

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 974 932**

51 Int. Cl.:

C08J 11/08 (2006.01)

B29B 17/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2014** **PCT/EP2014/062559**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2015** **WO15000681**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2014** **E 14729936 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2024** **EP 3016998**

54 Título: **Procedimiento para el enriquecimiento de al menos un polímero a partir de un residuo que contiene polímeros y reciclado de polímero**

30 Prioridad:

01.07.2013 DE 102013212813

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

02.07.2024

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (100.0%)
Hansastr. 27c
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**MÄURER, ANDREAS;
SCHLUMMER, MARTIN y
SIEBERT, TANJA**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 974 932 T3

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 para el enriquecimiento de al menos un polímero a partir de un residuo que contiene polímeros y reciclado de polímero

5

El objeto de la invención es un procedimiento de reciclaje de plástico a base de disolventes con el que se pueden recuperar polímeros de residuos plásticos que contienen polímeros. El procedimiento se basa en el uso de un disolvente dopado con un estabilizador térmico, con el que se extraen polímeros en forma de una extracción sólido-líquido del residuo plástico a temperaturas superiores a 70 °C. Mediante el procedimiento presentado se pueden proporcionar reciclados de polímeros que presentan propiedades mecánicas mejoradas en comparación con los polímeros reciclados convencionales. Además, se propone el uso de al menos un estabilizador térmico en al menos un disolvente orgánico para el aislamiento a base de disolvente de al menos un polímero a partir de un residuo que contiene polímeros.

10

15 LLDPE, LDPE, HDPE, PP, ABS, PS, EPS, PA, PC, PC/ABS y PET pertenecen a los tipos de polímeros muy extendidos. Estos se utilizan en una amplia variedad de productos y, por lo tanto, forman parte de muchos residuos «postconsumo». Así, entre otros, en el aprovechamiento y tratamiento de los residuos de aparatos eléctricos, coches usados, residuos de embalajes y fracciones de plástico producen una alta proporción de estos polímeros.

20 La separación de polímeros de fracciones de residuos a menudo se realiza a través de tecnologías basadas en la densidad, sin embargo, el rango de densidad de los polímeros individuales es muy amplio debido a una variedad de aditivos utilizados y, por lo tanto, solo es lo suficientemente específico con un buen conocimiento de las cualidades de entrada.

25 Además, el tratamiento de residuos basado en la densidad de los residuos con láminas es comparativamente difícil. Alternativamente, se utilizan procedimientos de clasificación espectroscópicos, pero por lo general fallan en el caso de residuos ricos en láminas, ya que la clasificación automática se realiza por lo general a través de barras de aire comprimido, cuya fiabilidad disminuye con el tamaño de partículas y peso de partículas pequeños y también con el aumento de la superficie.

30

Por lo tanto, las tecnologías de reciclaje de plásticos a base de disolventes ya se han desarrollado en el siglo pasado. El documento US 5,278,282 A describe muy extensamente, entre otras cosas, el reciclaje de polímeros a partir de mezclas de polímeros con la ayuda de distintos disolventes. El documento US 6,329,436 B1 describe un antepasado similar para residuos plásticos complejos con otros disolventes.

35

La ventaja de los procedimientos basados en disolventes radica en la solución selectiva de uno o varios polímeros a partir de una mezcla de residuos compleja y en la posibilidad de separar esta solución en gran medida de componentes insolubles con medios mecánicos. A continuación, los reciclados de polímero resultantes son más puros en comparación con los productos de las técnicas espectroscópicas y basadas en la densidad mencionadas anteriormente.

40

Desafortunadamente, solo en raras ocasiones se pueden lograr calidades de reciclaje similares a las de los productos nuevos, ya que las tecnologías basadas en disolventes exponen los residuos plásticos a una carga significativa de temperatura y tiempo. Este es en particular el caso de las poliolefinas (LLDPE, LDPE, HDPE, PP), que se pueden disolver predominantemente por encima de 100 °C. Pero también para PS, PC, PA y PET se describen en parte temperaturas de solución muy altas de hasta más de 220 °C (US 5,278,282 A). Esto conduce a reacciones termooxidativas en los residuos plásticos, como resultado de lo cual, por ejemplo, el polipropileno, PC, PET y PA se degradan parcialmente y presentan propiedades mecánicas modificadas por la pérdida de masa molar, como viscosidades de fusión más bajas (valores MFR elevados).

50

Para el polietileno se describe que una exposición térmica más prolongada conduce a una elevada formación de gel, es decir, zonas parciales de la matriz de PE configuran una reticulación transversal como resultado del daño primario termooxidativo. Las zonas de gel resultantes presentan otras propiedades de disolución y fusión, que se reflejan en el deterioro de las propiedades mecánicas y los defectos ópticos en el reciclado.

55

Para suprimir el daño termooxidativo durante la extrusión, se han desarrollado estabilizadores térmicos que se utilizan tanto en la producción de material nuevo como en el reciclaje mediante reextrusión. Así, el documento WO 94/07950 A describe la elevada calidad de reciclado en la aplicación de estabilizadores térmicos en la reextrusión de residuos plásticos que contienen poliolefinas. A modo de ejemplo, se pueden mencionar aquí dos productos de marca muy utilizados:

60

- Irganox 1010: un antioxidante fenólico estéricamente impedido que impide la degradación termooxidativa de

polímeros, cera y aceites; y

- Irgafos 168: un estabilizador de proceso secundario a base de fosfito hidrolíticamente estable.

El documento EP 1 057 854 A2 da a conocer un procedimiento de reciclaje que permite el reciclaje de una resina de estireno regenerada de alta calidad.

El documento JP 2007 284531 A da a conocer un procedimiento para la eliminación de material insoluble de una solución de policloruro de vinilo.

10 El documento WO 91/03515 A1 da a conocer un procedimiento para la separación de polímeros de una mezcla sólida mezclada físicamente que contiene una pluralidad de polímeros.

Partiendo de esto, el objetivo de la presente invención era proporcionar un procedimiento para el aislamiento de polímeros a partir un residuo que contiene polímeros, que provoca un daño termooxidativo menor de los polímeros en comparación con los procedimientos conocidos.

El objetivo se logra mediante el procedimiento para el aislamiento de al menos un polímero a partir de un residuo que contiene polímeros según la reivindicación 1. Las reivindicaciones dependientes muestran formas de realización ventajosas.

20 Según la invención, se proporciona un procedimiento para el aislamiento de al menos un polímero a partir de un residuo que contiene polímeros, que comprende las siguientes etapas:

- 25 a) mezcla de un residuo que contiene polímeros con un disolvente orgánico que contiene al menos un estabilizador térmico para polímeros, donde al menos un polímero se disuelve en el disolvente orgánico y queda una parte insoluble del residuo, donde el al menos un polímero se disuelve a una temperatura de 70 °C a 200 °C;
- b) aislamiento al menos parcial de la solución que contiene al menos un polímero y al menos un estabilizador térmico de la parte insoluble del residuo;
- 30 c) separación al menos parcial del disolvente orgánico del al menos un polímero precipitado,

donde el estabilizador térmico está seleccionado del grupo que consiste en fenoles estéricamente impedidos y fosfitos y fosfonitos orgánicos.

Se ha encontrado que, mediante el uso de un disolvente orgánico con un estabilizador térmico como agente de extracción, se puede reducir significativamente el daño termooxidativo de los polímeros en su extracción a partir de un desecho que contiene polímeros. Por un lado, se puede limitar así la reducción de la masa molar media de los polímeros extraídos. Por otro lado, de este modo se puede reducir la formación de reticulaciones transversales de las moléculas de polímero, es decir, la formación de gel. Ambos efectos tienen un efecto positivo en las propiedades mecánicas de los polímeros aislados. Por lo tanto, la influencia negativa conocida en el estado de la técnica del procedimiento de aislamiento en las propiedades mecánicas de las poliolefinas aisladas es lo más pequeña posible.

El tiempo de disolución en la etapa a) se puede variar y/o adaptarse al tamaño de partícula del residuo plástico tratado.

45 Según la invención, el al menos un polímero se disuelve en el procedimiento según la invención a una temperatura de 70 °C a 200 °C.

El disolvente orgánico puede contener o componerse de uno o varios hidrocarburos, preferiblemente hidrocarburos con un punto de ebullición de 60 a 250 °C, de forma especialmente preferida de 100 a 220 °C y de forma muy especialmente preferida de 130 a 200 °C.

50 Preferiblemente, el residuo que contiene polímeros que se utiliza en el procedimiento contiene o consiste en al menos un polímero seleccionado del grupo que se compone de LLDPE, LDPE, HDPE, PP, PET, PA, PC y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el residuo que contiene polímeros contiene al menos una lámina o se compone de ella.

55 El estabilizador térmico está seleccionado según la invención del grupo que se compone de fenoles estéricamente impedidos y fosfitos y fosfonitos orgánicos, preferiblemente antioxidantes fenólicos estéricamente impedidos y estabilizadores de proceso secundarios a base de fosfito y sus mezclas. En particular, el estabilizador térmico no contiene óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/o carbonatos metálicos.

60 En la etapa b) del procedimiento según la invención, la solución se puede aislar del residuo insoluble a través de al menos un procedimiento mecánico, preferiblemente un cribado y/o filtración.

Preferentemente, después del aislamiento de la solución en la etapa b), se produce una precipitación de la al menos una poliolefina de la solución. A este respecto, el estabilizador térmico se incluye en gran parte, es decir, al menos el 30% en peso, preferiblemente al menos el 50% en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de estabilizador térmico.

5 En una forma de realización preferida, la precipitación del al menos un polímero de la solución se realiza bajando la temperatura de la solución, preferiblemente bajando la temperatura de la solución a $\leq 80^\circ\text{C}$. En este caso, el polímero precipitado puede presentar un contenido de sólidos del 10% en peso al 40% en peso, preferiblemente del 20% en peso al 30% en peso. Opcionalmente, la precipitación del al menos un polímero puede producirse mediante la adición
10 de un no disolvente miscible a temperatura de disolución, por ejemplo, alcoholes alifáticos.

En la etapa c), el al menos un polímero precipitado se puede separar mecánicamente de la solución, preferiblemente se puede filtrar y/o exprimir. Se prefiere especialmente una separación a una temperatura de 50 a 150°C y/o mediante la aplicación de un vacío. El vacío puede presentar una presión de ≤ 100 mbar.

15 Preferiblemente, la etapa c) se lleva a cabo en una amasadora al vacío, una extrusora de desgasificación y/o en forma de un secado de polvo.

En otra forma de realización preferida del procedimiento según la invención, después de la etapa c), el disolvente se
20 utiliza de nuevo en la etapa a). En el procedimiento según la invención, el disolvente se conduce preferiblemente en un circuito, es decir, se recicla permanentemente.

Opcionalmente, se puede añadir al menos un estabilizador térmico adicional en al menos una de las etapas del procedimiento según la invención.

25 En otra forma de realización preferida del procedimiento según la invención, el residuo que contiene polímeros contiene varios polímeros distintos. Preferiblemente, los distintos polímeros se disuelven mediante etapas de solución sucesivas con una temperatura de solución creciente y, a continuación, se separan de los polímeros insolubles y las partes insolubles de los residuos a la temperatura de solución respectiva. Opcionalmente, las distintas fracciones de polímero
30 se extraen sucesivamente de forma selectiva con la misma mezcla de estabilizador térmico y disolvente a medida que aumentan las temperaturas de la solución.

En particular, en el procedimiento según la invención no se realiza ni un procedimiento de separación basado en la densidad, ni una separación a través de barras de aire comprimido, ni una separación a través de dispersión de los
35 residuos que contienen polímero en agua.

Además, se proporciona un polímero que se puede producir o aislar con el procedimiento según la invención.

El polímero puede contener al menos un estabilizador térmico, preferiblemente en una concentración del 0,01 al 2%
40 en peso, de forma especialmente preferida del 0,05 al 0,5% en peso.

Se propone el uso de al menos un estabilizador térmico en al menos un disolvente orgánico para el aislamiento a base de disolvente de al menos un polímero a partir de un residuo que contiene polímeros.

45 Sobre la base de la siguiente figura y el siguiente ejemplo, el objeto según la invención se debe explicar con más detalle, sin querer limitarlo a las formas de diseño específicas que se muestran aquí.

Ejemplo

50 10 g de granulado de nuevo producto de polipropileno (PP) (Moplen HP420M) se disolvieron en la mezcla A durante 30 minutos a 150°C en un vaso de precipitados en 90 g de una mezcla de hidrocarburos parafínicos (CreaSolv® PO), a la que se añadieron respectivamente un 0,05% de los estabilizador térmicos Irganox 1010 e Irgafos 168. En una preparación paralela B, se utilizó respectivamente un 0,25% de los dos estabilizador térmicos, y en la preparación paralela C respectivamente un 0,5%. En la preparación paralela D no se utilizaron estabilizador térmicos.

55 A continuación, las soluciones se enfriaron a menos de 80°C con agitación, produciendo una dispersión de partículas de PP precipitadas. Las partículas de PP se filtran y luego se secan durante 10 horas a 80°C en una estufa de secado al vacío a 100 mbar.

60 Según DIN EN ISO 1133, se determinó la tasa de flujo másico de masa fundida (MFR) del granulado de partida y de los productos secos de las preparaciones A-D (véase la figura 1).

Los valores de MFR enumerados en la figura 1 demuestran la ventaja de la adición de estabilizador térmicos, que evitan una degradación termooxidativa del PP y, por lo tanto, suprimen el aumento de la MFR relacionado con la degradación visible en la preparación D.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el enriquecimiento de al menos un polímero a partir de un residuo que contiene polímeros, que comprende las siguientes etapas:
 - a) mezcla del residuo que contiene polímeros con un disolvente orgánico que contiene al menos un estabilizador térmico para polímeros, donde al menos un polímero se disuelve en el disolvente orgánico y queda una parte insoluble del residuo, donde el al menos un polímero se disuelve a una temperatura de 70 °C a 200 °C;
 - b) separación al menos parcial de la solución que contiene al menos un polímero y al menos un estabilizador térmico de la parte insoluble del residuo;
 - c) separación al menos parcial del disolvente orgánico del al menos un polímero,
 donde el estabilizador térmico está seleccionado del grupo que consiste en fenoles estéricamente impedidos y fosfitos y fosfonitos orgánicos.
2. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el disolvente orgánico contiene o se compone de uno o varios hidrocarburos, preferiblemente hidrocarburos con un punto de ebullición de 60 a 250 °C, preferiblemente de 100 a 220 °C y de forma especialmente preferida de 130 a 200 °C.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el residuo que contiene polímeros contiene al menos un polímero seleccionado del grupo que se compone de LLDPE, LDPE, HDPE, PP, PET, PA, PC y mezclas de los mismos.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el estabilizador térmico está seleccionado del grupo que consiste en antioxidantes fenólicos estéricamente impedidos y estabilizadores de proceso secundarios a base de fosfito y sus mezclas.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en la etapa b) la solución se aísla del residuo insoluble a través de al menos un procedimiento mecánico, preferiblemente un cribado y/o filtración.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** después del aislamiento de la solución en la etapa b) se produce una precipitación del al menos un polímero de la solución, donde preferiblemente el al menos un estabilizador térmico se precipita esencialmente.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la precipitación del al menos un polímero de la solución se realiza bajando la temperatura de la solución, preferiblemente bajando la temperatura de la solución a ≤ 80 °C, donde en particular el polímero precipitado presenta un contenido de sólidos del 10% al 40%, preferiblemente del 20% al 30%.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en la etapa c) el al menos un polímero precipitado se separa mecánicamente de la solución, preferiblemente se filtra y/o se prensa, de forma especialmente preferida a una temperatura de 50 a 150 °C y/o a través de la aplicación de un vacío, en particular de un vacío con una presión de ≤ 100 mbar.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la etapa c) se lleva a cabo en una amasadora al vacío, una extrusora de desgasificación y/o en forma de un secado de polvo.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** después de la etapa c) el disolvente se utiliza nuevamente en la etapa a) y/o el disolvente se guía preferiblemente en un circuito.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en al menos una de las etapas se añade al menos otro estabilizador térmico.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el residuo que contiene polímeros contiene o se compone de varios polímeros distintos, donde preferiblemente las distintas poliolefinas se disuelven mediante etapas de solución sucesivas con temperatura de solución creciente y a continuación se separan de los polímeros insolubles a la respectiva temperatura de solución y parte insoluble del residuo.

Figura 1

Muestra	MFR según DIN EN ISO 1133 (230°C, 2,16kg)	Observación
Granulado de producto nuevo	8,3 g/10 min	Especificación 8 g/10 min
Preparación A (cada vez 0,05% de ambos TS*)	12,8 g/10 min	
Preparación B (cada vez 0,25% de ambos TS*)	11,06 g/10 min	
Preparación C (cada vez 0,5% de ambos TS*)	9,84 g/10 min	
Preparación D (sin TS)	25,0 g/10 min	

*TS=Estabilizadores térmicos