(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 832 775**

(51) Int. CI.:

***C08J 11/04*** (2006.01)
***C08J 11/06*** (2006.01)
***C08K 3/22*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2010 E 16170182 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2020 EP 3085730**

(54) Título: **Neutralización mediante carga**

(30) Prioridad:

**30.03.2009 AT 5042009**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**11.06.2021**

(73) Titular/es:

**EREMA ENGINEERING RECYCLING MASCHINEN UND ANLAGEN GESELLSCHAFT M.B.H. (100.0%)**
**Freindorf Unterfeldstrasse 3**
**4052 Ansfelden, AT**

(72) Inventor/es:

**FEICHTINGER, KLAUS;**
**HACKL, MANFRED y**
**WENDELIN, GERHARD**

(74) Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Neutralización mediante carga

La presente invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.

A los materiales sintéticos se les añade, en el transcurso de su procedimiento de preparación o bien en el transcurso de la mezcladura, a menudo, diversos aditivos o bien agregados. Estos aditivos sirven para el ajuste de las propiedades del material a las necesidades de la aplicación respectiva y para la mejora de las propiedades químicas, eléctricas o mecánicas. Al grupo de los aditivos o bien agregados pertenecen, por ejemplo, plastificantes, estabilizadores, colorantes, sustancias de refuerzo y también cargas.

Por el término de cargas se entienden, por norma general, y también en el presente texto, sustancias a las que se añaden por mezcladura materiales sintéticos con el fin de aumentar su volumen y/o su peso. Las cargas se añaden habitualmente en grandes cantidades o bien en % en peso elevado. Las cargas son, por consiguiente, en primer término, agentes de extensión clásicos que suponen una porción nada despreciable en el producto final y que abaratan la preparación del material sintético. Cargas activas mejoran adicionalmente las propiedades mecánicas del material. Otras denominaciones para cargas son agentes de carga, agentes de extensión o extensores.

Con el término de la carga clásica se implican también determinadas propiedades de la sustancia añadida propiamente dicha. Así, una carga clásica está disponible, por norma general, en forma de polvo, es relativamente inerte, relativamente económica así como está bien disponible.

En la industria elaboradora de materiales sintéticos se ha formado una idea de lo que habitualmente se designa como carga. Sustancias líquidas, sustancias reactivas, etc. no se designan definitivamente como cargas en el sector.

Cargas habituales son, entre otras, greda, arena, tierra de diatomeas, fibras de vidrio, óxido de zinc, cuarzo, madera en polvo, almidón, grafito, negros de carbono, talco y carbonatos, en particular carbonato de calcio.

A partir del estado de la técnica se conocen numerosos materiales sintéticos o bien polímeros que están cargados con una carga, por ejemplo un polvo mineral inerte. También se conocen numerosos procedimientos con los que se pueden incorporar cargas en un polímero. Así, las cargas pueden añadirse, por ejemplo, a una masa fundida de material sintético. Además, existe la posibilidad de una “mezcla fría”, en donde el material sintético y las cargas se mezclan entre sí a bajas temperaturas y, a continuación, la mezcla se calienta y se funde. Además, por ejemplo en el documento EP 1401623 se describe que el material polimérico se lleva primero a un estado reblandecido y sólo entonces se añaden las cargas.

En el caso de todos estos procedimientos el objetivo es que la carga clásica pueda desplegar de la mejor manera posible el efecto esperado de la misma, por ejemplo, al distribuirse uniformemente en el polímero. Con ello, puede alcanzarse entonces el efecto de carga o bien de extensión óptimo. Típicamente, de este modo se añade aproximadamente 20 a 60% en peso de cargas a un polímero, con lo que el producto final se abarata.

En el caso de la elaboración, el tratamiento o bien el reciclaje de materiales sintéticos existe, no obstante, un problema que es potenciado precisamente por las grandes cantidades de coadyuvantes y sustancias aditivas añadidos. Habitualmente, el material sintético presente se calienta primeramente en el transcurso del tratamiento hasta que finalmente funde y pueda ser elaborado o bien extrudido. En este caso, es problemático que, por norma general, en el caso del reciclaje no se presenten materiales sintéticos puros, sino solo materiales sintéticos “compuestos”, y que los materiales sintéticos estén “impurificados” por las sustancias aditivas arriba mencionadas, pero también por otras sustancias.

En el caso de “impurezas” externas de este tipo, es decir, en el caso de sustancias que fueron añadidas de manera intencionada al polímero o que de manera no intencionada, en particular mediante el uso se adhieren al polímero, puede tratarse de sustancias orgánicas o inorgánicas. En particular, se han de mencionar en este caso adhesivos, p. ej., acrilatos o acetatos de vinilo, además tintas de imprenta, p. ej., colorantes o pigmentos que se emplean en la impresión de, p. ej., láminas poliméricas, impurezas orgánicas por parte de restos de alimentos, etc. Todas estas impurezas externas son la mayoría de las veces térmicamente sensibles y se descomponen a temperatura elevada, es decir, durante el calentamiento o la fundición.

Sin embargo, también los materiales sintéticos propiamente dichos pueden ser sensibles, por ejemplo, frente a la oxidación, radiación o bien luz o calor. Estos factores pueden conducir a una descomposición de las cadenas del polímero o a otras reacciones de degradación. En particular, es conocido que algunos materiales sintéticos son sensibles frente a la acción del calor. Por encima de una temperatura característica para el material respectivo, a saber, la temperatura de descomposición, se inicia la descomposición de la estructura molecular de las cadenas poliméricas. Todas estas reacciones “internas” se intentan reducir, por norma general, mediante la adición de estabilizadores, por ejemplo agentes fotoprotectores, estabilizadores térmicos, ignífugos, etc. En el caso de estabilizadores se trata de sustancias químicamente activas y reactivas que, mediante su reactividad, interrumpen los mecanismos de descomposición o ralentizan su velocidad de reacción. Así, por ejemplo, estabilizadores térmicos, en particular compuestos de bario, zinc, estaño y cadmio orgánicos o sales de plomo inorgánicas forman

complejos con los dobles enlaces sensibles de las cadenas poliméricas y las protegen de este modo frente a la descomposición.

En la práctica no siempre es posible adaptar los parámetros del procedimiento, en particular la temperatura de tratamiento, al componente más sensible. Así, se descomponen, por ejemplo, pigmentos orgánicos, tintas de imprenta o aglutinantes de la tinta ya a aproximadamente 120 ºC, la temperatura de elaboración de la mayoría de los polímeros se encuentra casi siempre bastante por encima, por ejemplo por encima de 220 ºC. Ante todo en la subsiguiente extrusión a la que el material se funde a presión elevada y a temperatura elevada, la mayoría de los aditivos orgánicos ya no lo pueden resistir y se descomponen a lo más tardar entonces.

Mediante esos procesos, es decir, tanto mediante la descomposición de las “impurezas” externas como por las reacciones de degradación internas del material sintético propiamente dicho se produce la formación de productos de degradación o bien de descomposición. Estos repercuten de manera conocida de forma negativa sobre la calidad del producto final y perturban la matriz del material sintético o bien conducen a decoloraciones, la formación de ampollas o a otros defectos de los materiales.

Entre estos productos de descomposición se encuentran, sin embargo, también compuestos que actúan de forma básica o ácida, p. ej., ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido acético. Estos compuestos perjudican no sólo la calidad del producto final propiamente dicho, sino que suponen una amenaza para las máquinas utilizadas en el transcurso del tratamiento o bien reciclaje y, por norma general, muy costosas, p. ej., en forma de una amenaza corrosiva. Esta amenaza existe en cualquier etapa del tratamiento, comenzando en la fase de calentamiento en el compresor de corte, pero también en las subsiguientes instalaciones de la cadena de tratamiento, p. ej., en la extrusora, y ante todo allí en donde ácido caliente entra en contacto con las superficies metálicas de los aparatos o con piezas de los aparatos. Cuando se hayan de eliminar productos finales cualitativamente de baja calidad y no correspondientes todavía relativamente sin problemas y sin mayores costes, esto no es posible en el caso de dispositivos completos sin detener toda la producción, y también el intercambio de piezas de recambio lleva tiempo y es muy costoso en este tipo de dispositivos.

En el documento JP 2001 191051 se describe un procedimiento para evitar la formación de ácido clorhídrico en el transcurso del tratamiento de materiales sintéticos reciclados. En dicho documento se mezclan, p. ej., partículas de polipropileno recicladas con carbonato de calcio, añadiéndose el carbonato de calcio, no obstante, a la masa fundida del polímero.

En el documento JP 2008 088285 se describe un procedimiento en el que materiales de desecho que contienen poli(cloruro de vinilo) se mezclan con carbonato de calcio.

En el documento EP 1 849 822 A1 se describe asimismo un procedimiento para evitar la formación de ácido clorhídrico en el transcurso del tratamiento de materiales sintéticos reciclados. En este caso, se añade una carga a través de una mezcla maestra, con el fin de neutralizar el ácido clorhídrico que se forma. En este caso, la carga está contenida en una matriz polimérica.

Por consiguiente, es misión de la presente invención resolver este problema y prolongar la durabilidad de los dispositivos empleados para el reciclaje de materiales sintéticos.

En particular, es misión crear un procedimiento para la neutralización de productos de degradación o bien de descomposición de tintas de imprenta, adhesivos o impurezas orgánicas, de carácter ácido y/o básico, que se forman en el transcurso del tratamiento y el reciclaje de materiales sintéticos de poliéster, en particular PET, termoplásticos, sensibles frente a la degradación hidrolítica e higroscópicos.

Este problema se resuelve mediante la realización del procedimiento según la reivindicación 1.

La reivindicación 1 se refiere a un procedimiento de este tipo para la neutralización de productos de degradación o bien de descomposición de carácter ácido y/o básico resultantes, en el que en una primera etapa, el material polimérico a reciclar se dispone en un compresor de corte dotado de un dispositivo de mezcladura o bien de desmenuzamiento y, a continuación, las partículas de polímero son movidas permanentemente en el compresor de corte y son calentadas.

Para la neutralización de los productos de degradación o bien de descomposición resultantes, al polímero reblandecido pero todavía no fundido se añade al menos una carga sólida, en forma de polvo, en particular mineral, que habitualmente se utiliza para la extensión o bien como agente extensor, por ejemplo greda, tierra de diatomeas, óxido de zinc, talco, carbón activo y/o un carbonato, en particular carbonato de calcio.

Se añade al menos una cantidad parcial, preferiblemente toda la cantidad de la carga al polímero calentado a una temperatura superior a 30ºC por debajo de su punto de reblandecimiento VICAT, con una fuerza de ensayo de 10 N, pero todavía por debajo de su punto de fusión, a saber, en una cantidad que corresponda al menos a la solicitación con ácido o base esperada, en donde la mezcla se combina permanentemente durante un determinado tiempo de permanencia, se mueve y eventualmente se desmenuza y se mantiene troceada o bien libremente fluyente.

En este caso se emplean agentes de secado químicos o medios mecánicos para la reducción de la humedad

residual en la mezcla y la degradación hidrolítica de los materiales sintéticos de poliéster, en donde la humedad residual se reduce a por debajo de 100 ppm, teniendo lugar el tratamiento en un compresor de corte en el que se puede hacer el vacío bajo condiciones de vacío de ≤ 150 mbar y sometiendo el material, después del tratamiento, a una etapa de compresión, en particular a una fundición o bien a una extrusión.

La cantidad de las cargas añadidas se encuentra en aproximadamente 0,1 a 15% en peso, preferiblemente entre 1 y 10% en peso, en donde los datos en % en peso se refieren al peso total de la mezcla a base de polímeros y cargas, y en donde como carga se emplea una carga con un tamaño medio de grano o bien un valor D 50 menor que 50 µm, en particular entre 2 y 15 µm, y con una superficie específica de 2 a 11 $m^2/g$, en particular de 5 a 9 $m^2/g$.

En este caso, la invención se basa en el reconocimiento sorprendente de que mediante la adición intencionada de cargas clásicas en determinadas cantidades se puede regular el valor del pH de una mezcla de materiales sintéticos calentada o bien se pueden neutralizar los productos de degradación o bien de descomposición críticos. Esta funcionalidad de cargas clásicas, a saber, el hecho de que las cargas no puedan emplearse sólo para el relleno o bien la extensión de polímeros, era hasta ahora desconocida.

En diversos ensayos se ha demostrado que mediante la adición de cargas clásicas se pueden neutralizar de manera efectiva compuestos de carácter ácido y básico, con lo cual, como consecuencia, se reduce la corrosión y aumenta la vida útil de las máquinas. Diversos ensayos comparativos han conducido al resultado sorprendente de que en el caso de la realización conforme a la invención del procedimiento, incluso ya después de un tiempo relativamente corto, se reduce claramente la corrosión y, en particular, las partes metálicas son atacadas notoriamente en menor medida. También, mediante los ensayos pudo demostrarse que las partes móviles del dispositivo, p. ej., el tornillo sinfín de la extrusora o la mezcladora se someten a un desgaste menor que lo que sería el caso.

Ante todo desde un punto de vista práctico, la realización de acuerdo con la invención del procedimiento es interesante, dado que, por norma general, se conoce en qué medida los materiales que deben ser reciclados están impurificados o bien de si se trata de polímeros impurificados fuerte o débilmente o bien de polímeros que liberan grandes cantidades de productos de descomposición de carácter ácido o básico. Con el fin de neutralizar los productos de descomposición liberados o bien resultantes de acuerdo con lo esperado en el posterior aumento de temperatura, puede añadirse entonces de acuerdo con la invención de manera intencionada una determinada cantidad establecida de una carga. Esto representa, además de ello, una medida muy eficaz y económica, dado que las cargas clásicas son, por norma general, económicas, están fácilmente disponibles y, además, actúan de manera muy efectiva, dado que presentan una gran superficie. Los costes para las cargas empleadas para ello son claramente menores que el deterioro que aparecería mediante la corrosión en piezas de la máquina en la cadena de elaboración. Además, cargas clásicas se pueden incorporar en el polímero de manera muy fácil según procedimientos conocidos y se pueden distribuir en el mismo de manera uniforme y no empeoran las propiedades del material. Sin olvidar que con ello también el valor del pH se mantiene durante todo el transcurso del tratamiento lo más uniforme posible en el intervalo neutro y se evitan fuertes oscilaciones del valor del pH en el transcurso de la cadena de tratamiento, con lo cual también aumenta la calidad del producto final.

Es ventajoso que como carga se utilice una sustancia sólida, en forma de polvo, en particular mineral, la cual se utiliza habitualmente para la extensión o bien como agente de extensión, por ejemplo, greda, arena, tierra de diatomeas, fibras de vidrio, óxido de zinc, cuarzo, madera en polvo, almidón, grafito, negros de carbono, talco, carbón activo y preferiblemente un carbonato, en particular carbonato de calcio. Estas cargas están, por norma general, fácilmente disponibles, son correspondientemente económicas, se pueden pesar y dosificar fácilmente, son almacenables durante tiempo y también son ventajosas para la neutralización.

Además, es ventajoso que como carga se emplee una carga con un tamaño de grano medio o bien un valor D 50 de menos de 50 µm, en particular entre 2 y 15 µm y/o con una superficie especifica de 2 a 11 $m^2/g$, en particular de 5 a 9 $m^2/g$. Cargas de este tipo son particularmente eficaces, pueden dispersarse bien en el polímero y se distribuyen óptimamente, con lo cual se asegura una distribución homogénea uniforme en el polímero y se garantiza una neutralización continua efectiva.

Además, es ventajoso prever una carga económica que no esté tratada superficialmente y que esté libre de un revestimiento, p. ej., con ácido esteárico.

Además, es ventajoso que la cantidad o bien el rendimiento específico de las cargas añadidas se encuentre en aproximadamente 0,1 a 15% en peso, preferiblemente entre 1 y 10% en peso, refiriéndose los datos en % en peso al peso total de la mezcla a base de polímero y cargas. Se ha comprobado que, por norma general, para la neutralización son suficientes cantidades menores que las que habitualmente se emplean para conseguir el efecto de extensión o bien de relleno clásico.

Además, es ventajoso que la carga se añada en forma de polvo o en forma de un concentrado en forma granulada unido en una matriz del polímero. De este modo la carga se puede dosificar bien y en el polímero se puede incorporar de manera controlada la cantidad deseada.

Además, es ventajoso que, en una primera etapa, el material polimérico a reciclar se disponga en un recipiente de recogida o bien reactor dotado de un dispositivo de mezcladura o bien de desmenuzamiento, recipiente en el que

eventualmente se puede hacer el vacío, a continuación se añada al menos una cantidad parcial de la carga al polímero todavía no calentado y/o al menos una cantidad parcial de la carga al polímero calentado a una temperatura de cómo máximo 30ºC por debajo de su punto de reblandecimiento VICAT (10 N).

En particular, es ventajoso que se añada al menos una cantidad parcial, preferiblemente toda la cantidad de la carga al polímero calentado a una temperatura de más de 30ºC por debajo de su punto de reblandecimiento VICAT (10 N), pero todavía por debajo de su punto de fusión, en donde la mezcla, eventualmente bajo condiciones de vacío de ≤ 150 mbar, se mezcla permanentemente durante un tiempo de permanencia determinado en el compresor de corte, se mueve y eventualmente se desmenuza y se mantiene troceada.

En particular, es ventajoso que toda la cantidad de carga se añada al polímero reblandecido y todavía no fundido. De este modo se puede repartir, por una parte, la carga de manera muy temprana en el polímero y se puede configurar una mezcla homogénea. Además, la carga se adhiere a las superficies reblandecidas de las escamas de polímero, tan pronto como el polvo entra en contacto con el polímero, con lo cual se garantiza asimismo una distribución efectiva. Una parte esencial de los compuestos de ácidos y bases se forma a menudo solo en el caso de una temperatura elevada, en particular durante la fusión. Sin embargo, ya durante la fase de tratamiento en el compresor de corte se descomponen algunas sustancias aditivas, en particular, colorantes orgánicos de estampaciones superficiales. Por este motivo, es ventajoso que la carga no se añada solo en la extrusora, es decir, en la masa fundida o inmediatamente antes, sino que esté presente muy al principio con el fin de contrarrestar lo más tempranamente posible una descomposición incipiente y neutralizar los correspondientes productos de descomposición al comienzo. Los ácidos y bases se separan de nuevo, por consiguiente, inmediatamente después de su formación, y el valor del pH se mantiene durante todo el transcurso del tratamiento lo más uniformemente posible en el intervalo neutro, lo cual evita fuertes oscilaciones del valor del pH en el transcurso de la cadena de tratamiento y aumenta, en conjunto, la calidad del material.

Como se ha dicho, una parte esencial de los ácidos y las bases se forma solo todavía a temperatura elevada en la extrusora. Conforme a la experiencia, la alimentación de una carga en la zona de entrada de la extrusora es ciertamente posible, pero entonces la carga debe ser distribuida en el polímero en un tiempo relativamente corto, pero a pesar de ello de manera uniforme en el interior de la extrusora. Es ventajoso que una mezcla ya homogénea de polímero y carga acceda a la extrusora y allí se funda. De este modo, el polvo neutralizante se distribuye en el polímero que funde todavía de forma más rápida y mejor y está ya en el lugar, cuando la temperatura aumenta y los productos de descomposición, es decir, los ácidos y bases, se forman de manera reforzada.

Por norma general, el procedimiento de acuerdo con la invención discurre bajo presión normal o bien en un compresor de corte clásico, en el cual no tenga que poder hacerse el vacío obligatoriamente o bien no sea apropiado para el vacío. Este es el caso, por norma general, en polímeros no sensibles, tales como, p. ej., PE, PP, etc.

En el caso de determinados polímeros, en particular en el caso de polímeros sensibles frente a la degradación hidrolítica y eventualmente higroscópicos, tales como, p. ej., poliésteres, en particular en el caso de PET, ciertamente es ventajoso que el procedimiento se realice de modo que se empleen medios para la reducción de la humedad residual y/o para impedir la oxidación.

Esto es ventajoso debido a que la estructura molecular de PET puede ser destruida por determinados factores:

Un primer mecanismo de degradación viene determinado por la degradación térmica de las cadenas moleculares. En este caso, los enlaces entre las distintas moléculas son destruidos mediante un calentamiento demasiado grande. Por este motivo, se ha de tener en cuenta un tiempo de permanencia correspondiente y una temperatura de tratamiento adecuada con el fin de conseguir un producto cualitativamente muy valioso.

Un segundo mecanismo de degradación muy relevante es la degradación hidrolítica, es decir, PET es, al igual que otros policondensados, sensible frente al agua o bien la humedad.

El agua o bien la humedad procede, esencialmente, de dos fuentes: por una parte, PET tiene una estructura higroscópica, es decir, PET absorbe la humedad. Ésta se acumula en los huecos intermoleculares y permanece como la denominada humedad interna en el polímero propiamente dicho o bien en su interior. La humedad interna del polímero original depende de las condiciones del entorno respectivas. PET tiene una determinada humedad en equilibrio interna que se encuentra en intervalos moderados de aprox. 3000 ppm.

Además, humedad adicional se encuentra en la superficie externa del polímero o bien de las escamas del polímero (humedad externa) que se debe tener asimismo en cuenta durante el tratamiento.

Si en el caso del tratamiento o bien durante el reciclaje o de la extrusión de PET está presente demasiada humedad - independientemente de la fuente de que proceda -, las cadenas poliméricas del PET se disocian hidrolíticamente, y en una reacción química se forman en parte de nuevo los productos de partida, a saber ácido tereftálico y etilenglicol. Esta degradación hidrolítica de la longitud de la cadena de las moléculas conduce a una fuerte degradación de la viscosidad, así como a un empeoramiento de las propiedades mecánicas del producto final o bien a variaciones desventajosas de las propiedades del material sintético. El deterioro puede incluso ser tan elevado que

el material ya no se pueda utilizar más para el tratamiento de botellas, láminas, etc.

El poliéster es, ante todo a temperatura elevada, particularmente sensible a la humedad, ante todo, masas fundidas poliméricas a aprox. 280ºC, reaccionan de manera extremadamente rápida con agua y el PET es degradado en el espacio de segundos. Con el fin de preparar de nuevo el PET durante el reciclaje, al material se ha de aportar, no obstante, necesariamente energía en forma de calor, en particular en la subsiguiente extrusión.

Con el fin de proteger al policondensado, por consiguiente, frente a la degradación hidrolítica y de obtener las cadenas poliméricas, al material se le ha de eliminar, antes del tratamiento renovado o bien antes de un fuerte aumento de la temperatura, en la medida de lo posible toda la humedad y se debe tener en cuenta un ajuste adecuado de la temperatura y del tiempo de permanencia durante el tratamiento.

Por consiguiente, por ejemplo si se ha de elaborar o tratar, por ejemplo, PET húmedo, y si este PET se incorpora en un compresor de corte, entonces se ha de intentar mediante medidas adecuadas impedir un deterioro hidrolítico del poliéster. Con el fin de obtener un producto final correspondientemente cualitativo, es necesario, por consiguiente, durante el reciclaje o bien durante el tratamiento de policondensados sensibles, tales como poliésteres, reducir en la medida de lo posible la humedad interna, así como la humedad externa que se adhiere a la superficie del material sintético. Sólo mediante un correspondiente secado, en particular por debajo de 100 ppm, la degradación hidrolítica se mantiene dentro de límites.

Para ello, se encuentran a disposición diferentes posibilidades técnicas del procedimiento. Así, por ejemplo, se puede intentar eliminar la humedad externa adherida al material sintético mediante la aplicación de un vacío o mediante el aumento de la temperatura.

En este caso, no obstante, también se han de tener en cuenta otros problemas técnicos del procedimiento. Así, por ejemplo, PET amorfo y también parcialmente cristalino tiende, en el caso de calentamiento, a pegarse, lo cual representa un gran problema asimismo en la práctica. Este problema sólo puede resolverse mediante continua agitación.

Además, se ha de tener en cuenta que algunos tipos de material sintético son sensibles frente a procesos de degradación oxidativa, con lo cual se reduce asimismo la longitud de la cadena de las moléculas de material sintético, lo cual puede tener como consecuencia, asimismo, variaciones desventajosas de las propiedades de los materiales sintéticos, tales como, p. ej., el color, la resistencia mecánica, etc. Con el fin de impedir de nuevo esta degradación oxidativa, existe la posibilidad de llevar a cabo el tratamiento de materiales sintéticos sensibles de este tipo evitando el aire, p. ej., bajo una atmósfera de gas inerte.

El tratamiento eficiente y rentable de policondensados o bien poliésteres es, por consiguiente, extremadamente problemático, entre otros en virtud de los numerosos procesos de degradación que se han de considerar, y requiere una realización especial del procedimiento. Todo ello configura al reciclaje de policondensados, en particular de poliésteres y muy en particular de PET, de manera particularmente problemática y delicada, de modo que solo mediante el desarrollo de realizaciones especiales del procedimiento fue posible un reciclaje rentable de materiales sintéticos de este tipo.

Esto es válido naturalmente también para la producción de policondensados o bien poliésteres rellenos con cargas. Adicionalmente, en el caso de policondensados cargados se ha de tener en cuenta, no obstante, que no solo a través del polímero, sino también a través de las propias cargas se introducen grandes cantidades de humedad adicional, la cual repercute de forma negativa sobre la longitud de la cadena. Así, por ejemplo, el carbonato de calcio posee una superficie específica muy grande y fija grandes cantidades de humedad, a saber, por encima de 1000 ppm a 20º y una humedad del aire del 60%.

La reducción de la humedad es también ventajosa con el fin de evitar que se formen en todo caso productos de degradación de carácter ácido o básico.

Como medios para la reducción de la humedad pueden emplearse por tanto medios mecánicos, p. ej., pre-secadores, instalaciones de vacío o similares, o bien materiales de partida correspondientemente secos o bien los tiempos de permanencia del tratamiento pueden ser configurados lo suficientemente largos.

Según una forma de realización preferida, como medios para reducir la humedad se pueden emplear también agentes de secado químicos, en particular óxido de calcio, orientándose la cantidad empleada en función de la humedad residual esperada, en donde la cantidad o bien el rendimiento específico de óxido de calcio se encuentra en un intervalo entre 0,01 y 3% en peso, preferiblemente entre 0,1 y 1% en peso de la mezcla total. Óxido de calcio o bien cal viva o bien no apagada reacciona con el agua bajo un fuerte desprendimiento de calor. Con ello y mediante sus propiedades mecánicas es bien adecuado para la eliminación de la humedad.

A este respecto, es particularmente ventajoso que esté previsto que el agente de secado químico sea añadido al polímero al mismo tiempo con la carga, en particular que óxido de calcio sea añadido al polímero conjuntamente con carbonato de calcio. De este modo, puede combinarse de manera efectiva entre sí la reducción de la humedad residual así como la neutralización. En el caso de la reacción de óxido de calcio con agua residual se forma, por

ejemplo, hidróxido de calcio, es decir, cal apagada, en forma de un polvo blanco. Tanto el óxido de calcio como también el hidróxido de calcio son, no obstante, fuertemente básicos. Precisamente a este respecto es, por consiguiente, ventajoso añadir óxido de calcio conjuntamente y al mismo tiempo con carbonato de calcio, ya que de este modo puede tener lugar inmediatamente un efecto de neutralización. Esto mismo es válido también para otras combinaciones a base de agente de secado y carga clásica. De esta manera puede alcanzarse al mismo tiempo un efecto combinatorio a base de neutralización y secado.

Las cantidades necesarias de óxido de calcio son muy pequeñas, con lo cual, a la vista de los bajos costos del producto propiamente dicho, tampoco resulta en conjunto un aumento esencial de los costos para el tratamiento. En cualquier caso, el deterioro potencial por parte de la corrosión en las máquinas sería mayor que los costos que resultan de los eventuales aditivos.

Los productos de degradación o bien de descomposición se forman, por una parte, mediante la degradación térmica, oxidativa y/o fotoquímica o bien inducida por radiación de los polímeros propiamente dichos, p. ej., de laminados de capas de bloqueo en láminas multicapa, p. ej., etileno y acetato de vinilo (EVA), etileno y alcohol vinílico (EVOH), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), etc. Además, los mismos se forman mediante la degradación de los aditivos o coadyuvantes contenidos en el polímero a reciclar, en particular mediante adhesivos, tintas de imprenta, etc.

En particular, en el caso de los compuestos particularmente corrosivos se trata de compuestos de carácter ácido, a saber, ácidos inorgánicos, p. ej., ácido clorhídrico, o ácidos orgánicos, p. ej., ácido acético.

Además, está previsto ventajosamente que el material sea sometido, después del tratamiento, a una etapa de compresión, en particular una fundición o bien una extrusión.

Con el fin de poder llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención de una manera ventajosa, puede emplearse, por ejemplo, un dispositivo que presente un recipiente de recogida o bien reactor o bien compresor de corte para el material sintético a elaborar, al que se le aporta a través de un orificio de entrada el material polimérico a tratar y del que se expulsa el material a través de al menos un tornillo sinfín conectado a la pared lateral del recipiente, en donde en la zona del fondo del recipiente está dispuesta al menos una herramienta de mezcladura giratoria en torno a un eje vertical y el orificio de entrada del tornillo sinfín se encuentra al menos cerca de la altura de la herramienta.

El material sintético que se va a tratar es dispuesto en este caso en este recipiente de recogida o bien reactor y es tratado bajo constante mezcladura o bien movimiento y/o desmenuzamiento a temperatura elevada. Para la mezcladura y el calentamiento del material sintético está dispuesta en el reactor al menos una herramienta de desmenuzamiento o bien de mezcladura dispuesta eventualmente en varios planos superpuestos y giratoria en torno a un eje vertical con cantos de trabajo que actúan sobre el material de forma desmenuzante y/o mezcladora. Mediante estas herramientas de desmenuzamiento o bien de mezcladura, el material polimérico es solicitado con energía mecánica, con lo cual tiene lugar un calentamiento y una mezcladura y un movimiento simultáneos del material polimérico. El calentamiento tiene lugar en este caso mediante transformación de la energía mecánica solicitada.

La aportación dosificada de la carga tiene lugar la mayoría de los casos en el tercio superior del reactor. Esto posibilita un tiempo de permanencia suficiente que puede ser utilizado para el secado y la mezcladura de la carga con las escamas. Es posible una aportación dosificada tanto por encima como por debajo del nivel del material más superior. Se prefiere la incorporación dosificada por debajo del nivel más superior del material, en particular en el tercio inferior.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo con diferentes dispositivos conocidos. Los dispositivos descritos con precisión y específicamente en las memorias de patente EP 123 771, EP 0 390 873, AT 396 900, AT 407 235, AT 407 970, AT 411 682, AT 411 235, AT 413 965, AT 413 673 o AT 501 154 se recogen en la presente divulgación en conjunto con todas sus ejecuciones ventajosas y representan un componente integral de la divulgación. Dispositivos de este tipo se emplean también en la práctica y se conocen, por ejemplo, como “sistema PC de reciclaje de material sintético Erema” o como “instalaciones de una o dos etapas Vacurema”.

Para la realización de acuerdo con la invención del procedimiento es en este caso ventajoso que en el caso de un tiempo de permanencia correspondiente el procedimiento se lleve a cabo a temperatura elevada, así como bajo constante agitación. El tratamiento tiene lugar a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión y preferiblemente por encima de la temperatura de transición vítrea del material sintético, en el que el material polimérico es movido y mezclado a fondo de manera uniforme y constante. La capacidad de fluencia del material se mantiene constantemente. Con ello, el material sintético cristaliza en una etapa, se seca y/o purifica. Para un buen producto final es ventajoso un movimiento suave pero constante del material polimérico. Con ello, se impide el apelmazamiento o bien el pegado del material en el intervalo crítico de temperaturas hasta que una cristalización suficiente de la superficie de las partículas impida la adherencia de las distintas partículas propiamente dichas. Además, mediante el movimiento también es posible una elevada temperatura del proceso. En el recipiente de tratamiento se procura, en el caso de un movimiento suave y constante, junto al impedimento de adherencias, al mismo tiempo que la temperatura en el recipiente sea o bien se mantenga lo suficientemente alta y que cada una de las partículas sea calentada o se mantenga de manera cuidadosa a la temperatura correspondiente. Al mismo

tiempo, mediante el movimiento se sustenta un desprendimiento de las moléculas migratorias de la superficie de las partículas.

Los parámetros precisos dependen del material polimérico a tratar. La temperatura oscila entre aproximadamente 70º y 240ºC, la velocidad periférica de la herramienta de mezcladura se encuentra en un intervalo de aproximadamente 2 a 35 m/s. Se puede aplicar eventualmente, es decir, en el caso de polímeros sensibles tales como, p. ej., PET, un vacío de aprox. ≤ 150 mbar. El material y la carga permanecen durante un tiempo de permanencia medio de aproximadamente 10 min hasta 200 min en el reactor antes de que sean comprimidos. En el caso de estos valores, se trata, no obstante, sólo de valores orientativos aproximativos.

El procedimiento de acuerdo con la invención se representa a modo de ejemplo en lo que sigue con ayuda de dos ejemplos de realización ventajosos:

**Ejemplo 1:**

Películas de desecho de polietileno con una impresión de aproximadamente 25% de su superficie con un rendimiento específico de 400 kg/h se incorporan en un compresor de corte, en cuyo interior gira una herramienta de mezcladura o bien de desmenuzamiento con 650 revoluciones por minuto. Las herramientas de mezcladura o bien agitadoras actúan sobre el material de forma desmenuzante y procuran al mismo tiempo que el material sea calentado mediante fricción, a saber hasta una temperatura que se encuentra por encima de la temperatura de transición vítrea, pero por debajo de la temperatura de fusión, es decir, en el intervalo justo por encima de la temperatura de reblandecimiento Vicat de 85ºC. En el compresor de corte se configura con ello un vórtice de mezcladura. Mediante el movimiento constante se impide un apelmazamiento del material y las escamas de polímero se mantienen constantemente troceadas y libremente fluyentes. Las escamas atraviesan el compresor de corte con un tiempo de permanencia medio de 8-15 min.

En el compresor de corte está conectada en la zona inferior una extrusora. Las herramientas de mezcladura transportan el material reblandecido a la zona de entrada de la extrusora.

Además, en el compresor de corte está dispuesto un dispositivo dosificador de polvo y se aportan 4 kg por hora de carbonato de calcio, a saber, en una zona inferior del recipiente en el que el material se encuentra ya en un estado reblandecido. Alternativamente, la adición puede tener lugar también desde arriba. De este modo, la carga se mezcla de forma íntima y homogénea con el material reblandecido y, a continuación, la mezcla se funde en la extrusora, eventualmente se desgasifica, filtra y granula.

**Ejemplo 2:**

Este ejemplo de realización discurre básicamente de manera análoga al Ejemplo 1, pero con algunas diferencias:

Películas de desecho de polipropileno con una impresión de aproximadamente 60 a 80% de su superficie con un rendimiento específico de 350 kg/h se incorporan en un compresor de corte, en cuyo interior gira una herramienta de mezcladura o bien de desmenuzamiento con 650 revoluciones por minuto. Las herramientas de mezcladura o bien agitadoras actúan sobre el material de forma desmenuzante y procuran al mismo tiempo que el material sea calentado mediante fricción, a saber hasta una temperatura que se encuentra por encima de la temperatura de transición vítrea, pero por debajo de la temperatura de fusión, es decir, en el intervalo justo por encima de la temperatura de reblandecimiento Vicat de 149ºC. Las escamas de polímero permanecen constantemente de forma libremente fluyente. Las escamas atraviesan el compresor de corte con un tiempo de permanencia medio de 8-15 min.

En el compresor de corte está conectada en la zona inferior una extrusora. Las herramientas de mezcladura transportan el material reblandecido a la zona de entrada de la extrusora.

Además, en el compresor de corte está dispuesto un dispositivo dosificador de polvo y se aportan 5-6 kg por hora de carbonato de calcio, a saber, en una zona inferior del recipiente en el que el material se encuentra ya en un estado reblandecido. Alternativamente, la adición puede tener lugar también desde arriba.

Adicionalmente, se añaden 2,8 kg/h, correspondientes a aproximadamente 0,8% en peso de óxido de calcio CaO a través del dispositivo dosificador de polvo.

El carbonato de calcio y el óxido de calcio son mezclados de esta manera de forma íntima y homogénea con el material reblandecido, y la mezcla se funde a continuación en la extrusora, eventualmente se desgasifica, filtra y granula.

En el caso de estas dos realizaciones del procedimiento, que representan dos escenarios frecuentes de reciclaje cotidiano, se ha demostrado que las piezas del dispositivo son atacadas y corroídas de una manera notoriamente menor.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la neutralización de productos de degradación o bien de descomposición de tintas de imprenta, adhesivos o impurezas orgánicas, de carácter ácido y/o básico, que se forman en el transcurso del tratamiento y el reciclaje de materiales sintéticos de poliéster, en particular PET, termoplásticos, sensibles frente a la degradación hidrolítica e higroscópicos, en el que en una primera etapa el material polimérico a reciclar se dispone en un compresor de corte dotado de un dispositivo de mezcladura o bien de desmenuzamiento y, a continuación, las partículas de polímero son movidas permanentemente en el compresor de corte y son calentadas, en el que para la neutralización de los productos de degradación o bien de descomposición resultantes, al polímero reblandecido pero todavía no fundido se añade al menos una carga sólida, en forma de polvo, en particular mineral, que habitualmente se utiliza para la extensión o bien como agente extensor, por ejemplo greda, tierra de diatomeas, óxido de zinc, talco, carbón activo y/o un carbonato, en particular carbonato de calcio, en el que se añade al menos una cantidad parcial, preferiblemente toda la cantidad de la carga al polímero calentado a una temperatura superior a 30ºC por debajo de su punto de reblandecimiento VICAT, con una fuerza de ensayo de 10 N, pero todavía por debajo de su punto de fusión, a saber, en una cantidad que corresponda al menos a la solicitación con ácido o base esperada, en donde la mezcla se combina permanentemente durante un determinado tiempo de permanencia, se mueve y eventualmente se desmenuza y se mantiene troceada o bien libremente fluyente, empleándose agentes de secado químicos o medios mecánicos para la reducción de la humedad residual en la mezcla y la degradación hidrolítica de los materiales sintéticos de poliéster, en donde la humedad residual se reduce a por debajo de 100 ppm, teniendo lugar el tratamiento en un compresor de corte en el que se puede hacer el vacío bajo condiciones de vacío de ≤ 150 mbar y sometiendo el material, después del tratamiento, a una etapa de compresión, en particular a una fundición o bien a una extrusión, en donde la cantidad de las cargas añadidas se encuentra en aproximadamente 0,1 a 15% en peso, preferiblemente entre 1 y 10% en peso, en donde los datos en % en peso se refieren al peso total de la mezcla a base de polímeros y cargas, y en donde como carga se emplea una carga con un tamaño medio de grano o bien un valor D 50 menor que 50 µm, en particular entre 2 y 15 µm, y con una superficie específica de 2 a 11 $m^2/g$, en particular de 5 a 9 $m^2/g$.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la carga no está tratada superficialmente y está exenta de un revestimiento, p. ej., con ácido esteárico.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que como agente para la reducción de la humedad se emplean medios mecánicos, a saber secadores o instalaciones de vacío.

4. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que como medios para reducir la humedad se emplean también agentes de secado químicos, en particular óxido de calcio, orientándose la cantidad empleada en función de la humedad residual esperada, en donde la cantidad de óxido de calcio se encuentra en un intervalo entre 0,01 y 3% en peso de la mezcla total.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el agente de secado químico se añade al polímero al mismo tiempo con la carga, en particular por que óxido de calcio se añade al polímero conjuntamente con carbonato de calcio.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que los productos de degradación o bien de descomposición se forman mediante la degradación térmica, oxidativa y/o fotoquímica o bien inducida por radiación de los polímeros, p. ej., de laminados de capas de bloqueo en láminas multicapa, p. ej., etileno y acetato de vinilo (EVA), etileno y alcohol vinílico (EVOH), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC) etc., y/o de los aditivos o coadyuvantes contenidos en el polímero a reciclar, en particular mediante adhesivos, tintas de imprenta, etc.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que los compuestos a neutralizar son ácidos inorgánicos, p. ej., ácido clorhídrico o ácido nítrico, o ácidos orgánicos, p. ej., ácido acético.