detta resina poliestere è scelta tra: resina ortoftalica, isoftalica, isoftalica neopentilglicole,
20 diciclopentadienica.

4. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 3, in cui detto materiale composito a matrice termoindurente comprende una fibra di rinforzo scelta tra: una fibra di vetro, una fibra di carbonio,
25 una fibra aramidica, una fibra di basalto, una fibra vegetale o di origine vegetale, preferibilmente una fibra di vetro.

5. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 4, in cui detto materiale composito
30 comprende ulteriormente una o più cariche inerti, scelta tra: carbonato di calcio, idrossido di

alluminio, quarzi, bentoniti, legni, microsfeere cave di vetro e/o un materiale termoplastico, preferibilmente polivinilcloruro (PVC) o acrilati.

5 6. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 5, in cui detto materiale composito comprende una matrice di resina poliestere, una fibra di vetro ed, eventualmente, una carica inorganica scelta tra carbonato di calcio e idrossido di alluminio.

10 7. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 6, in cui detto materiale composito è poliestere rinforzato con fibra di vetro (PRFV).

15 8. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 7, in cui detto materiale composito è scelto tra un materiale di scarto delle lavorazioni industriali, preferibilmente cascame, pezzi non conformi, pezzi difettosi, materozze, spurghi; oppure un manufatto a fine vita, preferibilmente portelloni auto, paraurti camion, rimorchi isotermitici, isolatori
20 elettrici, armadi elettrici, canalizzazioni, travi in poltruso, coperture industriali, serbatoi, griglie, profilati, scafi di imbarcazioni, stampi per gli scafi di imbarcazioni, bronzine, tubazioni, canne da pesca.

25 9. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 8, in cui detta resina termoindurente aggiunta nello step b), ha la stessa natura chimica della matrice termoindurente di detto materiale composito, oppure ha una natura chimica compatibile con la matrice dello stesso, detta resina termoindurente
30 essendo preferibilmente scelta tra: resina poliestere, resina epossidica, resina poliuretana, venil-estere,

resina fenolica, resina ureica.

10. Processo secondo la rivendicazione 9, in cui detto materiale composito comprende una matrice di resina poliestere e detta resina termoindurente aggiunta allo
5 step b) è una resina poliestere.

11. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 10, in cui detto agente addensante è scelto tra: melammina, ossido di magnesio, idrossido di alluminio, carbonato di calcio e microsfere di vetro,
10 preferibilmente cave, preferibilmente aventi un diametro non superiore a 120 μm , più preferibilmente dai 30 ai 70 μm .

12. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 11, in cui a detta miscela di materiale
15 composito a matrice termoindurente, resina termoindurente e agente addensante è aggiunto almeno uno dei seguenti ulteriori additivi:

almeno un catalizzatore scelto preferibilmente tra perossidi organici e/o fotoiniziatori;

20 almeno un agente accelerante scelto preferibilmente tra ottoato di cobalto e/o dietilacetoacetammide;

almeno un inibitore scelto preferibilmente tra benzofenone e/o terbutilcatecolo.

13. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni
25 dalla 1 alla 12, in cui detta fase di estrusione c) comprende una fase di degasazione della miscela mediante applicazione del vuoto.

14. Processo secondo la rivendicazione 13, in cui detta fase di degasazione comprende un passaggio di riduzione
30 della miscela in pezzi mediante passaggio della stessa attraverso una piastra forata posta all'ingresso di una

camera di degasazione di detto estrusore.

15. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 14, in cui detto estrusore comprende due coclee.

5 16. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 15, comprendente ulteriormente un passaggio d) di formatura del materiale estruso, preferibilmente mediante stampaggio.

10 17. Materiale composito a matrice termoindurente ottenibile mediante il processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 16.

15 18. Materiale secondo la rivendicazione 17, comprendente dal 40% al 99% in peso, preferibilmente dall'80% al 96,5% in peso, di materiale composto a matrice termoindurente riciclato.

20 19. Manufatto ottenibile dal materiale secondo la rivendicazione 18, dopo il passaggio d) della rivendicazione 17, preferibilmente scelto tra: lastre per coperture industriali, canaline di scolo, grondaie, infissi, mobili per esterni, suppellettili per interni ed esterni, assi e pali per costruzioni in esterni tavole, pannelli, travi, listelli, pedane doccia, cartelli stradali, bronzine, tubi, flange, ingranaggi, guard-rails, barriere fonoisolanti.

25 20. Manufatto secondo la rivendicazione 19, avente le seguenti caratteristiche meccaniche: una resistenza alla trazione superiore a 30 MPa, preferibilmente superiore a 100 MPa (misurata secondo la norma UNINISO 527-1), una deformazione al carico unitario di rottura
30 compreso tra 1 e 5%, preferibilmente tra 2 e 4% (misurata secondo la norma UNINISO 14125) e una

5

resistenza alla flessione maggiore di 150 MPa (misurata secondo la norma UNINISO 527-1).

5

IL MANDATARIO

D.ssa Cristina BIGGI
(Albo iscr. n. 1239 B)

CLAIMS

1. A process for recycling a composite material having a thermosetting matrix comprising the following steps:

a) subjecting said composite material having a thermosetting matrix to shredding;

b) mixing said triturated material with a thermosetting resin and with an organic or inorganic thickening agent;

c) extruding the mixture obtained according to step b) with an extruder with at least one cochlea.

2. The process according to claim 1, wherein said thermosetting matrix is selected from the group consisting of: polyester resin, epoxy resin, polyurethane resin, phenolic resin, urea resin, acrylic resin, vinyl ester resin, alkyl resin, melamine resin, preferably polyester resin.

3. The process according to claim 1, wherein said polyester resin is selected from the group consisting of: orthophthalic resin, isoftalic resin, isoftalic neopentylglycol resin, dicyclopentadienic resin.

4. The process according to anyone of claims 1 to 3, wherein said composite material having a thermosetting matrix comprises a reinforcing fibre selected from the group consisting of: a glass fibre, a carbon fibre, an aramid fibre, a basalt fibre, a vegetable or a vegetable origin fibre of, preferably a glass fibre.

5. The process according to anyone of claims 1 to 4, wherein said composite material further comprises one or more inert fillers, selected from the group consisting of: calcium carbonate, aluminium hydroxide, quartz, bentonites, woods, glass hollow microspheres and/or a thermoplastic material, preferably

polyvinylchloride (PVC) or acrylates.

6. The process according to anyone of claims 1 to 5,
wherein said composite material comprises a polyester
resin matrix, a glass fibre and, optionally, an
5 inorganic filler selected from calcium carbonate and
aluminium hydroxide.

7. The process according to anyone of claims 1 to 6,
wherein said composite material is polyester reinforced
with glass fibre (PRFV).

10 8. The process according to anyone of claims 1 to 7,
wherein said composite material is selected from an
industrial manufacturing waste material, preferably
fallout, not conforming pieces, defective pieces,
sprues, drains; or a end-life manufactured material,
15 preferably car doors, truck bumpers, refrigerated
trailers, electrical insulators, electrical cabinets,
ducts, pultruded beams, industrial roofing, tanks,
grids, profiles, hulls of boats, moulds for hulls of
boats, bushings, pipes, fishing rods.

20 9. The process according to anyone of claims 1 to 8,
wherein said thermosetting resin added during step b),
has the same chemical nature of the thermosetting
matrix of said composite material, or has a chemical
nature compatible with the matrix thereof, said
25 thermosetting resin being selected from the group
consisting of: polyester resin, epoxy resin,
polyurethane resin, vinyl ester resin, phenolic resin,
urea resin.

30 10. The process according to claim 9, wherein said
composite material comprises a matrix of polyester
resin and said thermosetting resin added during step b)

is a polyester resin.

11. The process according to any one of claims 1 to 10,
wherein said thickening agent is selected from the
group consisting of: melamine, magnesium oxide,
5 aluminium hydroxide, calcium carbonate and glass
microspheres, preferably hollow, preferably having a
diameter not higher than 120 μm , more preferably from
30 to 70 μm .

12. The process according to anyone of claims 1 to 11,
10 wherein at least one of the subsequent further
additives is added to said mixture of composite
material having a thermosetting matrix, thermosetting
resin and thickening agent:

at least a catalyst preferably selected from organic
15 peroxides and/or photo-initiators;

at least an accelerating agent preferably selecting from
cobalt octoate and/or diethylacetoacetamide;

at least an inhibitor preferably selected from
benzophenone and/or tert-butylcathecol.

20 13. The process according to anyone of claims 1 to 12,
wherein said extrusion step c) comprises a degassing
phase of the mixture by application of vacuum.

14. The process according to claim 13, wherein said
degassing phase comprises a reduction step of the
25 mixture into pieces by passing the same through a
perforated plate positioned at the entrance of a
degassing chamber of said extruder.

15. The process according to anyone of claims 1 to 14,
wherein said extruder comprises two cocleae.

30 16. The process according to anyone of claims 1 to 15,
further comprising a forming step d) of the extruded

material, preferably by molding.

17. A composite material having a thermosetting matrix obtainable by the process according to any one of claims 1 to 16.

5 18. The composite material having a thermosetting matrix according to claim 17, comprising from 40% to 99% by weight, preferably from 80% to 96.5% by weight, of a recycled composite material having a thermosetting matrix.

10 19. Manufactured product obtainable from the material according to claim 18, after step d) of claim 17, preferably selected from the group consisting of: sheets for industrial roofing, drainage channels, gutters, window frames, outdoor furnitures, furnishings
15 for interior and exterior, axes and poles for building in outdoor, tables, panels, beams, strips, shower platforms, road signs, bushings, tubes, flanges, gears, guard-rails, soundproofing barriers.

20 20. Manufactured product according to claim 19, having the following mechanical features: tensile strenght higher than 30 Mpa, preferably higher than 100 MPa (measured according to UNINISO 527-1), a deformation of the unit load from 1 to 5%, preferably from 2 to 4% (measured according to UNINISO 14125) and a flexural
25 strenght higher than 150 MPa (measured according to UNINISO 527-1).

