



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

# UIBM

<b>DOMANDA NUMERO</b>	<b>101993900309429</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>30/06/1993</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>30/12/1994</b>

<b>Sezione</b>	<b>Classe</b>	<b>Sottoclasse</b>	<b>Gruppo</b>	<b>Sottogruppo</b>
B	01	D		

Titolo

<b>PROCEDIMENTO PER IL RECUPERO DI AGENTI ESPANDENTI DI NATURA CLOROFLUOROALCANICA INGLOBATI IN MATRICI POLIMERICHE ESPANSE DI RICICLO</b>
--

\*\*\*\*\*

DESCRIZIONE

30 GIU. 1993

MI93 A/01402

La presente invenzione riguarda un procedimento per il recupero di agenti espandenti di natura clorofluoroalcanica (CFC, HCFC) inglobati in matrici polimeriche espanse di riciclo.

Più in particolare la presente invenzione riguarda un procedimento per il recupero di clorofluoroalcani e/o idroclorofluoroalcani a bassa temperatura di ebollizione, adsorbiti in schiume poliuretatiche rigide di riciclo.

Ragioni di natura ecologica e ambientale hanno portato a prendere con la dovuta serietà il problema dello smaltimento dei materiali plastici presenti nei rifiuti solidi urbani.

Attualmente in Italia la produzione di rifiuti solidi urbani cresce dell'1% circa all'anno ed è oggi stimata in 18-20 milioni di tonnellate all'anno di cui 1,4 milioni (circa il 7,5%) di materiali plastici.

Il riciclaggio di questa elevata quantità di materiale consentirebbe di recuperare il residuo valore d'uso, con indubbi vantaggi economici e soprattutto di diminuzione del volume globale di rifiuti e del consumo di materiali vergini. Verrebbe, inoltre, conservata la possibilità di recuperare il contenuto energetico quando, alla fine del secondo ciclo di vita, verrà incenerito in un forno con idonea tecnologia per un

recupero termico.

Tra i materiali plastici attualmente in uso, notevole importanza rivestono le schiume poliuretatiche, sia flessibili che rigide, il cui consumo, essenzialmente nei settori auto/arredamento ed isolamento termico, è in continua crescita e rappresenta circa il 63% del mercato europeo relativo ai polimeri espansi.

Il riciclo ed il riutilizzo di questa particolare classe di materiali, sia come scarti di lavorazione sia come rifiuti giunti alla fine del loro ciclo di vita, prevede di macinare finemente il materiale e di usarlo o come carica inerte per produrre altri poliuretani, in particolare secondo la tecnica RRIM, oppure come intermedio per la produzione di materie prime (polioli) mediante glicolisi o di intermedi petrolchimici mediante pirolisi.

Le schiume poliuretatiche sono prodotte per reazione tra un poliolo formulato ed un poliisocianato, in particolare 2,4/2,6-toluendiisocianato (TDI) o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI) e omologhi superiori o loro modificazioni, usando come espandenti il monofluorotriclorometano noto tra gli esperti del settore come CFC 11 o altri idrocarburi alogenati o idroalogenati contenenti cloro.

Alcuni di tali espandenti, in particolare il CFC 11, sono stati inclusi nel protocollo di Montreal nella lista dei clorofluoroalcani ritenuti dannosi all'ambiente in quanto

M


contribuiscono ad alterare e distruggere lo strato d'ozono presente nella stratosfera. Altri espandenti, come il difluoromonoclorometano, sono in discussione in quanto presentano un ODP (Ozone Depletion Potential) superiore a zero. E' diventato, pertanto, necessario procedere alla loro graduale eliminazione.

Una via attualmente seguita è il ricorso generalizzato all'espansione con CO<sub>2</sub> proveniente essenzialmente dalla reazione isocianato-acqua, anche se questa via è risultata caratterizzata da alcuni inconvenienti.

Tuttavia, mentre per le schiume poliuretatiche flessibili gli inconvenienti associati all'impiego di elevate quantità d'acqua sono stati superati con opportune correzioni ai formulati, nel caso delle schiume rigide gli inconvenienti sono ancora presenti e ciò ha ritardato la sostituzione dei CFC o HCFC che risultano essere usati, in questo particolare settore, ancora in elevate quantità.

Tali inconvenienti sono essenzialmente i seguenti:

- maggiore conducibilità termica iniziale;
- più rapido incremento della conducibilità termica nel tempo a causa della maggiore permeabilità del CO<sub>2</sub> attraverso il polimero con conseguente ingresso d'aria;
- instabilità dimensionale della schiuma a caldo;
- maggiore friabilità superficiale con conseguenti problemi di adesione ai vari substrati;

- 
- maggiore esotermicità della reazione di polimerizzazione con conseguenti fenomeni di deformazione dei manufatti;
  - maggiore consumo di isocianato.

Pertanto, il riciclo delle schiume poliuretatiche rigide, che prevede la macinazione delle stesse, trova difficoltà ad essere attuato in quanto nella fase di macinazione si realizza l'uscita dei CFC o HCFC con conseguenti problemi di natura ambientale.

Le metodologie correntemente impiegate prevedono l'uso di tecniche di macinazione/frantumazione in ambienti a pressione controllata ed il recupero della fase gassosa liberatasi durante il processo di comminazione. Tuttavia, l'efficienza di tali processi non risolve il problema dell'inquinamento ambientale perché trattandosi generalmente di schiume invecchiate, queste, anche se ridotte in polveri con dimensione dell'ordine dei 100 micrometri, contengono ancora quantità significative di CFC o HCFC adsorbite che vengono rilasciate lentamente nel tempo.

E' stato ora trovato dalla Richiedente un procedimento per il recupero dei CFC o HCFC adsorbiti in matrici polimeriche espanse, in particolare schiume poliuretatiche rigide, che permette di ridurre il loro contenuto a valori di concentrazione veramente trascurabili.

Costituisce, pertanto, oggetto della presente invenzione un procedimento per il recupero di agenti espandenti di natura

clorofluoroalcanica (CFC, HCFC) adsorbiti in matrici polimeriche espanse costituite essenzialmente da schiume poliuretatiche rigide di riciclo che comprende il trattamento di dette schiume in forma granulare con un gas in condizioni supercritiche costituito essenzialmente da biossido di carbonio.

Secondo una realizzazione preferita del procedimento oggetto della presente invenzione la schiuma poliuretatica ha una granulometria compresa tra 100 micrometri e 5 cm ed è ottenuta macinando la schiuma in macinatori convenzionali dotati di aspiratori per raccogliere i CFC o HCFC non adsorbiti trattenuti all'interno delle singole celle della schiuma.

Il materiale così granulato, caricato al reattore d'estrazione, è trattato con il CO<sub>2</sub> supercritico per tempi compresi fra 30 minuti e 10 ore. Il processo d'estrazione può essere realizzato in discontinuo o in semicontinuo. In questo secondo caso la parte solida è caricata discontinuamente al reattore ed è flussata con CO<sub>2</sub> la cui portata è tale da garantire i tempi di contatto sopra accennati.

Il biossido di carbonio può essere usato da solo o in combinazione con altri co-solventi e/o "entrainers". In questo secondo caso i co-solventi sono presenti in quantità fino al 10% in peso sul totale. Esempi di cosolventi sono gli alcoli come metanolo o etanolo, i chetoni come acetone, metiletilchetone, tetraidrofurano, gli eteri come dietil etere,

metil-t-butil etere, ecc.

Le condizioni operative prevedono che la temperatura del sistema di estrazione sia mantenuta ad almeno 35°C e ad una pressione di almeno 75 atm. E', tuttavia, preferibile operare con temperature comprese tra 35 e 100°C e con pressioni comprese tra 75 e 250 atm.

Al termine dell'estrazione, l'estratto contenuto nella soluzione costituita dalla fase supercritica viene recuperato o riducendo la pressione o abbassando la temperatura o modificando entrambi i parametri del sistema.

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa vengono di seguito riportati alcuni esempi illustrativi ma non limitativi.

Gli esempi sono stati eseguiti usando come materia prima una schiuma rigida poliuretana macinata e ottenuta per polimerizzazione di MDI con polioli a basso peso molecolare in presenza di catalizzatori convenzionali (stagno ottoato).

#### ESEMPIO 1

Un campione, in pezzo unico, di 4 g di schiuma poliuretana con un tenore in freon 11 di circa 15% in peso, è caricato nell'estrattore in atmosfera controllata di CO<sub>2</sub>. L'estrattore viene quindi caricato con 230 g di biossido di carbonio e la temperatura viene portata a 60°C mentre la pressione è fatta salire fino a 150 atm.

Raggiunto l'equilibrio termico dopo 30', il sistema viene

*M*

gradualmente depressurizzato fino alla pressione atmosferica ed il fluido estratto è inviato ad un gascromatografo per la determinazione della quantità di freon estratto. Mediante questa prima estrazione viene recuperato dalla matrice polimerica l'8,6% in peso del freon inizialmente presente.

L'estrattore viene quindi ricaricato con altri 230 g di anidride carbonica per una seconda estrazione alle condizioni e con la procedura descritta precedentemente. L'analisi gascromatografica indica che è stato estratto un ulteriore 6,2% di freon.

La perdita in peso del campione estratto è in accordo con la quantità calcolata mediante analisi gascromatografica e risponde ad un tenore di freon complessivamente estratto dalla matrice polimerica pari al 14,8%.

#### ESEMPIO 2

Le stesse condizioni sperimentali e procedure d'estrazione sono state adottate su 5,32 g di un campione, proveniente da trattamenti meccanici per l'eliminazione di clorofluorocarburi, costituito da una polvere di schiuma poliuretana con granulometria media di 100 micrometri.

Il dato proveniente dall'analisi gascromatografica è in ottimo accordo con la perdita in peso del campione in esame che è pari al 4,3% in peso.

Una seconda estrazione effettuata sul campione in esame ha mostrato che la quantità di freon residuo è inferiore a 1 ppm.

### ESEMPIO 3

1,210 g di schiuma poliuretana (pezzo unico) espansa con freon 11, viene caricato nell'estrattore in atmosfera controllata di CO<sub>2</sub>. L'estrattore viene quindi caricato con 200 g di biossido di carbonio contenente 3,5% in peso di etere dietilico. La temperatura è portata a 60°C e la pressione a 130 atm.

Raggiunto l'equilibrio termico dopo 30', il sistema viene gradualmente depressurizzato fino alla pressione atmosferica attraverso un separatore tenuto a bassa temperatura (-10°C).

La frazione liquida separata, analizzata al gascromatografo, rivela la presenza di freon 11. La perdita in peso del campione estratto è del 4,1%, corrispondente alla quantità di freon determinato per gascromatografia.

### ESEMPIO 4 (Confronto)

Sono state condotte delle prove per valutare la capacità estrattiva del CO<sub>2</sub> liquido su campioni con tenori di freon come nell'esempio 1.

La pressione era di 60 atm e la temperatura di 25°C.

In questo caso una prima estrazione ha allontanato il 6% di freon mentre nella seconda si è estratto il 2,8%, per un totale di 8,8% come verificato gravimetricamente.

### ESEMPIO 5 (Confronto)

Sono state condotte delle prove per valutare la capacità estrattiva di azoto (supercritico) sugli stessi campioni

dell'esempio 1.

Il primo trattamento ha estratto il 2,1% di freon dalla matrice polimerica mentre una seconda estrazione ha mostrato solo tracce di clorofluorocarburo nella fase estraente. Anche in questo caso i dati gravimetrici sono in accordo con le determinazioni gascromatografiche.

#### ESEMPIO 6

E' stata condotta una serie di prove sperimentali in un sistema in cui l'estrazione delle schiume è stata effettuata in continuo, a valori di flusso costante, mediante CO<sub>2</sub> a 60°C e alla pressione di 150 atm.

Un campione di schiuma da 0,3 g, costituito da un unico pezzo, viene estratto con un flusso di CO<sub>2</sub> pari a 4 l/h. Dopo il passaggio di 11,2 litri di CO<sub>2</sub> si è rilevata una perdita in peso del campione estratto pari al 7,4%.

Dopo il passaggio di 35 litri di CO<sub>2</sub> non si sono rilevate apprezzabili tracce di freon nella fase estraente. Si è rilevata una perdita totale in peso del campione estratto pari al 10,1%.

#### ESEMPIO 7

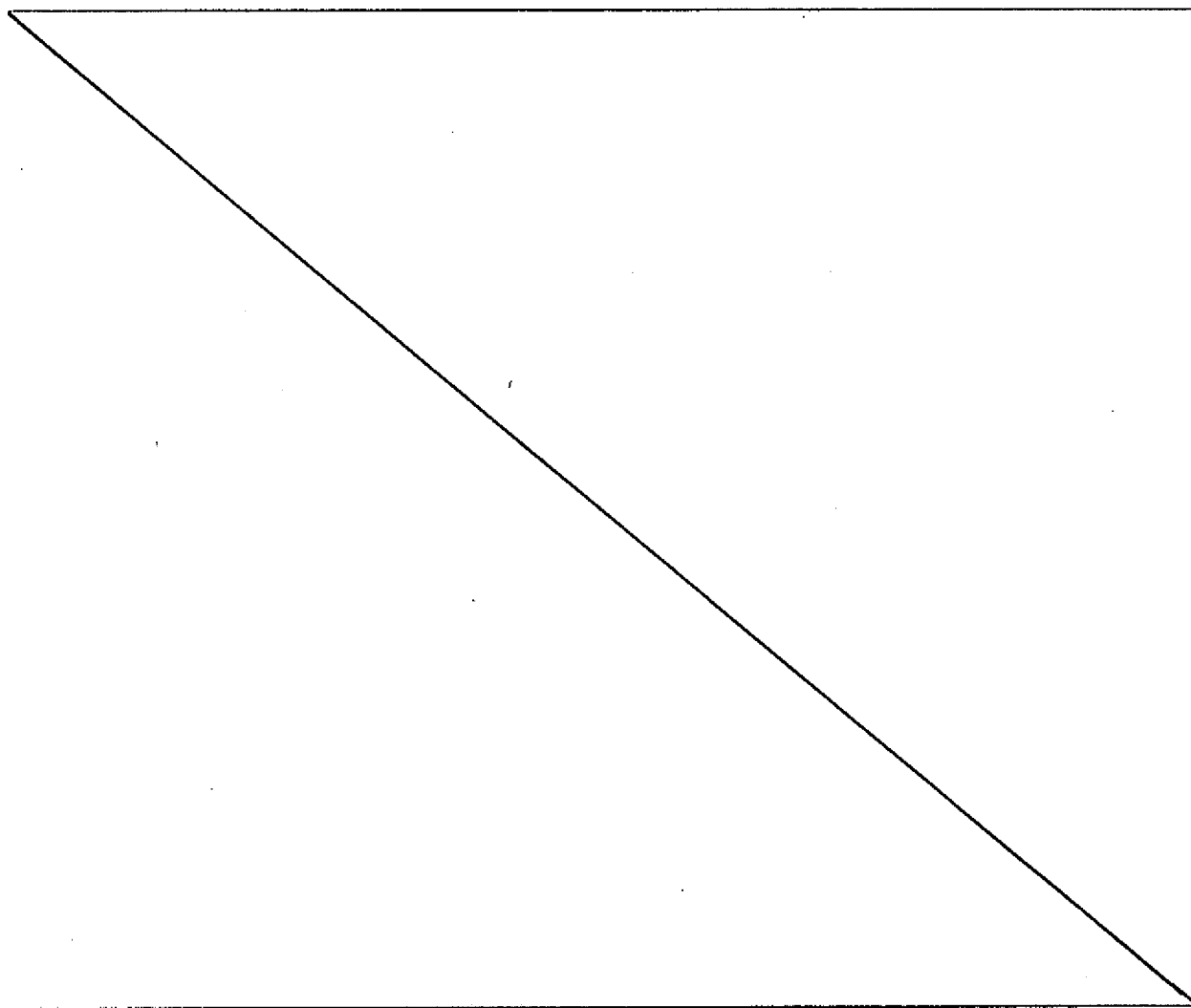
Un campione di schiuma da 0,3 g, con granulometria media pari a 2 mm, viene estratto con un flusso di CO<sub>2</sub> pari a 4 l/h. Dopo il passaggio di 8 litri di CO<sub>2</sub> si è rilevata una perdita in peso del campione estratto pari al 5,5%.

Dopo il passaggio di 24 litri di CO<sub>2</sub> non si sono rilevate

apprezzabili tracce di freon nella fase estraente. Si è  
rilevata una perdita totale in peso del campione estratto pari  
al 7,3%.

#### ESEMPIO 8

Un campione di schiuma da 2,610 g, con granulometria media  
pari a 100 micrometri, viene estratto con un flusso di  $\text{CO}_2$  pari  
a 4 l/h. Dopo il passaggio di 11 litri di  $\text{CO}_2$  non si sono  
rilevate apprezzabili tracce di freon nella fase estraente. Si  
è rilevata una perdita totale in peso del campione estratto  
pari al 4,3%.



## RIVENDICAZIONI

- 1) Procedimento per il recupero di agenti espandenti di natura clorofluoroalcanica (CFC, HCFC) adsorbiti in matrici polimeriche espanse costituite essenzialmente da schiume poliuretatiche rigide di riciclo che comprende il trattamento di dette schiume in forma granulata con un gas in condizioni supercritiche costituito essenzialmente da biossido di carbonio.
- 2) Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la schiuma poliuretatica ha una granulometria compresa tra 100 micrometri e 5 cm.
- 3) Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui la schiuma granulata è trattata con il CO<sub>2</sub> supercritico per tempi compresi fra 30 minuti e 10 ore.
- 4) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui l'estrazione è realizzata in discontinuo o in semicontinuo.
- 5) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il biossido di carbonio è usato in combinazione con altri co-solventi e/o "entrainers".
- 6) Procedimento secondo la rivendicazione 5, in cui i co-solventi sono presenti in quantità fino al 10% in peso sul totale.
- 7) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui le condizioni operative di estrazione

prevedono che la temperatura del sistema di estrazione sia mantenuta ad almeno 35°C e ad una pressione di almeno 75 atm.

Milano, 29 GIU. 1993

GC

Il mandatario



Marco Gennari

