



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 340 284**

(51) Int. Cl.:

**B29B 17/02** (2006.01)

(12)

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **04791545 .9**

(96) Fecha de presentación : **15.10.2004**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1694481**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **30.08.2006**

(54) Título: **Procedimiento de separación selectiva de materiales orgánicos usados fragmentados por medio de suspensiones acuosas densas.**

(30) Prioridad: **15.10.2003 FR 03 12031**

(73) Titular/es: **GALLOO PLASTICS (S.A.)**  
**Port Fluvial, 1 ère Avenue**  
**59250 Halluin, FR**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.06.2010**

(72) Inventor/es: **De Feraudy, Hugues y**  
**Seinera, Henri**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.06.2010**

(74) Agente: **Mir Plaja, Mireia**

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

Procedimiento de separación selectiva de materiales orgánicos usados fragmentados por medio de suspensiones acuosas densas.

5

### Ámbito de la invención

La invención se refiere a un procedimiento de separación selectiva de materiales orgánicos de síntesis en mezcla, tales como polímeros y/o copolímeros con o sin cargas, que son desechos en particular usados a reciclar para valorizarlos, siendo estos materiales orgánicos de síntesis procedentes de la destrucción por trituración de automóviles y de bienes de consumo duraderos que han llegado al fin de vida, actuando dicho procedimiento de separación selectiva por separación de estos materiales con un umbral de densidad elegido en un medio denso formado por suspensiones líquidas separativas fluidas compuestas de partículas pulverulentas dispersadas en una fase acuosa, siendo estas suspensiones estabilizadas al valor umbral de densidad elegido para provocar la separación selectiva de una fracción determinada de la mezcla de los materiales usados a separar.

Los materiales orgánicos de síntesis usados concernidos proceden generalmente de residuos de trituración de automóviles y de bienes de consumo duraderos que han llegado al fin de vida, en los cuales los de una multiplicidad de tipos de materiales orgánicos de síntesis, que son los polímeros y/o copolímeros con cargas o sin ellas, ignifugados o no, provistos o no provistos de adyuvantes, deben considerarse como valorizables, y en los cuales los de una multiplicidad de otros materiales son considerados como contaminantes molestos tales como metales, minerales y otros contaminantes diversos que deben ser previamente eliminados. Pueden considerarse del mismo modo como potencialmente valorizables otros desechos tales como desechos industriales mezclados que contienen materiales orgánicos de síntesis y desechos de embalaje y/o envasado tales como polímeros y/o copolímeros procedentes de recogidas municipales y que contienen igualmente materiales polímeros mezclados.

En las industrias de reciclaje de materiales orgánicos de síntesis usados a valorizar se practican diversos procedimientos de separación de los constituyentes de los flujos, más o menos contaminantes y más o menos contaminados, más o menos concentrados en materiales orgánicos de síntesis valorizables que hay que separar de los contaminantes, concentrar y triar por flujos homogéneos de tipos de materiales orgánicos de síntesis presentes, tales como por ejemplo polietileno, polipropileno, poliestireno, (PS), copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, (ABS), poliamidas (PA), cloruro de polivinilo (PVC), poliésteres, poliuretano, policarbonato, copolímeros acrílicos o metacrílicos u otros, pudiendo todos los polímeros estar o no estar provistos de cargas o de adyuvantes o estar o no estar ignifugados.

35

Estos procedimientos conocidos permiten actualmente extraer y separar flujos a tratar, constituidos por mezclas de materiales orgánicos de síntesis a valorizar y por materiales contaminantes a eliminar, comprendiendo estos flujos:

40

- ✓ una fase de materiales orgánicos de síntesis de densidad inferior a 1,

- ✓ una fase de materiales orgánicos de síntesis de densidad superior o igual a 1,

45

- ✓ una fase de materiales orgánicos de síntesis, formada por ejemplo por espumas de polietileno y poliuretano, desechos de películas, hilos u otros,

- ✓ una fase de materiales contaminantes a eliminar cuyos constituyentes no son valorizables en tales procedimientos de separación y de valorización, como por ejemplo arena, cascós de vidrio, restos de madera, restos de metales u otros.

50

Uno de estos procedimientos de separación de materiales polímeros de todo tipo procedentes de la trituración de vehículos automóviles y/o de otros objetos que han llegado al fin de vida (descrito en la patente europea EP 0918606 B) consiste, después de una etapa de trituración que asegura la fragmentación de los materiales orgánicos de síntesis, preferencialmente en efectuar una separación mecánica por factor de forma, seguida de una primera etapa de separación por densidad que provoca la separación de todos los materiales orgánicos de síntesis a valorizar en dos flujos:

55

- ✓ uno de densidad inferior a 1, que comprende principalmente y por ejemplo las poliolefinas sin carga, tales como los polietilenos ( $d = 0,92$  a  $0,95$ ), los polipropilenos ( $d$  alrededor de  $0,9$ ), los copolímeros de etileno y acetato de vinilo, los copolímeros de caucho de etileno-propileno (E.P.R.), los copolímeros de monómero de etileno-propileno-dieno (E.P.D.M.), las espumas de polietileno (PE), de polipropileno (PP) y de poliuretano (PU) u otros,

60

- ✓ el otro, de densidad superior o igual 1, que comprende principalmente y por ejemplo:

65

- poliestireno: PS sin carga ( $d$  en torno a  $1,05$ )

- copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno: ABS sin carga ( $d$  en torno a  $1,07$ )

## ES 2 340 284 T3

- cloruros de polivinilo: PVC rígido sin carga (d aproximadamente de 1,30 a 1,40) y con carga (d aproximadamente de 1,40 a 1,55), plastificados tales como plastisol y espumas de PVC

5 - policarbonatos: PC sin carga, de densidad d = 1,20 a 1,24, PC con un 20% de carga de fibra de vidrio, de densidad d = 1,3, o bien también PC con un 30% de carga de fibra de vidrio, de densidad d = 1,44

- cauchos termoplásticos, salvo los cauchos alveolares termoendurecientes

10 - poliuretanos: PU con carga (d = 1,21 aproximadamente)

- polipropileno con carga de talco (PP-talco con un porcentaje de entre un 5% y un 40% de carga de talco)

- polietilenos con carga: (PE con un porcentaje de entre un 2% y un 40% de carga)

15 - poliésteres insaturados (yendo d de aproximadamente 1,10 a 1,13)

- poliésteres saturados (d ≥ 1,20), con o sin carga (a menudo con carga de fibra de vidrio)

20 - poliamidas: PA<sub>6</sub> (d = 1,13), PA<sub>6,6</sub> (d = 1,14), PA<sub>6,10</sub> (d = 1,08), PA<sub>11</sub> (d = 1,04), PA<sub>12</sub> (d = 1,02), con o sin carga

- polimetacrilatos de metilo: PMMA (d = 1,18)

- otros.

25

Estos dos flujos son posteriormente tratados para extraer de ellos cada componente, separarlos según flujos homogéneos y tratarlos para hacer con los mismos granulados formulados, directamente utilizables según los procedimientos de la plasturgia.

30

Si el flujo de la mezcla de materiales orgánicos de síntesis valorizables de densidad inferior a 1 es eficazmente tratado mediante una sucesión de etapas de separación en medio acuoso mediante baños de densidad adaptada, permitiendo una fina selección de los distintos compuestos polímeros presentes en dicho flujo, no puede decirse lo mismo del flujo de la mezcla de los materiales orgánicos de densidad superior o igual a 1, cuyos distintos materiales orgánicos de síntesis resultan difícilmente separables.

35

Para este segundo flujo, en efecto, que se compone de una mezcla de polímeros y/o copolímeros con o sin cargas, cuyas densidades se escalonan de 1 a aproximadamente 1,6, la separación de los diversos materiales orgánicos de síntesis presentes en la mezcla se efectúa por densidad en separadores hidráulicos cuyo medio líquido de separación está formado por agua, agentes tensioactivos y compuestos minerales tales como arcillas y en particular bentonita y

40

eventualmente compuestos solubles en el agua tales como sales minerales, compuestos que se emplean para aumentar la densidad de la fase líquida y llevarla a un valor de densidad que permita en principio una separación de los diversos materiales orgánicos de síntesis en dos fases distintas, una que sobrenada y otra que se decanta en el fondo del separador, formando cada fase un nuevo flujo que es a su vez sometido a una nueva separación por densidad.

45

Sin embargo, se constata en el uso, en particular en instalaciones de separación por densidad, en servicio en conjuntos industriales de tratamiento de materiales orgánicos de síntesis usados a valorizar, que los medios líquidos de separación no son lo suficientemente estables como para permitir separaciones selectivas precisas por densidad, es decir proporcionando separaciones muy homogéneas en tipos de materiales triados, pudiendo los flujos procedentes de la separación ser mezclas de varios materiales cuyas densidades respectivas son muy cercanas las unas a las otras.

50

Se han observado en efecto diversos fenómenos particularmente molestos que se desarrollan en el seno de estos medios líquidos de separación por densidad; pudiendo estos fenómenos molestos, que son verdaderos inconvenientes, ser:

55

✓ una evolución de la reología de dichos medios líquidos que se manifiesta en forma de una variación perturbadora de su viscosidad hacia un estado más fluido o más pastoso,

60

✓ una desviación o una variación de la densidad aparente de los medios líquidos, no pudiendo la densidad mantenerse estable al nivel umbral inicialmente elegido para una buena separación de los materiales orgánicos de síntesis usados a valorizar, provocando esta desviación (variación) una evolución de la composición de los flujos separados por un medio líquido denso,

65

✓ una decantación en el tiempo de una parte de los compuestos minerales dispersados en el medio acuoso para crear la densidad elegida, que está en parte en el origen de la evolución de la densidad del medio líquido de separación,

✓ una casi imposibilidad de poder separar finamente materiales orgánicos de síntesis usados a valorizar, con o sin cargas, puesto que la separación por densidad de unos y otros materiales debe hacerse sobre una diferencia de densidad  $\Delta = |0,01|$  es decir, dentro de un intervalo en torno a la densidad elegida "ds" de ds +/-0,005.

# ES 2 340 284 T3

Existe en consecuencia un problema cierto e importante en cuanto a la muy fina separación por densidad de los materiales orgánicos de síntesis usados a valorizar tales como son polímeros y/o copolímeros con o sin carga que son desechos usados a reciclar, procedentes de la destrucción por trituración de automóviles y de bienes de consumo duraderos que han llegado al fin de vida, para obtener flujos homogéneos de materiales separados, sin que haya desviación de la densidad y mezcla de materiales seleccionados.

## Estado de la técnica

El separar lo mejor posible unos de otros materiales sólidos difícilmente separables, de densidad al menos igual a 1 y generalmente muy superior, en un medio líquido denso, ha constituido el objeto de numerosos trabajos de investigación y de aplicaciones industriales.

El medio líquido denso del estado de la técnica, de densidad generalmente superior a 1, está formado por una fase acuosa en la cual:

✓ pueden ser disueltas sales minerales solubles para aumentar la densidad real de la fase acuosa hasta un valor de densidad deseado,

✓ pueden ser dispersadas arcillas pulverulentas para crear una suspensión de densidad aparente hasta obtener la densidad deseada,

✓ pueden combinarse los dos medios precipitados, que son las solubilizaciones de sales que aumentan la densidad de la fase acuosa y la dispersión de arcillas en la fase acuosa de densidad aumentada, para aumentar, dentro del límite de lo posible, la estabilidad de la suspensión de arcillas en la fase acuosa densificada.

En el caso, por ejemplo, del tratamiento de minerales, los procedimientos de densidad que se practican consisten en separar los minerales de su ganga, tras una acción mecánica de trituración en la malla de liberación, en una suspensión acuosa de arcilla pulverulenta dispersada, actuando la arcilla en calidad de agente densificante, a la concentración adecuada para permitir la separación de los componentes a separar en dos fases, una supernatante y otra que se decanta.

Sin embargo, a las concentraciones de arcilla que se emplean para preparar las suspensiones densificadas de separación, la estabilidad de dichas suspensiones es del todo relativa puesto que las concentraciones de arcilla pueden evolucionar en el tiempo, según la evolución de la composición de la ganga presente a eliminar cuya densidad no es estable y varía según la zona de extracción al igual como la densidad del mineral a extraer.

En estos procedimientos, el umbral de densidad elegido para la separación es relativamente baste y no puede llegar habitualmente en sensibilidad de separación a la primera cifra después de la coma, es decir, como por ejemplo en el caso de un medio de separación densificado cuya densidad aparente esté comprendida entre 1,4 y 1,5.

En el caso, por ejemplo, de los materiales orgánicos de síntesis usados a valorizar que son los materiales polímeros fragmentados a separar entre ellos o a separar de sus contaminantes, se practican procedimientos de separación por medios líquidos densos, utilizando la solubilización de sales minerales en la fase acuosa o la dispersión de arcillas pulverulentas en cantidad adecuada para establecer la densidad umbral de partición en presencia de agentes tensioactivos.

Se han descrito en documentos tales medios densos líquidos de separación. Un primer documento (DE 19964175) describe una tecnología que permite la separación de una mezcla heterogénea de materiales polímeros fragmentados, según su densidad aparente, en una solución acuosa salina que constituye el medio líquido denso que tiene una densidad predeterminada, efectuándose la separación según un flujo laminar que requiere una optimización de las condiciones de caudal de la solución acuosa salina y de la mezcla de materiales polímeros a separar.

El procedimiento así evocado parece estar más bien adaptado solamente a un único valor de densidad, por cuanto que parece difícil hacer evolucionar la densidad del medio líquido denso según un gran abanico de valores, estando esta evolución ligada al hecho de que para llegar a densidades relativamente elevadas es necesario emplear concentraciones cada vez mayores de sales solubilizadas; y en consecuencia este procedimiento puede llegar a tener un coste de explotación inaceptable para separar materiales orgánicos de síntesis usados a valorizar de muy bajo valor añadido, y ello tanto más por cuanto que la tecnología utilizada se ve sometida a una evidente acción corrosiva por parte del medio líquido salino.

Otro documento (US 3.857.489) describe un procedimiento de separación de un flujo de materiales a separar en un medio acuoso denso hecho de una suspensión de arcilla pulverulenta dispersada en agua cuya estabilidad se ve mejorada gracias a la adición a la suspensión de un agente (tensioactivo) estabilizador de la arcilla, del tipo de los heteropolisacáridos hidrosolubles. Pero no se logra suficientemente la estabilidad de la suspensión separativa, produciéndose un fenómeno de decantación de las partículas de arcilla que provoca una importante variación del umbral de densidad elegido para la separación selectiva.

Otro documento (EP 0 918 606 B1), al que ya se ha aludido anteriormente, describe un procedimiento de separación de materiales polímeros fragmentados, procedentes de la trituración de vehículos automóviles y/u otros objetos que han llegado al fin de vida, que practica, en un flujo constituido por una mezcla de polímeros y/o copolímeros con o sin carga cuyas densidades se escalonan de 1 a 1,6, la separación en medio líquido denso empleando una suspensión hecha de arcilla pulverulenta dispersada en agua, a fin de obtener un medio separativo por densidad con un umbral de densidad elegido. Pero, como ya se ha dicho, una suspensión separativa de este tipo presenta inconvenientes poco superables tales como una variación de la reología y de la densidad en el tiempo, una decantación de la arcilla pulverulenta y una imposibilidad de fijar un umbral de densidad particularmente fino que llegue por ejemplo a la segunda cifra después de la coma y mantenerlo.

Otro documento (US 6 460 788 B1) describe un procedimiento de separación de todas categorías de polímeros procedentes de desechos que comprende una etapa de trituración, una etapa de separación mecánica y dos fases de separación por densidad en las cuales la densidad varía en un sentido creciente o en un sentido decreciente.

En la fase de separación por densidad, el medio líquido del separador hidráulico contiene una fase acuosa, un compuesto inorgánico pulverulento, que es arcilla, puesto en suspensión para aumentar la densidad del agua y un agente mojante (a base de alcohol graso modificado con óxido de etileno y/u óxido de propileno) que permite también mantener al compuesto inorgánico en suspensión. Según este procedimiento de separación, nunca se alude al dimensionado de las partículas en suspensión ni a través de un corte granulométrico ni por medio de una dimensión media de estas partículas; y esta ausencia de precisión resulta ser particularmente perjudicial para la estabilidad de la suspensión y más en particular para la estabilidad de la densidad deseada para esta suspensión, debido a la evidente segregación de las partículas más gruesas, que se sedimentan en el fondo del recipiente.

Otro documento (US 6 335 376 B1) describe un método de separación de los polímeros presentes en una mezcla de distintos polímeros que no contiene ni metales ni contaminantes a eliminar tales como vidrio, espuma, madera u otros. El método reivindicado consiste en calentar la mezcla de estos distintos polímeros tras una selección dimensional, para provocar el ampollado de al menos uno de los polímeros de dicha mezcla a separar y separarlo de dicha mezcla gracias a un cambio de la densidad aparente de dicho polímero, provocado por el calentamiento.

Esta modificación de la densidad aparente provoca una diferenciación entre al menos uno de los polímeros de la mezcla calentada y los otros polímeros de la mezcla y una separación selectiva por etapas sucesivas de alteración de la densidad de cada polímero.

En consecuencia, este procedimiento utiliza medios de separación particulares que no emplean una suspensión acuosa de partículas sólidas pulverulentas para crear un nivel de densidad de separación, sino que emplean un medio térmico que provoca el principio de una desestructuración de los materiales polímeros a separar.

Otro documento (WO-A-98/03318) describe un procedimiento de separación por densidad de una mezcla de materiales polímeros (PS, PP con un porcentaje de carga de talco de un 10% a un 20% y ABS) en un separador hidráulico, en el cual la densidad queda sensiblemente fijada a un valor.

El medio líquido denso del separador hidráulico está formado por una fase acuosa, arcilla de yacimiento puesta en suspensión en la fase acuosa, para darle al medio líquido de separación la densidad sensiblemente fijada al valor, y un agente mojante susceptible de mantener la arcilla en suspensión en la fase acuosa. Sin embargo, al dimensionado de las partículas de arcilla a poner en suspensión en la fase acuosa no se alude en este documento, ni a través de un corte granulométrico ni a través de una dimensión media de estas partículas. Este desconocimiento de estos parámetros para la creación de la suspensión acuosa densa de arcilla conduce a la formación de suspensiones acuosas de arcilla que son inestables en el tiempo, inestabilidad que se manifiesta en forma de la sedimentación de la arcilla, que acarrea una desviación de la densidad del medio acuoso de separación y una mala separación de los fragmentos de los polímeros en mezcla.

Otro procedimiento de separación de polímeros procedentes de desechos triturados es conocido por el documento DE A 335570 C1.

Así, el estado de la técnica propone diversos procedimientos de separación de materiales a separar, tales como los que resultan de la trituración de vehículos y/o de bienes de consumo duraderos que han llegado al fin de vida como los electrodomésticos, los materiales electrónicos u otros que, tras la recuperación de los metales, son materiales orgánicos de síntesis, empleando medios densos líquidos, con todos los inconvenientes a los que se ha aludido anteriormente.

Pero el estado de la técnica no propone procedimientos de separación particularmente fina de los diversos tipos de constituyentes, de densidad al menos igual a 1 y generalmente muy superior a 1, que forman una mezcla de materiales orgánicos de síntesis usados y a valorizar, que se presentan con un aspecto fragmentario.

## Objetivos de la invención

El problema industrial que se plantea al proceder al examen del estado de la técnica y que parece aún insoluble a través de este estado de la técnica es el de realizar un procedimiento y una correspondiente instalación de separación fina por diferencia de densidad. Un procedimiento de separación fina de este tipo puede ser obtenido por medio de un

# ES 2 340 284 T3

medio líquido denso de mezclas complejas de materiales de síntesis orgánicos usados de todo tipo, a separar tipo por tipo, que tienen cada uno una densidad al menos igual a 1, con vistas a valorizarlos por reciclaje, siendo todos estos materiales polímeros y/o copolímeros termoplásticos o termoendurecientes, con o sin cargas.

5 A título de ejemplos pueden citarse todos los termoplásticos tales como poliolefinas y copolímeros olefínicos, PVC y derivados, poliestireno y sus copolímeros, derivados celulósicos, poliamidas, polímeros acrílicos y otros, pero también los termoendurecientes tales como poliésteres insaturados, poliuretanos reticulados, fenoplásticos, aminoplásticos, resinas epoxi y otros, y todos los polímeros especiales tales como policarbonato, poliimidas, poliuretanos lineales, poliésteres saturados, siliconas, polímeros fluorados u otros, los elastómeros de síntesis y otros, cuando estos diversos tipos son desechos usados a reciclar para valorizarlos. Tales materiales orgánicos a valorizar son procedentes de la destrucción por trituración de automóviles y de bienes de consumo duraderos que han llegado al fin de vida, y deben ser separados por densidad en un umbral de densidad elegido "ds" para provocar su separación, efectuándose la separación en un medio líquido denso formado por suspensiones separativas estables compuestas por partículas pulverulentas dispersadas en una fase acuosa.

15 Otros objetos de la invención son los de crear un procedimiento y una instalación industrial que permitan realizar la separación selectiva de los materiales precipitados, por densidad, gracias a los cuales:

20 ✓ la reología de las suspensiones separativas se mantenga estable y no experimente desviación alguna que se manifieste en forma de una fluidización o un espesamiento del medio líquido denso,

✓ la densidad aparente "ds" establecida para cada suspensión separativa no experimente desviación alguna por efecto de una desestabilización de la suspensión en el tiempo que provoque la decantación de partículas pulverulentas inicialmente dispersadas en mayor o menor cantidad,

25 ✓ la cuasi totalidad al menos de las partículas pulverulentas participe activa y efectivamente en la creación de la densidad aparente de las suspensiones separativas en razón de su homogeneidad dimensional, sin que sea necesario eliminar partículas a medida que las mismas se sedimentan en el medio líquido denso, por ser dimensionalmente demasiado grandes y en consecuencia demasiado pesadas,

30 ✓ pueda lograrse la separación selectiva y fina de los diversos materiales orgánicos de síntesis constitutivos de una mezcla a triar donde la sensibilidad de trá de un material a otro pueda llegar a un diferencial de  $\Delta = |0,001|$ , o también al valor de la densidad establecida como objetivo "ds" con  $\pm 0,0005$ .

## 35 Breve exposición de la invención

Según los diversos objetos anteriormente enunciados, el procedimiento de separación selectiva por densidad de materiales orgánicos de síntesis usados y a reciclar para valorizarlos, de densidad al menos igual a 1, procedentes de la destrucción por trituración de bienes duraderos llegados al fin de vida, tales como vehículos automóviles, el material electrodoméstico y el material electrónico, permite la eliminación de los inconvenientes que se ponen de manifiesto en el estado de la técnica y simultáneamente la aportación de considerables mejoras con respecto a los medios anteriormente descritos.

Según la invención, el procedimiento de separación selectiva de cada uno de los constituyentes de una mezcla de materiales orgánicos de síntesis, en particular usados y a valorizar por reciclaje, de densidad al menos igual a 1, que se presentan en una forma fragmentada, consistente en efectuar su separación mediante la introducción de dicha mezcla en un medio líquido denso, que es una suspensión acuosa de partículas pulverulentas dispersadas en cantidad adecuada en una fase acuosa, para crear un nivel de densidad "ds" elegido como umbral de separación de los diversos materiales orgánicos de síntesis fragmentados a separar selectivamente por tipos, está caracterizado por el hecho de que se hace a dicha suspensión separativa selectiva, estable e invariable en cuanto a la densidad a un nivel de precisión de  $\pm 0,0005$  con respecto al umbral de densidad "ds" elegido para la separación selectiva cuando dicha suspensión separativa está formada:

55 a) por partículas pulverulentas de corte granulométrico de a lo sumo  $30 \mu\text{m}$ , preferencialmente de a lo sumo  $20 \mu\text{m}$ , y muy preferencialmente de a lo sumo  $5 \mu\text{m}$ , estando estas partículas sólidas pulverulentas así dimensionadas dispersadas y presentes en la fase acuosa en cantidad suficiente para alcanzar el umbral de densidad "ds" elegido,

50 b) por un agente hidrosoluble de estabilización de las características reológicas y de invariancia de la densidad aparente "ds" a un nivel de precisión de  $\pm 0,0005$  con respecto a dicha densidad "ds", de la suspensión de partículas sólidas pulverulentas,

60 c) por una fase acuosa.

## Descripción detallada de la invención

65 El procedimiento de separación selectiva de una mezcla de materiales orgánicos de síntesis usados se aplica a todos los materiales polímeros y/o copolímeros, mezclados y fragmentados, con o sin cargas, que se pretende valorizar, tanto si son de origen termoplástico como si son de origen termoplástico y/o termoendurecente.

## ES 2 340 284 T3

Según el procedimiento de la invención, las partículas pulverulentas que se emplean en la formación de la suspensión acuosa de separación fina de los diversos tipos de materiales orgánicos de síntesis usados a valorizar, que se presentan en forma de una mezcla de materiales fragmentados, son seleccionadas de forma tal que:

- 5 ✓ la reología se mantiene estable en el tiempo, es decir, exenta de variación significativa alguna de su estado hacia un estado más fluido o más denso,
- ✓ la densidad aparente “ds” elegida como el umbral de separación fina y de extracción de un tipo de material orgánico de síntesis usado de la mezcla de materiales usados que lo contiene alcanza y conserva este valor de densidad aparente “ds” con una precisión perseguida como objetivo que está dentro del intervalo “ $ds \pm 0,0005$ ”, dando así una sensibilidad de tría por densidad de un material a otro material.

15 Las partículas pulverulentas que se emplean según la invención pueden ser de origen natural o sintético.

Cuando las partículas pulverulentas son de origen natural, las mismas pueden ser elegidas de entre los miembros del grupo de los materiales minerales pulverulentos que está constituido por las arcillas, susceptibles de formar una suspensión plástica estable en contacto con el agua, que pueden pertenecer a los grupos constituidos por el grupo de las caolinitas, tales como por ejemplo la caolinita, la dickita, la halloysita, las caolinitas desordenadas y las serpentinas; el grupo de las micas, tales como por ejemplo moscovita, biotita y paragonita, la pirofilita y el talco, las illitas y la glauconita; el grupo de las montmorillonitas, tales como por ejemplo la beidellita, la stevensita, la saponita y la hectorita; el grupo de las cloritas; el grupo de las vermiculitas; el grupo de las arcillas interestratificadas cuya estructura unitaria es una combinación de los grupos precedentes; el grupo de las arcillas fibrosas, tales como por ejemplo la atapulgita (paligorsquita) y la sepiolita; o también el grupo formado por el carbonato cálcico (la calcita), el carbonato magnésico, la dolomita (carbonato doble de calcio y magnesio), el sulfato cálcico dihidratado (yeso), el sulfato de bario, el talco, la álumina, la sílice, el dióxido de titanio y la circona, ya sea en solitario o bien en mezcla.

30 Cuando las partículas pulverulentas son de origen sintético, las mismas pueden ser seleccionadas de entre los miembros del grupo que consta de polvos de vidrio, carbonato cálcico precipitado y polvos metálicos, ya sea en solitario o bien en mezcla.

35 Para crear las condiciones de una suspensión estable mediante su dispersión en la fase acuosa, dichas partículas pulverulentas que se emplean según la invención deben tener un corte granulométrico de a lo sumo  $30 \mu\text{m}$ , preferencialmente de a lo sumo  $20 \mu\text{m}$ , y muy preferencialmente de a lo sumo  $5 \mu\text{m}$ .

Además, estas partículas pulverulentas pueden tener un diámetro medio de a lo sumo  $5 \mu\text{m}$ , y preferencialmente comprendido entre  $1 \mu\text{m}$  y  $0,005 \mu\text{m}$ .

40 Para afinar más el umbral de separación al nivel de densidad “ds” elegido, es posible realizar la mezcla de varios cortes granulométricos de un solo compuesto pulverulento tal como carbonato cálcico, o de varios compuestos pulverulentos tales como carbonato cálcico y caolín.

45 Asimismo, para afinar más el umbral de separación al nivel de densidad “ds” elegido, es posible emplear partículas pulverulentas cuyas dimensiones diametrales estén mayoritariamente seleccionadas en el interior de los límites preconizados dentro del marco de la invención, por medio de una tría selectiva.

Cuando las características dimensionales de las partículas pulverulentas están más allá de los valores límite que se han enunciado anteriormente, parece quedar de manifiesto que las suspensiones separativas densas obtenidas por medio de su dispersión en la fase acuosa conducen a fenómenos de sedimentación, de inestabilidad de las características y de desviación del umbral “ds” al que se apunta como objetivo, para asegurar la deseada separación fina de los materiales orgánicos de síntesis usados.

55 La cantidad ponderal de partículas pulverulentas dispersadas en la fase acuosa es dependiente del umbral de densidad “ds” elegido para realizar la separación fina de un tipo de materiales polímeros usados de densidad generalmente superior a 1, de una mezcla de materiales usados que lo contiene.

60 Para separar, por ejemplo, poliestireno (PS) sin carga, cuya densidad es de 1,05, de un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) sin carga, de densidad 1,07, la cantidad de partículas pulverulentas ( $\text{CaCO}_3$  triturado) es de 99 g por litro de fase acuosa para crear un medio de densidad separativa fina de estos dos materiales que tenga una densidad “ds” exactamente igual a 1,06.

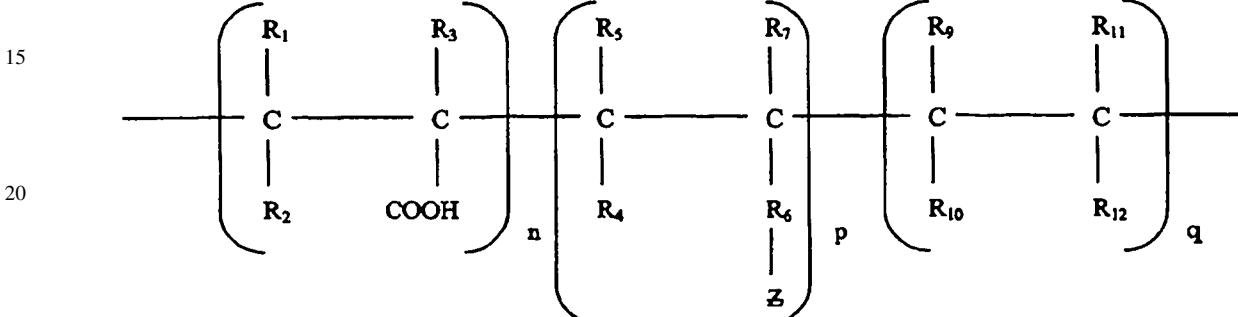
Según el procedimiento de la invención, el agente hidrosoluble de estabilización de las características reológicas y de invariancia de la densidad aparente “ds” a un nivel de precisión de  $\pm 0,0005$  con respecto a dicha densidad “ds” de la suspensión de partículas sólidas pulverulentas, es elegido de entre los miembros del grupo que consta de los agentes hidrosolubles de estabilización conocidos tales como por ejemplo los fosfatos y polifosfatos, los ésteres alquilfosfato, alquilfosfonato, alquilsulfato y alquilsulfonato que provocan una desfloculación de las arcillas coloidales y permiten el uso de una suspensión de alta densidad y de baja viscosidad, la lignina, los lignosulfonatos en forma de sales de calcio, de sodio, de hierro, de cromo y de hierro y cromo, los copolímeros de anhídrido maleico y de

# ES 2 340 284 T3

ácido estrenosulfónico, los copolímeros de metilacrilamida y de ácido (metil)acrílico sustituidos, neutralizados y esterificados o no esterificados, los copolímeros de ácido metilacrilamido-alquilsulfónico y de (metil)acrilamida, los polímeros hidrosolubles de ácido acrílico empleados en forma ácida o eventualmente neutralizada en la totalidad o en parte por agentes alcalinos y/o alcalinotérreos o por aminas y/o salificados por iones monovalentes y/o polivalentes y/o esterificados, o bien también de entre los copolímeros acrílicos hidrosolubles que disponen de un motivo fosfatado, fosfonado, sulfatado o sulfonado.

Preferencialmente, dicho agente hidrosoluble puede ser elegido de entre los copolímeros acrílicos hidrosolubles, de los cuales son conocidos solamente algunos, que responden a la fórmula general:

10



25

en la cual:

30

✓ Z es un motivo tipo fosfato, fosfonato, sulfato o sulfonato, que tiene al menos una función ácida libre, pudiendo toda otra función ácida estar ocupada por un catión, un grupo amonio, una amina, un alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>, un arilo de C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> sustituido o no, un alquilarilo, un éster de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> y preferiblemente de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>, o una amida sustituida,

35

✓ n toma un valor comprendido entre 0 y 95,

✓ p toma un valor comprendido entre 95 y 5,

✓ q toma un valor comprendido entre 0 y 95,

40

✓ siendo la acumulación de n+p+q igual a 100, sabiendo que n y q pueden ser nulos por separado,

45

✓ R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden ser simultáneamente hidrógeno, o bien también, mientras que uno es hidrógeno, el otro puede ser una función carboxílica esterificada o no esterificada por un alcohol de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> y preferiblemente de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>,

50

✓ R<sub>3</sub> puede ser hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> y preferiblemente de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>,

✓ R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> pueden ser, simultáneamente o no, hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, y preferiblemente de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, un arilo sustituido o no, o una función carboxílica esterificada o no por un alcohol de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> y preferiblemente de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>,

55

✓ R<sub>6</sub> es un radical que establece el vínculo entre el motivo y la cadena polimérica, pudiendo este radical R<sub>6</sub> ser un alquileno de fórmula (-CH<sub>2</sub>-)<sub>r</sub> en la cual r puede tomar los valores del intervalo 1 a 12, un óxido o polioxido de alquileno de fórmula (-R<sub>8</sub>-O-)<sub>s</sub> en la cual R<sub>8</sub> es un alquileno de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y s puede tomar los valores de 1 a 30, o bien también una combinación de las dos fórmulas (-CH<sub>2</sub>-)<sub>r</sub> y (-R<sub>8</sub>-O-)<sub>s</sub>,

✓ R<sub>7</sub> puede ser hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, y preferencialmente de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>,

60

✓ R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> pueden ser simultáneamente hidrógeno, o bien también, mientras que uno es hidrógeno, el otro es un grupo carboxílico, un éster de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, y preferencialmente de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>, un alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, y preferencialmente de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>, un arilo de C<sub>5</sub> o C<sub>6</sub> o un alquilarilo,

✓ R<sub>11</sub> puede ser hidrógeno, un grupo carboxílico, un alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> o un halógeno,

65

✓ R<sub>12</sub> puede ser un éster de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, y preferiblemente de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, una amida sustituida o no, un alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, y preferiblemente de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>, un arilo de C<sub>5</sub> o C<sub>6</sub>, un alquilarilo, un halógeno, un grupo carboxílico o bien también un grupo alquilo o arilo, fosfatado, fosfonado, sulfatado o sulfonado.

# ES 2 340 284 T3

La cantidad ponderal del agente hidrosoluble de estabilización se expresa en % en peso en seco de dicho agente con respecto a la cantidad ponderal de partículas pulverulentas puestas en suspensión. Esta cantidad ponderal de dicho agente está comprendida entre un 0,02% y un 5%, y preferencialmente entre un 0,1% y un 2% en seco con respecto a la cantidad ponderal de partículas pulverulentas.

5

El agente hidrosoluble de estabilización es un copolímero cuya masa molecular está generalmente comprendida entre 5000 y 100000.

10 El agente hidrosoluble de estabilización se presenta bajo el aspecto de una solución acuosa del copolímero que puede ser o no ser neutralizado, parcial o totalmente, por medio de un agente de neutralización que se elige de entre los miembros del grupo que consta de los hidróxidos de sodio, de potasio, de amonio, de calcio o de magnesio y las aminas primarias, secundarias o terciarias, alifáticas y/o cíclicas, tales como las mono-, di- y trietanolaminas, las mono- y dietilaminas, la ciclohexilamina, la metilciclohexilamina ...

15 Según el procedimiento de la invención, la fase acuosa es elegida de entre las aguas cuya conductividad es preferencialmente de a lo sumo 50 ms, y más preferencialmente es elegida de entre las aguas que tienen una conductividad comprendida entre 0,2 ms y 40 ms, entendiéndose que la unidad de medida en materia de conductividad es el SIEMENS y que las medidas de las aguas que se emplean resultan estar a la escala de  $10^{-3}$  Siemens, es decir, del milisiemens, que se representa con la abreviatura ms.

20

El medio acuoso que se emplee puede ser elegido de entre los miembros del grupo que consta de aguas tan diversas como las aguas de manantial, las aguas alimentarias, las aguas industriales tratadas o no, que circulan en circuito cerrado o no, y el agua de mar, sabiendo que la estabilidad de la suspensión se adquiere al nivel de la densidad umbral "ds" elegida para efectuar una separación fina cuando se satisfacen los dos criterios que son el dimensionado de las 25 partículas (a) y la presencia de un agente estabilizante hidrosoluble (b).

30 Según la invención, la preparación de las suspensiones estables de partículas pulverulentas dispersadas en cantidad adecuada en una fase acuosa para crear un preciso nivel de densidad "ds" elegido como un umbral de separación de los diversos materiales orgánicos de síntesis usados fragmentados a separar selectivamente gracias a la precisión de la densidad del medio de separación, se hace bajo agitación mediante la introducción controlada de las partículas pulverulentas en cantidad determinada para llegar al umbral de densidad deseado, y ello en presencia del agente hidrosoluble de estabilización.

35 Permitiendo las suspensiones estables de partículas pulverulentas según la invención

- la separación fina y selectiva de diversos materiales orgánicos de síntesis constitutivos de una mezcla a triar,
- donde la sensibilidad en la tría de un material a otro puede alcanzar un diferencial  $\Delta = |0,001|$

40 - separar con eficacia materiales polímeros en particular usados a separar cuyas densidades se encuentran dispersadas dentro de un intervalo que va de 1,000 a 1,600.

45 Sin embargo, en el caso de materiales polímeros en particular usados de densidad rigurosamente idéntica pero de distinta naturaleza química, deben emplearse para consumar dicha separación selectiva otros medios de separación que operen en otras características de dichos materiales u otros comportamientos fisicoquímicos.

50 Según la invención, el procedimiento se pone en ejecución en una instalación industrial que comprenda al menos un separador hidráulico.

55 Se entiende por separador hidráulico lo que se define como separadores estáticos, es decir, uno en el que la fase acuosa está estancada, o bien separadores dinámicos cuya fase acuosa es un flujo activo que puede ser laminar.

En el caso en el que la instalación industrial comprende un solo separador hidráulico, es posible hacer que la 55 densidad "ds" elegida evolucione:

- en el sentido creciente, mediante adición controlada de las partículas pulverulentas definidas y del agente hidrosoluble de estabilización, a la suspensión presente en el separador hidráulico, hasta alcanzar la nueva densidad "ds" umbral elegida
- en el sentido decreciente mediante adición de agua hasta alcanzar la nueva densidad "ds" umbral elegida.

60 La evolución de la densidad de la suspensión estable separativa, en un sentido creciente o decreciente, se efectúa bajo una agitación mecánica del medio acuoso denso en curso de corrección y/o bajo recirculación del medio denso mediante toma en el fondo del separador hidráulico y reinyección en la parte alta de dicho separador.

## ES 2 340 284 T3

En el caso en el que la instalación industrial comprende varios separadores hidráulicos, los diversos separadores se sitúan unos a continuación de los otros, según un sistema en cascada que funciona con suspensiones estables que tienen cada una un preciso umbral de densidad "ds", en un orden creciente o decreciente de las densidades.

5 Al llevar a cabo el procedimiento según la invención, la densidad umbral "ds" de la suspensión acuosa de separación fina es controlada en continuo por medios de medición apropiados y sometida a corrección cuando se percibe una desviación.

10 Por ejemplo y para hacer esto, cada separador hidráulico es gobernado en cuanto a la densidad del medio denso que contiene por medio de dos válvulas de solenoide que se abren cada una en dos circuitos conectados a dos depósitos. Uno de los depósitos contiene una suspensión "madre" concentrada al 60% aproximadamente de partículas pulverulentas, estabilizada con agente hidrosoluble de estabilización según la invención, permitiendo introducir una cantidad determinada de la suspensión madre que corrige hacia arriba toda desviación hacia una disminución de la densidad del medio denso de separación fina.

15 El otro depósito contiene agua, permitiendo introducir una cantidad determinada que corrige hacia abajo toda desviación hacia un aumento de la densidad del medio denso de separación fina.

20 La medición de la densidad del medio denso de cada separador hidráulico se hace en continuo mediante aparatos de medición adaptados que provocan la apertura de una u otra de las válvulas de solenoide y luego el cierre al ser alcanzado el nivel de densidad umbral "ds".

25 La ejecución del procedimiento y la recuperación de los flujos separados son tales que no es necesario practicar agitación alguna. Sin embargo, puede realizarse en cada separador hidráulico una recirculación de cada suspensión mediante toma de dicha suspensión en el fondo del separador y reinyección en la parte superior.

30 Los separadores hidráulicos tienen capacidades de separación del orden de 1 a 10 toneladas por hora y operan en continuo. Dichos separadores hidráulicos pueden sin embargo operar por campaña, permitiendo entonces cambiar los valores de las densidades de corte y no tener imperativamente necesidad de una cascada de más de 3 o 4 separadores hidráulicos. En este caso, el medio denso se fabrica a medida para cada separador respecto a la campaña de separación a ejecutar.

### Ejemplo 1

35 (Según la figura 1)

40 En unas instalaciones de trituración industrial de materiales electrodomésticos que han llegado al fin de vida y tras la separación de la mayor parte de los diversos metales a recuperar, un flujo de -22,4 toneladas de materiales valorizables procedentes de esta separación formado por una mezcla de polímeros de síntesis usados a valorizar y materiales contaminantes a eliminar es sometido a una fase de preconcentración a fin de seleccionar en esta mezcla de materiales polímeros usados a valorizar los materiales polímeros usados que pertenecen al intervalo de densidad que va de 1,000 a 1,200 a tratar según la invención, estando incluido el límite inferior y estando excluido el límite superior.

45 Se indica en la siguiente tabla I la composición del flujo de materiales que entra en la fase preconcentración.

50

TABLA I

Materiales	Composición triturada en la parrilla de 25 mm	Contenido en % en peso
<b>Polímeros</b>	PE, PP, PS, ABS, PP-Talco, PVC, ... en forma fragmentada	65% en peso
<b>Caucho y/o elastómeros</b>	Todo tipo de juntas y/o de vainas aislantes de cables eléctricos	29% en peso
<b>Metales</b>	Fragmentos de metales ferrosos pero sobretodo no ferrosos: cobre, aluminio ...	6% en peso

## ES 2 340 284 T3

La preconcentración se efectúa en el flujo precipitado, y consiste en tratar la mezcla de los materiales procedentes de trituración que se presentan en una forma fragmentada, para eliminar de la misma al menos en parte los materiales que contaminen a los materiales valorizables. Dicha mezcla a tratar comprende:

- 5 ✓ Una fracción de materiales valorizables que son materiales polímeros de síntesis no expandidos, de naturaleza y/o de composiciones y/o de factores de forma múltiples, que se presentan bajo el aspecto de fragmentos que van de un estado rígido a un estado flexible,
- 10 ✓ Fracciones de materiales contaminantes formados por materiales metálicos y/o materiales orgánicos distintos de los materiales polímeros no expandidos y/o por materiales polímeros de síntesis en un estado expandido,

comprendiendo dicha preconcentración las siguientes etapas de tratamiento:

- 15 a) Una primera etapa de separación mecánica en (A) por cribado y/o factor de forma para extraer al menos en parte de la mezcla de los materiales fragmentados la fracción de los materiales contaminantes. Las mallas de criba eran de 0-4 mm y se retiraron 0,04 toneladas de materiales contaminantes, que representan un 0,18% en peso del flujo entrante.
- 20 b) Una etapa de separación aeráulica, por flujo gaseoso, que comprende una entrada de la mezcla de materiales procedente de la etapa a) y tres salidas para la extracción de fracciones de materiales separados, de las cuales la primera fracción ( $b_1$ ) consiste en una fracción de materiales polímeros de síntesis ultraligeros y/o expandidos, la segunda fracción ( $b_2$ ) consiste en una fracción de materiales pesados presentes en la mezcla y la tercera fracción ( $b_3$ ) consiste en una fracción de los materiales polímeros de síntesis a valorizar que se presentan en una forma fragmentada que va de un estado rígido a un estado flexible. Para hacer esto, el flujo de materiales procedente de la etapa a), liberado al menos en parte de la fracción de los materiales contaminantes, ha sido sometido a una separación por tría aeráulica en dos separadores (B) y (C) acoplados.
- 25

En el primer separador aeráulico (B), la fracción ( $b_1$ ), que representa 0,52 toneladas de materiales llamados ligeros, ha sido tratada por aspiración y las fracciones  $b_2$  y  $b_3$  extraídas por el fondo del separador aeráulico (B) y que representan 21,84 toneladas de materiales llamados pesados han sido recogidas para ser tratadas en el separador aeráulico (C).

La fracción ( $b_1$ ) representa un 2,32% en peso de ligeros eliminados con respecto al flujo entrante.

30 La mezcla de las fracciones ( $b_2$ ) + ( $b_3$ ) representa un 97,5% en peso de materiales pesados.

35 La mezcla de las fracciones ( $b_2$ ) y ( $b_3$ ), que representa 20,84 toneladas, ha sido introducida en el segundo separador de tría aeráulica (C). La fracción ( $b_2$ ) constituida por materiales contaminantes tales como metales, etc., que representa una masa de 2,82 toneladas, es extraída por el fondo del separador aeráulico (C).

40 La fracción ( $b_3$ ), igualmente extraída del separador (C), constituida por los materiales polímeros valorizables, representa una masa de 19,02 toneladas, o sea de un 84,91% en peso con respecto a la masa del flujo introducido a preconcentrar.

45 c) Una etapa de trituración de la fracción ( $b_3$ ) de los materiales polímeros a valorizar procedentes de la etapa b), en la malla de liberación de los materiales contaminantes incluidos, adheridos o unidos a los fragmentos de la fracción de los materiales polímeros a valorizar. Esta etapa de trituración se efectúa en la zona (E), practicándose la trituración en una parrilla de 25 mm.

50 d) Una segunda etapa de separación aeráulica por flujo gaseoso en la zona (H) de la fracción de los materiales polímeros de síntesis a valorizar procedentes de la etapa c) de trituración para eliminar de la misma al menos en parte la fracción de los materiales contaminantes liberados en la trituración y para extraer de la misma la fracción de los materiales valorizables que constituyen la mezcla deseada, preconcentrada en materiales valorizables, conteniendo aún contaminantes.

55 Esta zona de separación aeráulica, que comprende no tan sólo una separación por flujo gaseoso, sino asimismo un medio de cribado, está formada por un dispositivo de separación modular tal como por ejemplo el comercializado por la sociedad WESTRUP.

60 De esta zona de separación aeráulica y de cribado:

✓ Una fracción ( $d_3$ ) que representa 18,36 toneladas de materiales polímeros de síntesis valorizables, esencialmente termoplásticos y un poco de termoendurecientes, ha sido extraída en forma de laminillas, plaquitas y otros triturados que representan un 82% en peso de la masa total del flujo entrante en la preconcentración,

65 ✓ Una fracción ( $d_2$ ) que representa 0,14 toneladas de materiales contaminantes pesados y está formada por metales y pedazos de hilos eléctricos ha sido eliminada por cribado, representando un 0,63% en peso de la masa total del flujo entrante en la preconcentración,

## ES 2 340 284 T3

✓ Una fracción ( $d_1$ ) que representa 0,52 toneladas de materiales igualmente valorizables ha sido separada por aspiración y comprende espumas residuales de polímeros, cauchos finos y materiales polímeros termoplásticos y termoendurecientes, en forma de polvo, de laminillas y de plaquitas, representando un 2,32% en peso de la masa total del flujo entrante en la preconcentración.

5

La fracción  $d_3$ , mezcla de polímeros de síntesis usados valorizables que salen de la etapa d) pero son de densidades eminentemente variables comprendidas en un intervalo de 0,900 a 1,400, es sometida a un tratamiento de separación por densidad en medio acuoso, en la zona (J), en un umbral de densidad  $ds \geq 1,2$  para efectuar una primera selección por densidad.

10 Esta separación se realiza por densidad en el umbral de densidad elegido de 1,2 en un medio denso formado por una suspensión acuosa de  $\text{CaCO}_3$  pulverulento dispersado en la fase acuosa, estando dicha suspensión acuosa estabilizada al valor  $ds = 1,2$  por medio de un agente hidrosoluble de estabilización que es un copolímero acrílico hidrosoluble que tiene al menos una función fosfato.

15 El medio denso de separación se compone:

✓ De una fase acuosa que tiene una conductividad de 6,9 ms y un pH de 7,26

20 ✓ De carbonato cálcico pulverulento cuya dimensión diametral media es de  $1 \mu\text{m}$  y cuyo corte granulométrico es de  $5 \mu\text{m}$  (OMYALITE 90® comercializado por la sociedad OMYA), a razón de 362 g/litro

25 ✓ De un 0,25% en peso en seco con respecto al  $\text{CaCO}_3$  de un agente hidrosoluble de estabilización que es el DV 167 comercializado por la sociedad COATEX.

Esta separación en el umbral de densidad  $ds = 1,2$  conduce a la obtención de dos fracciones:

30 ✓ una primera fracción  $e_1$  de densidad inferior a 1,2, que representa 17,15 toneladas de materiales valorizables (un 76,56% en peso del flujo entrante), y que contiene en particular polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno choque y/o cristal ignifugado o no (PS), copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) ignifugado o no, polipropileno con un porcentaje de carga de talco de un 5% a un 40% en peso y otros materiales polímeros y

35 ✓ otra fracción  $e_2$  de densidad superior o igual a 1,2, que representa 1,2 toneladas de materiales valorizables (un 5,40% en peso del flujo entrante) y se presenta en forma de una mezcla que comprende cloruro de polivinilo, poliéster insaturado con carga, poliuretanos con carga u otros.

40 La fracción  $e_1$ , mezcla de polímeros usados a valorizar que sale de la etapa (J), es sometida a un tratamiento de separación por densidad en medio acuoso, en la zona (L), en el umbral de densidad  $ds = 1,000$ , para extraer de la misma un flujo supernatante ( $f_1$ ) que es una mezcla de (PE) y (PP) y un flujo hundido ( $f_2$ ) que comprende los otros polímeros usados a valorizar.

45 El flujo supernatante ( $f_1$ ), que representa un 23,40% en peso de la fracción ( $e_1$ ), es sometido a un tratamiento de separación por densidad en medio hidroalcohólico (agua e isopropanol) en el umbral de densidad preciso  $ds = 0,930$  que permite recuperar:

50 T) - la totalidad del polipropileno presente que sobrenada, que representa el 14,74% en peso de la fracción  $e_1$  (2,528 T)

- la totalidad del polietileno presente que se hunde, que representa el 8,66% en peso de la fracción  $e_1$  (1,485 T).

55 Estos dos materiales polímeros usados, finamente separados, son directamente valorizables en forma de granulados obtenidos mediante su extrusión.

60 El flujo hundido ( $f_2$ ), que representa el 76,60% en peso de la fracción ( $e_1$ ) y está formado por una mezcla de poliestireno cristal y/o choque ignifugado o no, sin carga, un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno sin carga pero para ciertas fracciones ignifugado y polipropileno con una carga de un 5% a un 40% de talco, constituye la fracción de los materiales polímeros usados cuyas densidades están comprendidas dentro del intervalo de 1,000 a 1,199, comprendidos los límites, y que deben separarse según la invención.

65 La fracción  $f_2$ , mezcla de polímeros de síntesis usados valorizables que sale del separador (L), es sometida a un tratamiento de separación por densidad en medio acuoso, en la zona (N), en un umbral de densidad “ $ds$ ” = 1,100.

Esta separación se realiza por densidad en el umbral de densidad elegido de 1,100 en un medio denso formado por una suspensión acuosa de  $\text{CaCO}_3$  pulverulento dispersado en la fase acuosa, estando dicha suspensión acuosa

## ES 2 340 284 T3

estabilizada al nivel del valor  $ds = 1,100$  por medio de un agente hidrosoluble de estabilización que es un copolímero acrílico hidrosoluble que tiene al menos una función fosfato.

El medio denso de separación se compone:

- 5 ✓ De una fase acuosa que tiene una conductividad de 6,9 ms y un pH de 7,26
- ✓ De carbonato cálcico pulverulento cuya dimensión diametral media es de  $1 \mu\text{m}$  y cuyo corte granulométrico es de  $10 \mu\text{m}$  (OMYALITE 50 comercializado por la sociedad OMYA), a razón de 169,5 g/litro
- 10 ✓ De un 0,25% en peso en seco con respecto al  $\text{CaCO}_3$  de un agente hidrosoluble de estabilización que es el DV 167 comercializado por la sociedad COATEX.

15 Esta separación en el umbral de densidad  $ds = 1,100$  conduce a la obtención de dos fracciones:

✓ una primera fracción  $g_1$  de densidad inferior a 1,100, que representa 11,317 toneladas de materiales valorizables (el 51,82% en peso del flujo entrante) y contiene en particular poliestireno (PS), copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), polipropileno con carga de talco y otros materiales polímeros y

20 ✓ otra fracción  $g_2$  de densidad superior o igual a 1,100, que representa 1,820 toneladas de materiales valorizables (el 8,13% en peso del flujo entrante) y se presenta en forma de una mezcla que comprende polipropileno con carga de talco, poliestireno con carga y/o ignifugado, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) con carga y/o ignifugados u otros materiales polímeros.

25

El flujo  $g_1$  está de hecho formado:

30 - por una mezcla de poliestirenos cristal o choque, tratados o no para dejarlos ignifugados y/o dotados de adyuvantes por medio de diversos agentes conocidos. Es por esto que el intervalo de las densidades de estos diversos poliestirenos está comprendido entre 1,000 y 1,080.

35 - por una mezcla de copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno cuya densidad verdadera viene determinada por las cantidades relativas de los tres monómeros que se emplean, por las eventuales adiciones de adyuvantes y por los tratamientos de ignifugación, que explican el intervalo de las densidades de estos diversos (ABS), que está comprendido entre 1,000 e igualmente 1,080.

40 - por una mezcla de polipropileno con carga de talco cuyo contenido en % en peso de talco puede ir de un 5% a un 20%. En consecuencia, el intervalo de densidad del polipropileno con carga de talco está también comprendido entre 1,000 y 1,080.

Este flujo  $g_1$  es en consecuencia sometido a una separación por clase de densidad creciente por medio de un medio denso de separación que se compone:

45

- de una fase acuosa que tiene una conductividad de 6,9 ms y un pH de 7,26,

50 - de carbonato cálcico pulverulento de una dimensión diametral media de  $1 \mu\text{m}$  y cuyo corte granulométrico es de  $5 \mu\text{m}$  (OMYALITE 90® comercializado por la sociedad OMYA), cuyas cantidades ponderales para cada densidad están expresadas en la siguiente tabla II

- de un 0,25% en peso en seco con respecto al  $\text{CaCO}_3$  del agente hidrosoluble de estabilización que es un copolímero acrílico hidrosoluble fosfatado comercializado por la sociedad COATEX.

55

Para hacer esto y en cada clase de densidad conocida representada en la tabla II, la fase supernatante es recuperada y analizada, y la fase que se sumerge es recogida y luego sometida a una densidad superior a la precedente, dando para cada clase una fase supernatante analizada y una fase sumergida que es a su vez sometida a una densidad superior.

60

65

## ES 2 340 284 T3

TABLA II

5 10 15 20 25 30	<b>Densidad ds establecida como umbral de separación</b>	<b>CaCO<sub>3</sub> en g/l pulverulento para crear la ds</b>	<b>Límites de cada clase de densidad</b>	<b>% en peso en cada clase</b>		
				<b>de PS</b>	<b>de ABS</b>	<b>de PP-talco</b>
	1,020	32,30	[1,000 a 1,020[	1,20%	0,60%	6,40%
	1,042	68,70	[1,020 a 1,042[	22,30%	0,00%	16,40%
	1,050	82,20	[1,042 a 1,050[	35,60%	1,60%	17,20%
	1,053	87,30	[1,050 a 1,053[	10,00%	3,20%	8,00%
	1,055	90,70	[1,053 a 1,055[	8,20%	5,60%	3,20%
	1,058	95,80	[1,055 a 1,058[	4,00%	6,40%	5,20%
	1,060	99,20	[1,058 a 1,060[	9,10%	14,40%	7,60%
	1,065	107,80	[1,060 a 1,065[	5,60%	17,20%	10,40%
	1,070	116,50	[1,065 a 1,070[	2,80%	25,80%	9,20%
	1,080	133,90	[1,070 a 1,080[	1,20%	24,20%	16,00%
	1,090	151,60	[1,080 a 1,090[	0,00%	1,00%	0,40%
	1,100	169,50	[1,090 a 1,100[	0,00%	0,00%	0,00%
	<b>TOTAL</b>			<b>100,00%</b>	<b>100,00%</b>	<b>100,00%</b>

Las cantidades de CaCO<sub>3</sub> empleadas en cada clase de densidad vienen determinadas por la medida de la densidad y pueden variar según la pureza del CaCO<sub>3</sub> que se utilice.

Tal como muestra la tabla II,

- El PS está mayoritariamente presente en el intervalo de densidad [1,020-1,055], constituyendo un primer grupo relativo al PS cristal, pero un segundo grupo de densidad se manifiesta en el intervalo [1,055-1,070], que es relativo al PS choque, sin omitir que ciertos PS presentes son probablemente ignifugados. Estas diversas clases de densidad están estadísticamente justificadas por la presencia de varias familias de PS dentro de este polímero usado a valorizar.

- El ABS está igualmente distribuido en varias clases de densidad, pero su presencia es mayoritaria dentro del intervalo de densidad [1,058-1,080]. En el caso del ABS, aparece igualmente una amplia distribución de las densidades en razón de la presencia de varios tipos de ABS cuyas composiciones pueden variar debido a las cantidades relativas de sus monómeros y asimismo debido a la presencia de agentes de ignifugación.

- El PP-talco está también distribuido en varias clases debido a importantes variaciones de densidad en razón de la presencia de la carga de talco, que puede variar de un 5% en peso a un 20% en peso.

Para realizar la separación efectiva del PS, del ABS y del PP-talco presentes en una misma clase de densidad, la mezcla de los materiales polímeros usados a valorizar extraída de cada clase de densidad de la tabla II es sometida a una nueva separación por densidad creciente o decreciente por medio de un medio denso de separación que se compone:

- De una fase acuosa que tiene una conductividad de 6,9 ms y un pH de 7,26,

- De carbonato cálcico pulverulento de una dimensión diametral media de 1 µm y cuyo corte granulométrico es de 5 µm (OMYALITE 90® comercializado por la sociedad OMYA) y cuyas cantidades ponderales están expresadas en la siguiente tabla III,

- De un 0,25% en peso en seco con respecto al CaCO<sub>3</sub> del agente hidrosoluble de estabilización que es un copolímero hidrosoluble fosfatado DV 167 comercializado por la sociedad COATEX.

# ES 2 340 284 T3

A título de ejemplo, dos clases solamente de separación por densidad, salidas de la tabla II, son seleccionadas y tratadas según la invención, para ilustrar la capacidad del procedimiento de separación selectiva para el establecimiento de suspensiones separativas estables e invariantes en densidad, cuando se crea el nivel de densidad "ds" elegido como umbral de separación de los diversos materiales polímeros usados a separar, pudiendo el nivel de precisión de la densidad alcanzar en valor absoluto el valor de  $|0,001|$ , es decir, pudiendo alcanzar en torno al valor "ds" elegido una precisión con respecto a este valor "ds" de  $\pm 0,0005$ .

Se recuerda sin embargo que polímeros usados de distinta naturaleza química pero de densidad exactamente idéntica no son separables mediante el procedimiento de la invención y requieren otros medios de separación basados en otros criterios.

Las dos clases de densidad salidas de la tabla II y tratadas según el procedimiento de la invención son las siguientes:

[1,042 a 1,050] y

[1,065 a 1,070]

Para hacer esto y dentro de cada clase de densidad conocida representada en la tabla III, la fase supernatante es recuperada y analizada, y la fase que se hunde es recogida y es luego sometida a una densidad superior a la precedente, dando para cada clase una fase supernatante analizada y una fase que se sumerge, que es a su vez sometida a una densidad superior.

Esta separación muy selectiva ha dado, para cada clase, los resultados que se consignan clase por clase en la siguiente Tabla III:

TABLA III

Densidad ds establecida como umbral de separación	CaCO <sub>3</sub> en g/l pulverulento para crear la ds	Límites de cada clase de densidad	% en peso en cada clase		
			de PS	de ABS	de PP-talco
1,043	70,40	[1,042 a 1,043[	0,000	0,000	0,609
	1,044	[1,043 a 1,044[	0,000	0,000	0,610
	1,045	[1,044 a 1,045[	0,000	0,000	0,756
	1,046	[1,045 a 1,046[	0,000	0,000	1,025
	1,047	[1,046 a 1,047[	0,000	0,000	0,305
	1,048	[1,047 a 1,048[	0,000	0,000	0,920
	1,049	[1,048 a 1,049[	7,100	0,000	3,050
	1,050	[1,049 a 1,050[	15,125	0,000	9,125
1,066	109,60	[1,065 a 1,066[	1,050	0,115	6,125
	1,067	[1,066 a 1,067[	0,920	0,320	1,952
	1,068	[1,067 a 1,068[	1,250	0,825	1,060
	1,069	[1,068 a 1,069[	1,063	5,690	0,743
	1,070	[1,069 a 1,070[	1,317	10,250	0,520
<p>- Como pone de manifiesto la Tabla III, el procedimiento según la invención asegura un excelente dominio en la separación selectiva por densidad de los materiales polímeros presentes, llegando la sensibilidad de la densidad de separación a ser de <math>\pm 0,0005</math> con respecto al umbral de densidad elegido "ds".</p> <p>- Sin embargo, en la mezcla industrial inicial tratada en este ejemplo están presentes materiales polímeros de igual densidad pero de composición distinta, de forma tal que deben emplearse otros medios de separación para separar dentro de cada fracción de polímeros de densidad idéntica cada tipo de polímero presente.</p>					

## ES 2 340 284 T3

### Ejemplo 2

5 (Según la figura 2)

En unas instalaciones de trituración industrial de vehículos automóviles que han llegado al fin de vida y tras la separación de la mayor parte de los diversos metales a recuperar, un flujo de 22,92 toneladas de materiales valorizables salidos de esta separación, formado por una mezcla de polímeros de síntesis usados a valorizar y materiales contaminantes a eliminar, es sometido a una fase de preconcentración como la descrita en el ejemplo 1 a fin de seleccionar en esta mezcla de materiales polímeros usados materiales polímeros usados a valorizar que pertenezcan al intervalo de densidad que va de 1,000 a 1,600 a tratar según la invención, estando incluido el límite inferior y estando excluido el límite superior, a fin de permitir la recuperación del cloruro de polivinilo (PVC).

15 Se da en la siguiente tabla IV la composición del flujo de materiales que entra en la fase de preconcentración.

TABLA IV

20

Materiales	Composición y granulometría	Contenido en % en peso
Polímeros	PE, PP, PS, ABS, PP-Talco, PVC, ... en forma fragmentada	19% en peso
Caucho y/o elastómeros	Todo tipo de juntas y/o de vainas aislantes de cables eléctricos	77% en peso
Metales	Fragmentos de metales ferrosos pero sobre todo no ferrosos: cobre, aluminio ...	4% en peso

40 La preconcentración se efectúa en el flujo precipitado, y consiste en tratar la mezcla de los materiales salidos de trituración, que se presentan en una forma fragmentada, para eliminar de los mismos al menos en parte los materiales que contaminan a los materiales valorizables. Dicha mezcla a tratar comprende:

45 ✓ Una fracción de materiales valorizables, que son materiales polímeros de síntesis no expandidos, de naturaleza y/o de composiciones y/o de factores de forma múltiples, que se presentan bajo el aspecto de fragmentos que van de un estado rígido a un estado flexible,

✓ Fracciones de materiales contaminantes formados por materiales metálicos y/o materiales orgánicos distintos de los materiales polímeros no expandidos y/o por materiales polímeros de síntesis en un estado expandido,

50

comprendiendo dicha preconcentración las etapas de tratamiento tales como las descritas en el ejemplo 1:

55 a) Una primera etapa de separación mecánica en (A) por cribado y/o factor de forma para extraer al menos en parte de la mezcla de los materiales fragmentados la fracción de los materiales contaminantes. Las mallas de criba eran de 0-4 mm y se han retirado 0,2 toneladas de materiales contaminantes, que representan un 0,87% en peso del flujo entrante.

60 b) Una etapa de separación aeráulica, por flujo gaseoso, de la mezcla de materiales procedente de la etapa a) en dos separadores aeráulicos (B) y (C) acoplados. En el primer separador aeráulico (B), la fracción ( $b_1$ ), que representa 0,46 toneladas de materiales llamados ligeros, ha sido tratada por aspiración, y las fracciones  $b_2$  y  $b_3$  extraídas por el fondo del separador aeráulico (B) y que representan 22,26 toneladas de materiales llamados pesados han sido recogidas para ser tratadas en el separador aeráulico (C). La fracción ( $b_1$ ) representa un 2,01% en peso de ligeros eliminados.

65 La mezcla de las fracciones ( $b_2$ ) + ( $b_3$ ) representa el 97,12% en peso de materiales pesados.

La mezcla de las fracciones ( $b_2$ ) y ( $b_3$ ), que representa 22,26 toneladas, ha sido introducida en el segundo separador de tria aeráulica (C). La fracción ( $b_2$ ), constituida por materiales contaminantes tales como metales, etc. y que

## ES 2 340 284 T3

representa una masa de 12,84 toneladas, es extraída por el fondo del separador aeráulico (C), o sea un 56,02% de la masa entrante.

La fracción (b<sub>3</sub>), igualmente extraída del separador (C), constituida por materiales polímeros valorizables, representa una masa de 9,42 toneladas, o sea un 41,10% en peso con respecto a la masa del flujo introducido a preconcentrar.

c) Una etapa de trituración en la zona (E) en parrilla de 25 mm de la fracción (b<sub>3</sub>) de los materiales polímeros a valorizar procedente de la etapa b), en la malla de liberación de los materiales contaminantes incluidos, adheridos o unidos a los fragmentos de la fracción de los materiales polímeros a valorizar.

d) Una segunda etapa de separación aeráulica por flujo gaseoso en la zona (H) de la fracción de los materiales polímeros de síntesis a valorizar procedente de la etapa c) de trituración. Esta zona de separación aeráulica comprende no solamente una separación por flujo gaseoso, sino asimismo un medio de cribado (como por ejemplo el dispositivo de separación modular de la sociedad WESTRUP).

De esta zona de separación aeráulica y de cribado (H):

✓ Una fracción (d<sub>1</sub>) que representa 4,82 toneladas de materiales igualmente valorizables ha sido separada por aspiración, comprende espumas residuales de polímeros, cauchos finos y materiales polímeros termoplásticos y termoendurecientes, en forma de polvo, de laminillas y de plaquitas, y representa un 21,03% en peso de la masa total del flujo entrante en la preconcentración,

✓ Una fracción (d<sub>2</sub>) que representa 0,10 toneladas de materiales contaminantes pesados y está formada por metales y pedazos de hilos eléctricos y otros ha sido eliminada por cribado y representa un 0,44% en peso de la masa total del flujo entrante en la preconcentración,

✓ Una fracción (d<sub>3</sub>) que representa 4,50 toneladas de materiales polímeros de síntesis valorizables que son en esencia termoplásticos y un poco de termoendurecientes ha sido extraída en forma de laminillas, de plaquitas y de otros triturados y representa un 19,63% en peso de la masa total del flujo entrante en la preconcentración.

La fracción d<sub>3</sub>, que es una mezcla de polímeros de síntesis usados valorizables que salen de la etapa d) pero tienen unas densidades eminentemente variables que están comprendidas dentro de un intervalo de 0,900 a 1,600, es sometida a un tratamiento de separación por densidad en medio acuoso, en la zona (J), en un umbral de densidad  $ds \geq 1,500$  para efectuar una primera selección por densidad.

Esta separación se realiza por densidad en el umbral de densidad elegido de 1,500 en un medio denso formado por una suspensión acuosa de CaCO<sub>3</sub> pulverulento dispersado en la fase acuosa, estando dicha suspensión acuosa estabilizada al nivel del valor  $ds = 1,5$  por medio del agente hidrosoluble de estabilización que es un copolímero acrílico hidrosoluble que tiene al menos una función fosfato.

El medio denso de separación se compone:

✓ De una fase acuosa que tiene una conductividad de 9,8 ms y un pH de 6,90,

✓ De carbonato cálcico pulverulento cuya dimensión diametral media es de 2  $\mu\text{m}$  y cuyo corte granulométrico es de 20  $\mu\text{m}$  (OMYALITE 50® comercializado por la sociedad OMYA), a razón de 113,2 g/litro,

✓ De un 0,3% en peso en seco con respecto al CaCO<sub>3</sub> de un agente hidrosoluble de estabilización que es el DV 167 comercializado por la sociedad COATEX.

Esta separación en el umbral de densidad  $ds = 1,5$  conduce a la obtención de dos fracciones:

✓ una primera fracción e<sub>1</sub> de densidad inferior a 1,5, que representa 4,05 toneladas de materiales valorizables (el 17,67% en peso del flujo entrante) y contiene en particular polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno choque y/o cristal ignifugado o no (PS), copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) sin carga ignifugado o no, polipropileno con un porcentaje de carga de un 5% a un 40% en peso de carga de talco, cloruros de polivinilo (PVC) sin carga y otros,

✓ otra fracción e<sub>2</sub> de densidad superior o igual a 1,5, que representa 0,45 toneladas de materiales valorizables (el 1,96% en peso del flujo entrante) y se presenta en forma de una mezcla que comprende cloruro de polivinilo con carga, poliuretanos con carga u otros.

La fracción e<sub>1</sub>, que es una mezcla de polímeros usados a valorizar que salen de la etapa (J), es sometida a un tratamiento de separación por densidad en medio acuoso, en la zona (L), en el umbral de densidad  $ds = 1,000$ , para

## ES 2 340 284 T3

extraer de la misma un flujo supernatante ( $f_1$ ) que es una mezcla de (PE) y (PP) y un flujo hundido ( $f_2$ ) que comprende los otros polímeros usados a valorizar.

El flujo supernatante ( $f_1$ ), que representa 1,76 T, o sea un 43,46% en peso de la fracción ( $e_1$ ), es sometido a un 5 tratamiento de separación por densidad en medio hidroalcohólico (agua e isopropanol):

- en el preciso umbral de densidad  $ds = 0,930$  que permite recuperar:
- la totalidad del polipropileno presente que en masa representa un 28,25% en peso de la fracción  $e_1$  (1,144 T),  
10
- la totalidad del polietileno presente que se hunde, que representa el 15,21% en peso de la fracción  $e_1$  (0,616 T), siendo los dos materiales polímeros usados finamente separados valorizables en forma de granulados mediante su extrusión.  
15

El flujo hundido ( $f_2$ ), que representa 2,290 T, o sea el 56,54% en peso de la fracción ( $e_1$ ), y está formado por una mezcla de poliestireno cristal y/o choque ignifugado o no, sin carga, de un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno sin carga pero para ciertas fracciones ignifugado, de cloruros de polivinilo sin carga y de polipropileno con un porcentaje de un 5% a un 40% de carga de talco, constituye la fracción de los materiales polímeros usados cuyas 20 densidades están comprendidas dentro del intervalo que va de 1,000 a 1,500, comprendidos los límites, y que se separan según la invención.

La fracción  $f_2$ , que es una mezcla de polímeros de síntesis usados valorizables que salen del separador (E), es sometida a un tratamiento de separación por densidad en medio acuoso, en la zona (N), en un umbral de densidad "ds" 25 = 1,100, para separar y recoger una parte de los miembros del grupo que consta de PS, ABS y PP-talco.

Esta separación se realiza por densidad en el umbral de densidad elegido de 1,100 en un medio denso que está formado por una suspensión acuosa de  $\text{CaCO}_3$  pulverulento dispersado en la fase acuosa, estando dicha suspensión acuosa estabilizada al nivel del valor  $ds = 1,100$  por medio de un agente hidrosoluble de estabilización que es un 30 copolímero acrílico hidrosoluble que tiene al menos una función fosfato.

El medio denso de separación se compone:

- ✓ De una fase acuosa que tiene una conductividad de 9,8 ms y un pH de 6,9,  
35
- ✓ De carbonato cálcico pulverulento cuya dimensión diametral media es de  $2 \mu\text{m}$  y cuyo corte granulométrico es de  $20 \mu\text{m}$  (OMYALITE 50® comercializado por la sociedad OMYA), a razón de 169,5 g/litro,
- ✓ De un 0,3% en peso en seco con respecto al  $\text{CaCO}_3$  de un agente hidrosoluble de estabilización que es el DV  
40 167 comercializado por la sociedad COATEX.

Esta separación en el umbral de densidad  $ds = 1,100$  conduce a la obtención de dos fracciones:

- ✓ una primera fracción  $g_1$  de densidad inferior a 1,100, que representa 1,44 toneladas de materiales valorizables (el 45 6,47% en peso del flujo entrante), contiene en particular poliestireno (PS), copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), polipropileno con carga de talco y otros materiales polímeros, y es tratada según el tratamiento practicado en el ejemplo 1, para esta fracción, y
- ✓ otra fracción  $g_2$  de densidad superior o igual a 1,100, que representa 0,85 toneladas de materiales valorizables (el 3,71% en peso del flujo entrante), se presenta en forma de una mezcla que comprende cloruro de polivinilo (PVC), polipropileno con carga de talco (con una carga de más de un 20% en peso), poliestireno y un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) con carga y/o ignifugados, poliuretano (PU) con carga, polietileno (PE) con carga y otros, y es tratada con vistas a valorizar cada uno de los polímeros y más en particular el PVC.  
55

El flujo  $g_2$  está de hecho esencialmente constituido por PVC. Este flujo  $g_2$  es en consecuencia introducido en la serie de separadores (Q) por clases de densidad creados dentro del intervalo [1,100 a 1,500], donde es sometido a una separación por clase de densidad creciente por medio de un medio denso de separación que se compone:  
60

- de una fase acuosa que tiene una conductividad de 9,8 ms y un pH de 6,9,
- de carbonato cálcico pulverulento que tiene una dimensión diametral media de  $3 \mu\text{m}$  y cuyo corte granulométrico es de  $20 \mu\text{m}$  (OMYALITE 50® comercializado por la sociedad OMYA) y cuyas cantidades ponderales para cada 65 densidad están expresadas en la siguiente tabla V,
- de un 0,3% en peso en seco con respecto al  $\text{CaCO}_3$  del agente hidrosoluble de estabilización que es un copolímero hidrosoluble fosfatado comercializado por la sociedad COATEX (DV 167).

## ES 2 340 284 T3

Para hacer esto y dentro de cada clase de densidad conocida representada en la tabla V, la fase supernatante es recuperada y analizada, y la fase que se sumerge es recogida y es luego sometida a una densidad superior a la precedente, dando para cada clase una fase supernatante que es analizada y una fase que se sumerge que es a su vez sometida a una densidad superior.

5

Densidad establecida como umbral de separación	CaCO <sub>3</sub> en g/l pulverulento para crear la ds	Límites de peso de cada clase de densidad	% en peso en cada clase					PP-talco	PP	PE	Otros	PVC
			SP	ABS								
1,000	0,00	<1,000	30,6%	0	0	0	0	19,8	10,8	0	0	0
1,100	169,5	1,000-1,100[	22,6%	12,6	6,2	3,8	0	0	0	0	0	0
1,350	700,0	[1,100-1,350[	31%	2	6,2	11,6	0	0	0	0	9,7	1,5
1,400	834,5	[1,350-1,400[	2,8%	0	0	0	0	0	0	0	2,4	0,4
1,450	977,0	[1,400-1,450[	3,5%	0	0	0	0	0	0	0	3	0,5
		>1,450	9,5%	0	0	0	0	0	0	0	9	0,5
<b>TOTAL</b>			<b>100,00%</b>	<b>14,6</b>	<b>12,4</b>	<b>15,4</b>	<b>19,8</b>	<b>10,8</b>	<b>24,1</b>	<b>2,9</b>		

- Como pone de manifiesto la Tabla V, el procedimiento de la invención asegura un excelente dominio en la separación selectiva por densidad de los materiales polímeros presentes, llegando la sensibilidad de la densidad de separación a ser de  $\pm 0,0005$  con respecto al umbral de densidad elegido "ds".

- Sin embargo, en la mezcla industrial inicial tratada en este ejemplo están presentes materiales polímeros de igual densidad pero de distinta composición, de forma tal que deben emplearse otros medios de separación para separar en cada fracción de polímeros de densidad idéntica cada tipo de polímero presente.

# ES 2 340 284 T3

## Ejemplo 3

Para confirmar la capacidad del procedimiento según la invención de separación selectiva en medio líquido denso de los constituyentes de una mezcla de materiales orgánicos de síntesis que son polímeros de distintos tipos pero para algunos de ellos muy cercanos unos a otros en cuanto a la densidad, se ha preparado una mezcla sintética que tiene la siguiente composición en peso que se resume en la tabla VI:

10

TABLA VI

15

Polímero	Densidad medida	<u>Mezclas sintéticas</u>	
		Kilos introducidos	% en peso
Copolímero de etileno-propileno	0,900	350	46,06
Poliestireno	1,050	100	13,16
Copolímero de etileno-propileno con un 20% de carga de talco	1,060	150	19,73
Copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno	1,070	80	10,53
Poliamida 6	1,13	40	5,26
Cloruro de polivinilo	1,38	40	5,26
Total		760	100%

35

Esta mezcla es sometida a un tratamiento de separación por densidad en un medio líquido denso formado por una suspensión acuosa de  $\text{CaCO}_3$  pulverulento dispersado en la fase acuosa, estando dicha suspensión acuosa estabilizada al nivel del valor de densidad  $ds$  elegido por medio de un agente hidrosoluble de estabilización que es un copolímero acrílico hidrosoluble que tiene al menos una función fosfato.

40

El medio denso de separación se compone:

45

- De una fase acuosa que tiene una conductividad de 6,9 ms y un pH de 7,26,

50

- De carbonato cálcico pulverulento cuya dimensión diametral media es de  $1 \mu\text{m}$  y cuyo corte granulométrico es de  $5 \mu\text{m}$  (OMYALITE 90® comercializado por la sociedad OMYA), según las cantidades en g/l que son necesarias para crear valores de densidad “ $ds$ ” crecientes del medio denso, desde el valor inicial  $ds = 1,000$  hasta el valor  $ds = 1,200$ , para asegurar la separación selectiva.

55

- De un 0,25% en peso en seco con respecto al  $\text{CaCO}_3$  del agente hidrosoluble de estabilización que es el DV 167 comercializado por la sociedad COATEX.

60

La separación selectiva se hace, en consecuencia, a través de los umbrales de densidad “ $ds$ ” crecientes que aseguran la obtención, para cada umbral de densidad “ $ds$ ”, de dos fracciones polímeras, una supernatante de densidad inferior a “ $ds$ ”, y la otra sumergida de densidad superior a “ $ds$ ”. Están reunidas en la siguiente Tabla VII todas las informaciones relativas a estas separaciones selectivas:

65

# ES 2 340 284 T3

TABLA VII

Densidad ds establecida como umbral de separación	CaCO <sub>3</sub> pulverulento en g/l para crear la ds	Tipos y cantidades de polímeros selectivamente separados	% de polímeros recuperados con respecto a la mezcla sintética inicial
1,000	0,00	348 kg de copo (E/P)	99,4
1,055	90,70	99 kg de PS	99,0
1,065	107,80	148,6 kg de copo (E/P) 20% de talco	99,1
1,075	125,20	79,0 kg de ABS	98,8
1,200	361,60	39,5 kg de PA 6	98,8
>1,200		30,6 kg de PVC rígido	99,0

Como puede constatarse, la separación selectiva de los diversos polímeros presentes en la mezcla sintética inicial por clase de densidad creciente de una suspensión acuosa de CaCO<sub>3</sub> en presencia de un agente de estabilización de la suspensión es precisa y eficaz, puesto que cada polímero presente en la mezcla inicial es extraído selectivamente para cada umbral de densidad "ds" elegido para hacerlo, sin que haya un arrastre de uno u otro polímero a las clases contiguas, habiendo funcionado cada clase de separación selectiva de manera excelente en cuanto al cumplimiento de lo previsto, y no conteniendo cada clase de separación selectiva más que el único polímero seleccionado.

Con respecto a la masa total de la mezcla sintética inicial (760 kg), la pérdida de polímeros a lo largo de la separación selectiva según el procedimiento de la invención es de 6,3 kg, es decir, de un 0,83% en peso.

## 35 Ejemplo IV

(Según la figura 1)

En las mismas instalaciones del ejemplo 1, de trituración industrial de materiales electrodomésticos que han llegado al fin de vida y tras la separación de la mayor parte de los diversos metales a recuperar, un flujo de 22,4 toneladas de materiales valorizables, formado por una mezcla de polímeros de síntesis usados a valorizar y materiales contaminantes, es sometido a una fase de preconcentración a fin de extraer de esta mezcla los materiales polímeros usados valorizables que pertenecen al intervalo de densidad de que va de 1,000 a 1,200 y que se tratan según la invención.

Se indica en la siguiente tabla VIII la composición del flujo de materiales que entra en la fase de preconcentración.

TABLA VIII

Materiales	Composición triturada en la rejilla de 25 mm	Contenido en % en peso
<b>Polímeros</b>	PE, PP, PS, ABS, PP-talco, PVC, ... en forma fragmentada	65% en peso
<b>Caucho y/o elastómeros</b>	Todo tipo de juntas y/o de vainas aislantes de cables eléctricos	29% en peso
<b>Metales</b>	Fragmentos de metales ferrosos pero sobre todo no ferrosos: cobre, aluminio ...	6% en peso

## ES 2 340 284 T3

La preconcentración se efectúa según el ejemplo 1 a partir de la mezcla precipitada que comprende:

✓ Una fracción de materiales valorizables, que son materiales polímeros de síntesis no expandidos, de naturaleza y/o de composiciones y/o de factores de forma múltiples, que se presentan bajo el aspecto de fragmentos que van de un estado rígido a un estado flexible,

✓ Fracciones de materiales contaminantes que están formados por materiales metálicos y/o materiales orgánicos distintos de los materiales polímeros no expandidos y/o por materiales polímeros de síntesis en un estado expandido,

comprendiendo dicha preconcentración las etapas de tratamiento a) a d) del ejemplo 1:

a) En la primera etapa de separación mecánica en (A) por cribado y/o factor de forma, se han retirado 0,04 toneladas de materiales contaminantes, que representan un 0,18% en peso del flujo entrante.

b) En la etapa b), el flujo de materiales procedente de la etapa a), liberado al menos en parte de la fracción de los materiales contaminantes, ha sido sometido a una separación por tría aeráulica en dos separadores (B) y (C) acoplados.

En el primer separador aeráulico (B), la fracción ( $b_1$ ), que representa 0,52 toneladas de materiales llamados ligeros, ha sido tratada por aspiración, y las fracciones  $b_2$  y  $b_3$  extraídas por el fondo del separador aeráulico (B) y que representan 21,88 toneladas de materiales llamados pesados han sido recogidas para ser tratadas en el separador aeráulico (C).

La fracción ( $b_1$ ) representa el 2,32% en peso de ligeros eliminados con respecto al flujo entrante.

La mezcla de las fracciones ( $b_2$ ) + ( $b_3$ ) representa el 97,5% en peso de materiales pesados.

La mezcla de las fracciones ( $b_2$ ) y ( $b_3$ ), que representa 20,84 toneladas, ha sido introducida en el segundo separador de tría aeráulica (C). La fracción ( $b_2$ ), que está constituida por materiales contaminantes tales como metales y representa una masa de 2,82 toneladas, es extraída por el fondo del separador aeráulico (C).

La fracción ( $b_3$ ), igualmente extraída del separador (C) y constituida por los materiales polímeros valorizables, representa una masa de 19,02 toneladas, o sea un 84,91% en peso con respecto a la masa del flujo introducido a preconcentrar.

c) La etapa de trituración de la fracción ( $b_3$ ) de los materiales polímeros a valorizar procedentes de la etapa b), en la malla de liberación de los materiales contaminantes incluidos, es efectuada en la zona (E), practicándose la trituración en una parrilla de 25 mm.

d) La segunda etapa de separación aeráulica por flujo gaseoso de la fracción de los materiales polímeros de síntesis a valorizar procedente de la etapa c) de trituración se efectúa en la zona (H), para eliminar de dicha fracción al menos en parte la fracción de los materiales contaminantes liberados en la trituración y para extraer de dicha fracción la fracción de los materiales valorizables que constituyen la mezcla deseada, preconcentrada en materiales valorizables y que aún contiene contaminantes.

Esta zona de separación aeráulica (H) comprende no solamente una separación por flujo gaseoso, sino asimismo un medio de cribado, y está formada por un dispositivo de separación modular tal como por ejemplo el comercializado por la sociedad WESTRUP.

De esta zona de separación (H):

✓ Una fracción ( $d_3$ ) que representa 18,36 toneladas de materiales polímeros de síntesis valorizables ha sido extraída y representa un 82% en peso de la masa total del flujo entrante en la preconcentración,

✓ Una fracción ( $d_2$ ) que representa 0,14 toneladas de materiales contaminantes pesados y está formada por metales y pedazos de hilos eléctricos ha sido eliminada y representa un 0,63% en peso de la masa total del flujo entrante en la preconcentración,

✓ Una fracción ( $d_1$ ) que representa 0,52 toneladas de materiales igualmente valorizables ha sido separada por aspiración y comprende espumas residuales de polímeros, cauchos finos y materiales polímeros termoplásticos y termoendurecientes, y representa un 2,32% en peso de la masa total del flujo entrante en la preconcentración.

La fracción  $d_3$ , que es la mezcla de polímeros de síntesis usados valorizables que salen de la etapa d) pero son de densidades eminentemente variables comprendidas dentro de un intervalo que va de 0,900 a 1,400, es sometida a un tratamiento de separación por densidad en medio acuoso, en la zona (J), en un umbral de densidad  $ds \geq 1,2$  para efectuar una primera selección por densidad.

## ES 2 340 284 T3

Esta separación se realiza por densidad en el umbral de densidad elegido de 1,2 en un medio denso formado por una suspensión acuosa de caolín pulverulento dispersado en la fase acuosa, estando dicha suspensión acuosa estabilizada al nivel del valor  $ds = 1,2$  por medio del agente hidrosoluble de estabilización que es un copolímero acrílico hidrosoluble que tiene al menos una función fosfato.

5

El medio denso de separación se compone:

- ✓ De una fase acuosa que tiene una conductividad de 6,9 ms y un pH de 7,26,
- 10 ✓ De caolín cuya dimensión diametral media es de  $1 \mu\text{m}$  y cuyo corte granulométrico es de  $30 \mu\text{m}$ , a razón de 373,29 g/litro,
- ✓ De un 0,25% en peso en seco con respecto al caolín de un agente hidrosoluble de estabilización que es el DV 167 comercializado por la sociedad COATEX.

15

Esta separación en el umbral de densidad  $ds = 1,2$  conduce a la obtención de dos fracciones:

- ✓ una primera fracción  $e_1$  de densidad inferior a 1,2, que representa 17,20 toneladas de materiales valorizables (un 20 76,78% en peso del flujo entrante) y contiene en particular polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno choque y/o cristal ignifugado o no (PS), copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) ignifugado o no, polipropileno con un porcentaje de un 5% a un 40% en peso de carga de talco, y otros materiales polímeros, y
- ✓ otra fracción  $e_2$  de densidad superior o igual a 1,2, que representa 1,16 toneladas de materiales valorizables (un 25 5,18% en peso del flujo entrante) y se presenta en forma de una mezcla que comprende cloruro de polivinilo, poliéster insaturado con carga, poliuretanos con carga u otros.

La fracción  $e_1$ , que es una mezcla de polímeros usados a valorizar que salen de la etapa (J), es sometida a un 30 tratamiento de separación por densidad en medio acuoso, en la zona (L), en el umbral de densidad  $ds = 1,000$ , para extraer de la misma un flujo supernatante ( $f_1$ ) que es una mezcla de (PE) y (PP) y un flujo hundido ( $f_2$ ) que comprende los otros polímeros usados a valorizar.

El flujo supernatante ( $f_1$ ), que representa el 23,50% en peso de la fracción ( $e_1$ ), es sometido a un tratamiento de 35 separación por densidad en medio hidroalcohólico (agua e isopropanol) en el preciso umbral de densidad  $ds = 0,930$ , lo cual permite recuperar:

- la totalidad del polipropileno presente que sobrenada, que representa un 14,76% en peso de la fracción  $e_1$  (2,54 T),
  - 40 - la totalidad del polietileno presente que se hunde, que representa un 8,74% en peso de la fracción  $e_1$  (1,50 T),
- siendo estos dos materiales polímeros usados, finamente separados, valorizables en forma de granulados obtenidos mediante su extrusión.

45

El flujo hundido ( $f_2$ ), que representa el 76,50% en peso de la fracción ( $e_1$ ) y está formado por una mezcla de poliestireno cristal y/o choque ignifugado o no, sin carga, un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno sin carga pero para ciertas fracciones ignifugado y polipropileno con un porcentaje de un 5% a un 40% de carga de talco, 50 constituye la fracción de los materiales polímeros usados cuyas densidades están comprendidas dentro del intervalo que va de 1,000 a 1,199, incluidos los límites, y que se separan según la invención.

La fracción  $f_2$ , que es la mezcla de polímeros de síntesis usados valorizables que salen del separador (L), es sometida a un tratamiento de separación por densidad en medio acuoso, en la zona (N), en un umbral de densidad “ $ds$ ” = 1,100.

Esta separación se realiza por densidad en el umbral de densidad elegido de 1,100 en un medio denso formado por una suspensión acuosa de caolín pulverulento dispersado en la fase acuosa, estando dicha suspensión acuosa estabilizada al nivel del valor  $ds = 1,100$  por medio de un agente hidrosoluble de estabilización que es un copolímero acrílico hidrosoluble que tiene al menos una función fosfato.

60

El medio denso de separación se compone:

- ✓ De una fase acuosa que tiene una conductividad de 6,9 ms y un pH de 7,26,
- 65 ✓ De caolín cuya dimensión diametral media es de  $1 \mu\text{m}$  y cuyo corte granulométrico es de  $30 \mu\text{m}$ , a razón de 174,2 g/litro,

## ES 2 340 284 T3

✓ De un 0,25% en peso en seco con respecto al CaCO<sub>3</sub> de un agente hidrosoluble de estabilización que es el DV 167 comercializado por la sociedad COATEX.

5 Esta separación en el umbral de densidad ds = 1,100 conduce a la obtención de dos fracciones:

✓ una primera fracción g<sub>1</sub> de densidad inferior a 1,100, que representa 11,45 toneladas de materiales valorizables (un 51,12% en peso del flujo entrante) y contiene en particular poliestireno (PS), copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), polipropileno con carga de talco y otros materiales polímeros, y

10 ✓ otra fracción g<sub>2</sub> de densidad superior o igual a 1,100, que representa 1,75 toneladas de materiales valorizables (un 7,81% en peso del flujo entrante) y se presenta en forma de una mezcla que comprende polipropileno con carga de talco, poliestireno con carga y/o ignifugado, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) con carga y/o ignifugados, u otros materiales polímeros.

15 El flujo g<sub>1</sub> está de hecho formado:

20 - por una mezcla de poliestirenos cristal o choque, tratados o no tratados para dejarlos ignifugados y/o dotados de adyuvantes por medio de diversos agentes conocidos. Es por esto que el intervalo de las densidades de estos diversos poliestirenos está comprendido entre 1,000 y 1,080,

25 - por una mezcla de copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno cuya densidad verdadera viene determinada por las cantidades relativas de los tres monómeros empleados, por las eventuales adiciones de adyuvantes y por los tratamientos de ignifugación, todo lo cual explica el intervalo de las densidades de estos diversos (ABS), que está comprendido entre 1,000 y asimismo 1,080,

30 - por una mezcla de polipropileno con carga de talco cuyo contenido en % en peso de talco puede ir de un 5% a un 20%. En consecuencia, el intervalo de densidad del polipropileno con carga de talco está también comprendido entre 1,000 y 1,080.

Este flujo g<sub>1</sub> es en consecuencia sometido a una separación por clase de densidad creciente por medio de un medio denso de separación que se compone:

35 - de una fase acuosa que tiene una conductividad de 6,9 ms y un pH de 7,26,

- de caolín pulverulento que tiene una dimensión diametral media de 1  $\mu\text{m}$  y cuyo corte granulométrico es de 30  $\mu\text{m}$ , estando las cantidades ponderales de dicho caolín para cada densidad expresadas en la siguiente tabla II,

40 - de un 0,25% en peso en seco con respecto al caolín del agente hidrosoluble de estabilización que es un copolímero acrílico hidrosoluble fosfatado comercializado por la sociedad COATEX.

45 Para hacer esto y dentro de cada clase de densidad conocida representada en la tabla IX, la fase supernatante es recuperada y analizada, y la fase que se sumerge es recogida y es luego sometida a una densidad superior a la precedente, dando para cada clase una fase supernatante analizada y una fase que se sumerge y es a su vez sometida a una densidad superior.

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

TABLA IX

5 10 15 20 25 30	<b>Densidad ds establecida como umbral de separación</b>	<b>caolín en g/l pulverulento para crear la ds</b>	<b>Límites de cada clase de densidad</b>	<b>% en peso en cada clase</b>		
				<b>de PS</b>	<b>de ABS</b>	<b>de PP-talco</b>
	1,020	33,08	[1,000 a 1,020[	1,25%	0,60%	6,40%
	1,042	70,09	[1,020 a 1,042[	22,30%	0,00%	16,50%
	1,050	83,87	[1,042 a 1,050[	35,55%	1,60%	17,15%
	1,053	89,08	[1,050 a 1,053[	10,08%	3,25%	8,05%
	1,055	92,56	[1,053 a 1,055[	8,25%	5,65%	3,10%
	1,058	97,80	[1,055 a 1,058[	3,95%	6,35%	5,25%
	1,060	101,3	[1,058 a 1,060[	9,05%	14,40%	7,60%
	1,065	110,10	[1,060 a 1,065[	5,62%	17,10%	10,35%
	1,070	118,95	[1,065 a 1,070[	2,75%	25,80%	9,30%
	1,080	136,94	[1,070 a 1,080[	1,20%	24,25%	15,90%
	1,090	154,97	[1,080 a 1,090[	0,00%	1,00%	0,40%
	1,100	173,33	[1,090 a 1,100[	0,00%	0,00%	0,00%
	<b>TOTAL</b>			<b>100,00%</b>	<b>100,00%</b>	<b>100,00%</b>

Las cantidades de caolín que se emplean en cada clase de densidad vienen determinadas por la medida de la densidad y pueden variar según la pureza del caolín que se utilice.

Como muestra la tabla IX,

- el PS está mayoritariamente presente dentro del intervalo de densidad [1,020-1,055], constituyendo un primer grupo relativo al PS cristal, pero dentro del intervalo [1,055-1,070] se manifiesta un segundo grupo que es relativo al PS choque, sin omitir que ciertos PS presentes están probablemente ignifugados. Estas diversas clases de densidad están estadísticamente justificadas por la presencia de varias familias de PS dentro de este polímero usado a valorizar.

- El ABS está igualmente distribuido en varias clases de densidad, pero su presencia es mayoritaria dentro del intervalo de densidad [1,058-1,080]. En el caso del ABS, aparece asimismo una amplia distribución de las densidades en razón de la presencia de varios tipos de ABS cuyas composiciones pueden variar en virtud de las cantidades relativas de sus monómeros e igualmente en virtud de la presencia de agentes de ignifugación.

- El PP-talco está también distribuido en varias clases en virtud de las importantes variaciones de densidad debidas a la presencia de la carga de talco, que puede variar de un 5% en peso a un 20% en peso.

Para realizar la separación efectiva del PS, del ABS y del PP-talco que están presentes dentro de una misma clase de densidad, la mezcla de los materiales polímeros usados a valorizar extraída de cada clase de densidad de la tabla II es sometida a una nueva separación por densidad creciente o decreciente por medio de un medio denso de separación que se compone:

- De una fase acuosa que tiene una conductividad de 6,9 ms y un pH de 7,26,

- De caolín pulverulento que tiene una dimensión diametral media de 1  $\mu\text{m}$  y cuyo corte granulométrico es de 30  $\mu\text{m}$  y cuyas cantidades ponderales están expresadas en la siguiente tabla X,

- De un 0,25% en peso en seco con respecto al  $\text{CaCO}_3$  del agente hidrosoluble de estabilización que es un copolímero hidrosoluble fosfatado DV 167 comercializado por la sociedad COATEX.

## ES 2 340 284 T3

A título de ejemplo, solamente dos clases de separación por densidad, salidas de la tabla II, se seleccionan y se tratan según la invención, para ilustrar la capacidad del procedimiento de separación selectiva para el establecimiento de suspensiones separativas estables e invariantes en cuanto a la densidad, cuando se crea el nivel de densidad "ds" elegido como umbral de separación de los diversos materiales polímeros usados a separar, pudiendo el nivel de precisión de la densidad llegar a ser en valor absoluto de  $|0,001|$ , es decir pudiendo alcanzar en torno al valor "ds" elegido una precisión con respecto a este valor "ds" de  $\pm 0,0005$ .

Se recuerda sin embargo que polímeros usados de distinta naturaleza química pero de densidad exactamente idéntica no son separables mediante el procedimiento de la invención y requieren otros medios de separación basados en otros criterios.

Las dos clases de densidad salidas de la tabla II y tratadas según el procedimiento de la invención son las siguientes:

[1,042 a 1,050] y

[1,065 a 1,070]

Para hacer esto y dentro de cada clase de densidad conocida representada en la tabla X, la fase supernatante es recuperada y analizada, y la fase que se sumerge es recogida y es luego sometida a una densidad superior a la precedente, dando para cada clase una fase supernatante analizada y una fase que se sumerge y es a su vez sometida a una densidad superior.

Esta separación muy selectiva ha dado, para cada clase, los resultados que se consignan clase por clase en la siguiente Tabla X:

TABLA X

Densidad ds establecida como umbral de separación	Caolín en g/l pulverulento para crear la ds	Límites de cada clase de densidad	% en peso en cada clase		
			de PS	de ABS	de PP-talco
1,043	72,16	[1,042 a 1,043[	0	0	0,608
1,044	73,89	[1,043 a 1,044[	0	0	0,610
1,045	75,62	[1,044 a 1,045[	0	0	0,754
1,046	77,35	[1,045 a 1,046[	0	0	1,027
1,047	79,08	[1,046 a 1,047[	0	0	0,307
1,048	80,81	[1,047 a 1,048[	0	0	0,920
1,049	82,55	[1,048 a 1,049[	7,12	0	3,049
1,050	84,29	[1,049 a 1,050[	15,105	0	9,125
1,066	112,42	[1,065 a 1,066[	1,052	0,113	6,125
1,067	114,20	[1,066 a 1,067[	0,920	0,320	1,950
1,068	115,98	[1,067 a 1,068[	1,248	0,827	1,058
1,069	117,76	[1,068 a 1,069[	1,065	5,686	0,745
1,070	119,55	[1,069 a 1,070[	1,315	10,254	0,522
- Como pone de manifiesto la Tabla X, el procedimiento según la invención asegura un excelente dominio en la separación selectiva por densidad de los materiales polímeros presentes, llegando la sensibilidad de la densidad de separación a ser de $\pm 0,0005$ con respecto al umbral de densidad elegido "ds".					

Sin embargo, en la mezcla industrial inicial tratada en este ejemplo están presentes materiales polímeros de igual densidad pero de distinta composición, de forma tal que deben emplearse otros medios de separación para separar dentro de cada fracción de polímeros de densidad idéntica cada tipo de polímero presente.

5

### Referencias citadas en la descripción

*Esta lista de referencias que cita el solicitante se aporta solamente en calidad de información para el lector y no forma parte del documento de patente europea. A pesar de que se ha procedido con gran esmero al compilar las referencias, no puede excluirse la posibilidad de que se hayan producido errores u omisiones, y la OEP se exime de toda responsabilidad a este respecto.*

### Documentos de patente citados en la descripción

- |    |                        |                        |
|----|------------------------|------------------------|
| 15 | • EP 0918606 B [0005]  | • US 6460788 B1 [0022] |
|    | • DE 19964175 [0018]   | • US 6335376 B1 [0024] |
| 20 | • US 3857489 A [0020]  | • WO 9803318 A [0027]  |
|    | • EP 0918606 B1 [0021] | • DE 335570C1 A [0029] |

25

30

35

40

45

50

55

60

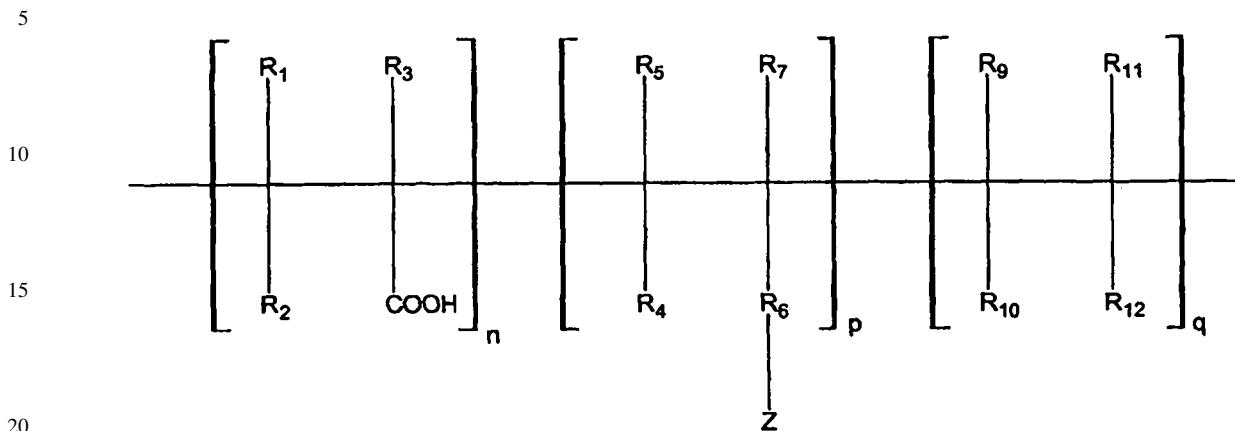
65

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de separación selectiva por densidad estable a un nivel de precisión de  $\pm 0,0005$  con respecto a un nivel de densidad “ds” elegido como umbral de separación de densidad al menos igual a 1, de cada uno de los constituyentes de una mezcla de materiales orgánicos de síntesis, en particular usados y a valorizar por reciclaje, que se presentan en una forma fragmentada, consistente en efectuar su separación por diferencia de densidad, en una suspensión acuosa de partículas pulverulentas dispersadas en cantidad adecuada para crear el nivel densidad “ds” elegido como umbral de separación de al menos uno de los constituyentes de la mezcla de los materiales orgánicos de síntesis fragmentados a separar selectivamente, estando la suspensión de separación selectiva que se emplea formada:
- a) por partículas sólidas pulverulentas dimensionalmente seleccionadas de corte granulométrico de a lo sumo  $30 \mu\text{m}$ , estando estas partículas sólidas pulverulentas seleccionadas dispersadas en la fase acuosa en cantidad suficiente para crear el umbral de densidad “ds” elegido,
- b) por un agente hidrosoluble de estabilización de las características reológicas y de invariancia de la densidad “ds” al nivel de precisión de  $\pm 0,0005$  con respecto a dicha densidad “ds”, de dicha suspensión de partículas sólidas pulverulentas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que las partículas sólidas pulverulentas tienen preferencialmente un corte granulométrico de a lo sumo  $20 \mu\text{m}$ , y muy preferencialmente de a lo sumo  $5 \mu\text{m}$ , estando estas partículas sólidas pulverulentas seleccionadas dispersadas en la fase acuosa en cantidad suficiente para crear el umbral de densidad “ds” elegido.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** por el hecho de que las partículas pulverulentas son de origen natural y son elegidas de entre los miembros del grupo de los materiales minerales pulverulentos que está constituido por las arcillas pertenecientes a las familias formadas por el grupo de las caolinitas que comprende la caolinita, la dickita, la halloysita, las caolinitas desordenadas y las serpentinas, por el grupo de las micas, y en particular la moscovita, la biotita y la paragonita, la pirofilita y el talco, las illitas y la glauconita, por el grupo de las montmorillonitas, y en particular la beidellita, la stevensita, la saponita y la hectorita; por el grupo de las cloritas; por el grupo de las vermiculitas; por el grupo de las arcillas interestratificadas cuya estructura unitaria es una combinación de los grupos precedentes; por el grupo de las arcillas fibrosas, y en particular la atapulgita (paligorsquita) y la sepiolita; y por el grupo formado por el carbonato cálcico (la calcita), el carbonato magnésico, la dolomita (carbonato doble de calcio y magnesio), el sulfato cálcico dihidratado (yeso), el sulfato de bario, el talco, la alúmina, la sílice, el dióxido de titanio y la circona, ya sea en solitario o bien en mezcla.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** por el hecho de que las partículas pulverulentas son de origen sintético y son elegidas de entre los miembros del grupo que está constituido por los polvos de vidrio, el carbonato cálcico precipitado y los polvos metálicos, ya sea en solitario o bien en mezcla.
5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** por el hecho de que las partículas pulverulentas tienen un diámetro medio de a lo sumo  $5 \mu\text{m}$  y preferencialmente comprendido entre  $1 \mu\text{m}$  y  $0,005 \mu\text{m}$ .
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** por el hecho de que el agente hidrosoluble de estabilización de las características reológicas y de invariancia de la densidad aparente “ds” de la suspensión de partículas sólidas pulverulentas es elegido de entre los miembros del grupo que está constituido por los fosfatos y polifosfatos, los ésteres alquilfosfato, alquilfosfonato, alquilsulfato y alquilsulfonato, la lignina, los lignosulfonatos en forma de sales de calcio, de sodio, de hierro, de cromo y de hierro y cromo, los copolímeros de anhídrido maleico y ácido estrenosulfónico, los copolímeros de metilacrilamida y ácido (metil)acrílico sustituidos, neutralizados y esterificados o no, los copolímeros de ácido metilacrilamidoalquilsulfónico y (metil)acrilamida, y los polímeros hidrosolubles de ácido acrílico empleados en forma ácida, o bien eventualmente neutralizados en su totalidad o en parte por agentes alcalinos y/o alcalinotérreos, por aminas salificadas por iones monovalentes y/o polivalentes y/o esterificadas, o por los copolímeros acrílicos hidrosolubles que disponen de funciones fosfatadas, fosfonadas, sulfatadas o sulfonadas.

# ES 2 340 284 T3

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** por el hecho de que el agente hidrosoluble de estabilización es preferencialmente elegido de entre los copolímeros acrílicos hidrosolubles que responden a la fórmula general:



en la cual:

- 25 • Z es un motivo tipo fosfato, fosfonato, sulfato o sulfonato, que tiene al menos una función ácida libre,
- n toma un valor comprendido entre 0 y 95,
- 30 • p toma un valor comprendido entre 95 y 5,
- q toma un valor comprendido entre 0 y 95,
- siendo la acumulación de  $n+p+q$  igual a 100,
- 35 •  $R_1$  y  $R_2$  son simultáneamente hidrógeno, o bien también, mientras que uno es hidrógeno, el otro es una función carboxílica esterificada o no esterificada por un alcohol de  $C_1$  a  $C_{12}$ ,
- $R_3$  es hidrógeno o un radical alquilo de  $C_1$  a  $C_{12}$ ,
- 40 •  $R_4$  y  $R_5$  son, simultáneamente o no, hidrógeno o un radical alquilo de  $C_1$  a  $C_{12}$ , un arilo sustituido o no, o una función carboxílica esterificada o no por un alcohol de  $C_1$  a  $C_{12}$ ,
- $R_6$  es un radical que establece el vínculo entre el motivo y la cadena polimérica, siendo este radical  $R_6$  un alquileno de fórmula  $(-\text{CH}_2-)_r$  en la cual r puede tomar los valores del intervalo 1 a 12, un óxido o polioxido de alquileno de fórmula  $(-\text{R}_8\text{O}-)_s$  en la cual  $\text{R}_8$  es un alquileno de  $C_1$  a  $C_4$  y s puede tomar los valores de 1 a 30, o bien también una combinación de las dos fórmulas  $(-\text{CH}_2-)_r$  y  $(-\text{R}_8\text{O}-)_s$ ,
- 45 •  $R_7$  es hidrógeno o un radical alquilo de  $C_1$  a  $C_{12}$ ,
- $R_9$  y  $R_{10}$  son simultáneamente hidrógeno, o bien también, mientras que uno es hidrógeno, el otro es un grupo carboxílico, un éster de  $C_1$  a  $C_{12}$ , un alquilo de  $C_1$  a  $C_{12}$ , un arilo de  $C_5$  o  $C_6$  o un alquilarilo,
- 50 •  $R_{11}$  es hidrógeno, un grupo carboxílico, un alquilo de  $C_1$  a  $C_3$  o un halógeno,
- 55 •  $R_{12}$  es un éster de  $C_1$  a  $C_{12}$ , una amida sustituida o no, un alquilo de  $C_1$  a  $C_{12}$ , un arilo de  $C_5$  o  $C_6$ , un alquilarilo, un halógeno, un grupo carboxílico o bien también un grupo alquilo o arilo, fosfatado, fosfonado, sulfatado o sulfonado.

60 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** por el hecho de que en el motivo Z las funciones ácidas no libres están ocupadas por un catión, un grupo amonio, una amina, un alquilo de  $C_1$  a  $C_3$ , un arilo de  $C_3$  o  $C_6$  sustituido o no, un alquilarilo, un éster de  $C_1$  a  $C_{12}$  y preferiblemente de  $C_1$  a  $C_3$ , o una amida sustituida.

65 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** por el hecho de que dentro de la acumulación  $n + p + q$ ,  $n = 0$  cuando  $q > 0$ , y  $q = 0$  cuando  $n > 0$ .

10. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** por el hecho de que, en los motivos  $R_1$  y  $R_2$ , el alcohol que esterifica la función carboxílica es preferiblemente de  $C_1$  a  $C_4$ .

# ES 2 340 284 T3

11. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** por el hecho de que, en el motivo R<sub>3</sub>, el radical alquilo es preferiblemente de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.
- 5    12. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** por el hecho de que, en los motivos R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, el radical alquilo es preferiblemente de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.
- 10    13. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** por el hecho de que, en los motivos R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, el alcohol que esterifica la función carboxílica es preferencialmente de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.
- 15    14. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** por el hecho de que, en el motivo R<sub>7</sub>, el radical alquilo es preferencialmente de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.
- 15    15. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** por el hecho de que, en los motivos R<sub>5</sub> y R<sub>10</sub> el éster es preferencialmente de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>.
- 20    16. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** por el hecho de que, en los motivos R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> el alquilo es preferencialmente de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>.
- 20    17. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** por el hecho de que, en el motivo R<sub>12</sub>, el éster es preferencialmente de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>.
- 25    18. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** por el hecho de que, en el motivo R<sub>12</sub>, el alquilo es preferiblemente de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>.
- 25    19. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** por el hecho de que la masa molecular de los copolímeros acrílicos hidrosolubles que forman el agente de estabilización está comprendida entre 5000 y 100000.
- 30    20. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** por el hecho de que los copolímeros acrílicos hidrosolubles que forman el agente de estabilización son al menos parcialmente neutralizados por medio de un agente de neutralización elegido de entre los miembros del grupo que está constituido por los hidróxidos de sodio, de potasio, de amonio, de calcio y de magnesio y las aminas primarias, secundarias o terciarias, alifáticas y/o cíclicas, y en particular las mono-, di- y trietanolaminas, las mono- y dietilaminas, la ciclohexilamina, la metilciclohexilamina ...
- 35    21. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 20, **caracterizado** por el hecho de que la cantidad ponderal del agente hidrosoluble de estabilización, expresada en % en peso en seco de dicho agente con respecto a la cantidad ponderal de partículas pulverulentas puestas en suspensión, está comprendida entre el 0,02% y el 5%, y preferencialmente entre el 0,1% y el 2%.
- 40    22. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 21, **caracterizado** por el hecho de que la fase acuosa tiene una conductividad de a lo sumo 50 ms y preferencialmente comprendida entre 0,2 ms y 40 ms.
- 45    23. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 22, **caracterizado** por el hecho de que es llevado a cabo en al menos un separador hidráulico.
- 50    24. Procedimiento según la reivindicación 23, **caracterizado** por el hecho de que, cuando dicho procedimiento es llevado a cabo en un solo separador hidráulico, la densidad “ds” elegida evoluciona:
- en el sentido creciente, mediante adición controlada de las partículas pulverulentas definidas y del agente hidrosoluble de estabilización a la suspensión presente en dicho separador hidráulico, hasta alcanzar la nueva densidad “ds” umbral elegida,
  - en el sentido decreciente mediante adición de agua hasta alcanzar la nueva densidad “ds” umbral elegida.
- 55    25. Procedimiento según la reivindicación 24, **caracterizado** por el hecho de que la evolución de la densidad de la suspensión estable separativa, en un sentido creciente o decreciente, se efectúa bajo una agitación mecánica del medio acuoso denso en curso de corrección y/o bajo recirculación del medio denso mediante toma en el fondo del separador hidráulico y reinyección en la parte alta de dicho separador.
- 60    26. Procedimiento según la reivindicación 23, **caracterizado** por el hecho de que en el caso en el que dicho procedimiento es llevado a cabo en varios separadores hidráulicos, los diversos separadores se sitúan unos a continuación de los otros, según un sistema en cascada que funciona con suspensiones estables que tienen cada una un umbral de densidad “ds” preciso, en un orden creciente o decreciente de las densidades.
- 65    27. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 26, **caracterizado** por el hecho de que la densidad umbral “ds” de la suspensión acuosa de separación fina es controlada en continuo por apropiados medios de medición y es sometida a corrección al percibirse una desviación.

## ES 2 340 284 T3

28. Procedimiento según la reivindicación 27, **caracterizado** por el hecho de que cada separador hidráulico es gobernado en cuanto a la densidad del medio denso que contiene por medio de dos válvulas de solenoide que se abren cada una en dos circuitos conectados a dos depósitos, conteniendo uno de los depósitos una suspensión “madre” concentrada de partículas pulverulentas, estabilizada con agente hidrosoluble de estabilización, permitiendo introducir
- 5       una cantidad determinada de la suspensión madre que corrige hacia arriba toda desviación hacia una disminución de la densidad del medio denso de separación fina, y conteniendo el otro depósito agua, permitiendo introducir una cantidad determinada de agua que corrige hacia abajo toda desviación hacia un aumento de la densidad del medio denso de separación fina.
- 10      29. Procedimiento según la reivindicación 28, **caracterizado** por el hecho de que dentro de cada separador hidráulico la medición de la densidad del medio denso se hace en continuo mediante aparatos de medida adaptados que provocan la apertura de una u otra de las válvulas de solenoide y después el cierre al ser alcanzado el nivel de densidad umbral “ds”.
- 15      30. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 29, **caracterizado** por el hecho de que cada suspensión dentro de cada separador hidráulico es sometida a una recirculación mediante toma de dicha suspensión en el fondo de dicho separador y reinyección en la parte superior.
- 20      31. Utilización del procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 30 en la separación selectiva de los materiales polímeros en mezcla, en particular usados, procedentes de la destrucción de automóviles y/o de bienes de consumo duraderos que han llegado al fin de vida.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

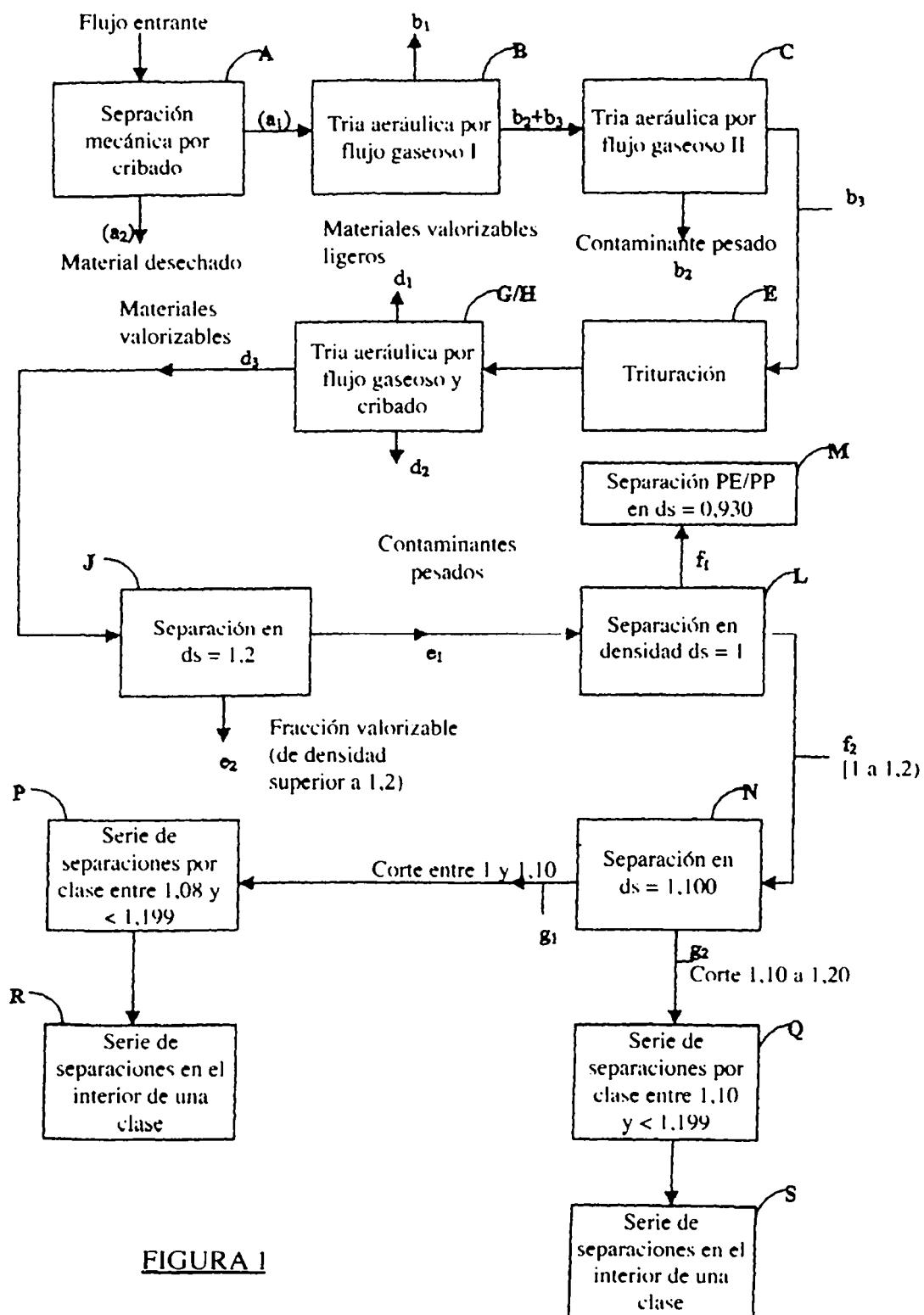


FIGURA 1

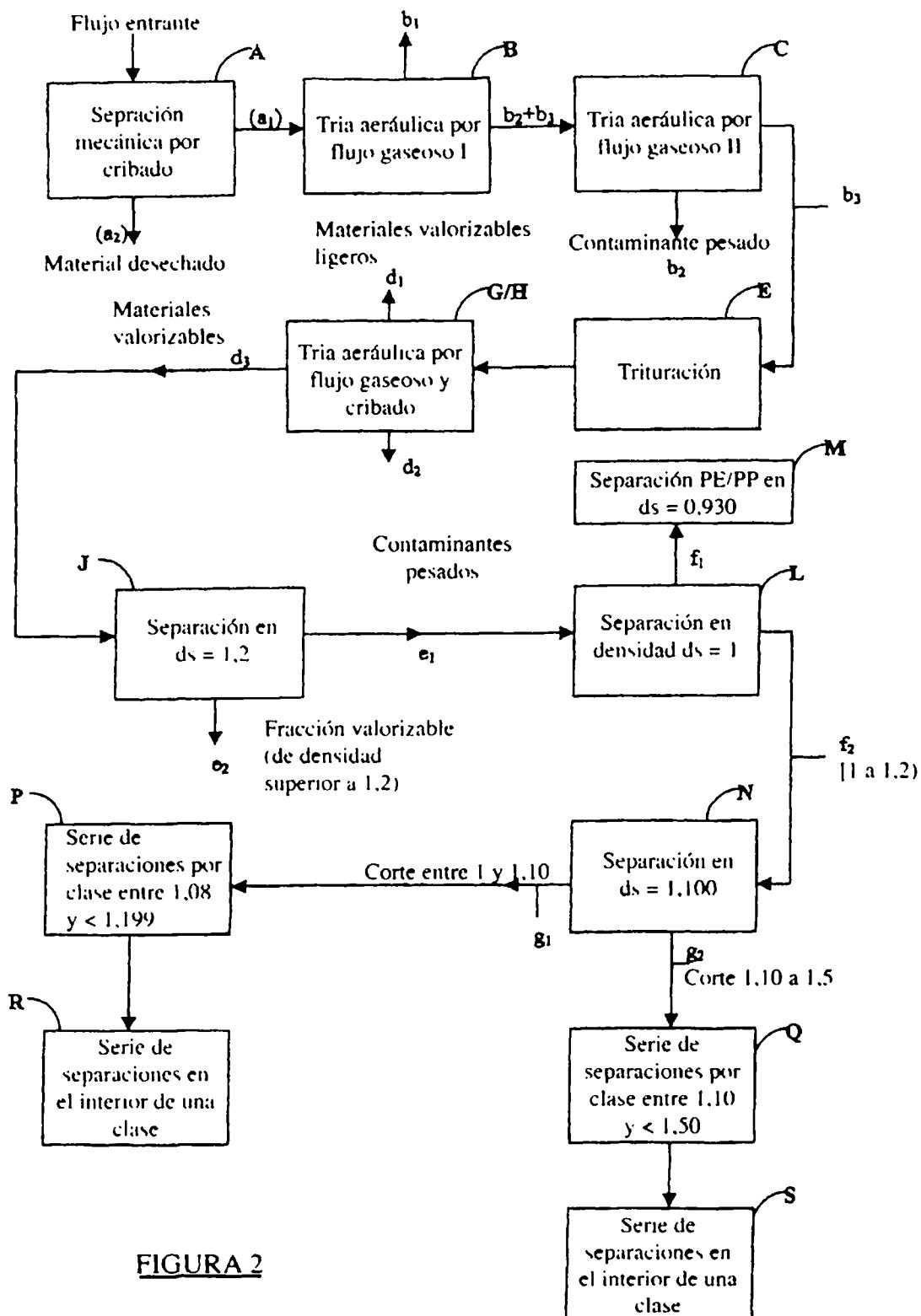


FIGURA 2