(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **3 015 310**

(21) Número de solicitud: 202330886

(51) Int. CI.:

A43B 13/04 (2006.01)
B29B 17/04 (2006.01)
B29B 7/90 (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

30.10.2023

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

30.04.2025

(71) Solicitantes:

ACCIONA GENERACIÓN RENOVABLE, S.A. (100.00%)
Avd. Ciudad de la Innovación, nº 5
31621 Sarriguren (Navarra) ES

(72) Inventor/es:

DEL CAMPO ARZOZ, Roberto;
ROS MARTÍN, Marcos;
BASAIL IZCUE, Pedro Miguel;
REYES GARCÍA, Maria Luz;
FAGES SANTANA, Eduardo;
MOMPÓ ROSELLÓ, Òscar y
PADRÓS RAZQUIN, María Asunción

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

(54) Título: **Revalorización de residuo de pala de aerogenerador en la industria del calzado**

(57) Resumen:

Revalorización de residuo de pala de aeroqenerador en la industria del calzado.

La presente invención se refiere al material compuesto obtenido por la incorporación de material micronizado proveniente de residuos de pala de aerogenerador de distinta granulometría como carga sobre sustratos elastoméricos haciendo uso de distintas tecnologías para la incorporación en función del sustrato base utilizado y su mejora de las propiedades físico-mecánicas del material compuesto final, su procedimiento de obtención y su uso como material para suela de calzado.

ES 3 015 310 A1

DESCRIPCIÓN

Revalorización de residuo de pala de aerogenerador en la industria del calzado

La presente invención se refiere al material compuesto obtenido por la incorporación de material micronizado proveniente de residuos de pala de aerogenerador de distinta granulometría como carga sobre sustratos elastoméricos haciendo uso de distintas tecnologías para la incorporación en función del sustrato base utilizado y su mejora de las propiedades físico-mecánicas del material compuesto final, su procedimiento de obtención y su uso como material para suela de calzado.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

El creciente uso de energía renovables y la explotación de numerosos parques (eólicos, fotovoltaicos, etc) pone de manifiesto la necesidad de afrontar cómo tratar los materiales al final de su vida útil. En concreto, el desmantelamiento o la repotenciación (o repowering en inglés) de los parques eólicos ha puesto en alerta la necesidad de dar una solución a los residuos.

La previsión de la patronal europea WindEurope es que en la UE queden obsoletas unas 25.000 toneladas de palas anuales desde ahora hasta 2025, fecha del primer pico. Alemania y España serán los países con un mayor número de componentes retirados al ser los primeros en instalar esta tecnología, seguidos de Dinamarca. Italia, Francia y Portugal empezarán a hacerlo a finales de la década, por lo que la patronal pronostica que el monto se duplique hasta las 52.000 toneladas en 2030.

Dentro de los materiales utilizados en los parques eólicos, es el material compuesto el que representa el mayor problema para su reciclado, debido a la naturaleza de sus componentes (normalmente resinas termoestables y fibras de vidrio continuas).

Las palas están formadas por diferentes zonas con composiciones de materiales diferentes. El diseño y tipología de las palas varía de unos proveedores a otros, así como debido a las adaptaciones y mejoras realizadas lo largo del tiempo. Una vez descartada la zona de la raíz donde están lo insertos metálicos, principalmente quedaría dividida, en dos tipos de combinaciones de materiales: laminados de fibra de vidrio (spar

caps) y paneles sandwich con un núcleo de espuma de distintos materiales que pueden incluir PVC, PET o madera de balsa (shear Webs and Shell Panels).

Existen diferentes estrategias para para reciclar los materiales presentes en las palas de molinos eólicos [Daniel Martinez-Marquez et al., State-of-the-art review of product stewardship strategies for large composite wind turbine blades, Resources, Conservation & Recycling Advances, Volume 15, (2022) 200109, 444].

Por otro lado, el calzado es el nombre genérico de cualquier prenda de vestir que cubre y resguarda el pie y en ocasiones también la parte de la pierna. El calzado tiene la misión de proteger el pie de las irregularidades del terreno y de las inclemencias del tiempo. Por lo tanto, es una prenda de vital importancia para el día a día de las personas. En la actualidad existen gran variedad de tipos de calzado, y dependiendo de cada uno, se compondrá de unas partes u otras.

La suela de un zapato es una de las partes más importantes del calzado, ya que es la que entra en contacto directo con el suelo y, por lo tanto, juega un papel clave en proporcionar tracción, amortiguación y protección. Es por eso por lo que es la parte más resistente del zapato. Las suelas pueden ser de distintas formas según el zapato, proporcionando características diferentes para cada uno. Diferentes tipos de materiales son utilizados en la fabricación de suelas, cada una con sus propias características y ventajas, donde además del material base se mezclan con material de carga, ya sea de relleno y/o de refuerzo. El proceso de fabricación de cada una de la suela vendrá definido por el propio material base a utilizar:

- si el material base es caucho el método será mediante mezclado intensivo, normalmente en mezclador Banbury y posterior calandrado y vulcanizado en molde para obtener la suela;
- si el material base es TR, TPU y PVC el método será extensivo, y posterior extrusión e inyección en molde para obtener la suela.

Las cargas utilizadas como relleno no tienen otra función que abaratar el polímero en cuestión, no ofrecen mejoras en las propiedades físico-mecánicas de los materiales, aunque pueden afectar a otras propiedades como la procesabilidad, capacidad antimicrobiana, resistencia a la temperatura, comportamiento frente al fuego mejorado, etc. Ejemplos:

- Carbonato de calcio (CaCO3)
- Dióxido de titanio (TiO2)
- Sulfatos (Bario, Calcio)

Las cargas utilizadas como refuerzo, aparte de proporcionar algunas de las propiedades comentadas en el caso de los rellenos, también afectan a las propiedades físico-mecánicas de los materiales.

- Sílice esférica (SiO2): Material de la misma composición que la fibra de vidrio, se diferencia en la geometría. En estas esferas se prioriza el tamaño de partícula, cuanto más pequeña, mayor es el refuerzo que genera sobre el material. (Se puede llegar a aditivar hasta un 30-40%)

- Arcillas (caolines, bentonitas): Silicatos de aluminio de naturalezas varias. (se utiliza sobre todo en sistemas de PVC, cuanto más pequeño el tamaño de partícula, mayor será el refuerzo). Mejoran la resistencia a la abrasión y al desgarro. Su efecto depende de la modificación química a las que sean sometidas.

- Negro de humo: sobre todo en la fabricación de neumáticos. (40-50%).

- Fibras naturales celulósicas: fibras de tipo celulósico como el lino, yute, cáñamo o coco son utilizadas como refuerzo. Deben tratarse para mejorar su adhesión por la matriz plástica. Debido a su geometría fibrilar (longitud mucho mayor que diámetro), mejoran la rigidez de los materiales, aumentando su resistencia a la tracción mientras disminuyen su flexibilidad.

- Fibras naturales proteicas: como la lana y la seda. Sus componentes principales, queratina y fibroína, respectivamente, son cadenas proteicas con una relación longitud-diámetro muy grande. Son menos utilizadas que las fibras celulósicas, pero hay estudios donde el uso de estas materias como refuerzo, generan aumentos en la resistencia a la tracción de hasta un 100% respecto a la del material sin aditivar.

Sin embargo, hasta ahora no existe una afinidad entre las partículas y el material plástico cuando se pretende utilizar fibra de vidrio cortada como relleno en materiales termoplástico por lo que siempre se necesita de una funcionalización de la superficie para generar dicha afinidad y por utilizar la fibra de vidrio como material de relleno directamente.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un material compuesto para suela de zapatillas caracterizado por que comprende:

- un material aditivo en forma de partículas, donde dicho material comprende al menos un 70% en peso de fibra de vidrío con respecto al total del material aditivo y un hasta un 30% en peso de resina epoxi respecto del material aditivo, donde el material aditivo tiene un diámetro promedio de partícula de entre 10 y 40 µm, medido por microscopía electrónica de barrido (SEM);
- una matriz que comprende o consiste en un elastómero;

donde el material aditivo está homogéneamente disperso en toda la matriz de elastómero, y donde la relación en peso del material aditivo respecto del elastómero es de entre 0,5% y 25%.

Las ventajas de este material compuesto es un material con un tamaño acorde a los requerimientos (< 40 µm), sino que ofrece una distribución de tamaño de partícula bastante homogénea, con una gráfica que presenta una forma bastante Gaussiana centrada en un tamaño de 20 µm. Muestra una buena compatibilidad con las partículas de residuo de pala de aerogenerador, mejorando algunas de sus propiedades mecánicas, como su resistencia, y no comprometiendo demasiado su alargamiento.
Otra ventaja que presenta este material respecto es la irregularidad superficial en aspectos diferentes como su geometría y química. Una geometría superficial irregular supone tener una mayor relación superficie-volumen/superficie específica, lo que es un factor que siempre favorece las reacciones superficiales.
Por otro lado, la peculiaridad de este material en cuanto a su química superficial radica en que gran parte de las partículas que componen el residuo presentan componentes poliméricos adheridos a estas, esto mejora la compatibilidad entre las partículas y el polímero, siendo no necesaria la funcionalización superficial del residuo para asegurar una buena compatibilidad entre las fases.
Por otro lado, la presencia de un % variable de resina, hace que el aditivo sea más ligero en comparación con un refuerzo compuesto únicamente por fibra de vidrio cortada.
La resina es menos densa que la fibra, por lo que cuanto mayor sea el porcentaje de resina sobre el total del residuo, más acrecentado se verá este hecho.
Adicionalmente, un elevado % de elastómero sobre el total del material aditivo tiene dos efectos positivos con respecto al comportamiento del refuerzo en comparación al uso de fibras cortadas.
- El primero de ellos es la mejora en cuanto a la compatibilidad del residuo con la matriz

polimérica, sin necesidad de tratar superficialmente la fibra.

- El segundo es la disminución del peso con respecto a la fibra de vidrio cortada tradicional, pues la densidad del polímero es menor que la de las fibras.

En una realización preferida el material aditivo comprende fibra de vidrio entre 70% y 80% en peso.

En otra realización preferida el material aditivo comprende resina epoxi entre un 20% y un 30% en peso.

En otra realización preferida el elastómero es seleccionado de entre poliuretano termoplástico (TPU), caucho termoplástico (TR), caucho vulcanizado, policloruro de vinilo (PVC), etilvinilacetatos (EVAs), policarbonatos, poliolefinas y poliamidas.

En una realización más preferida el caucho vulcanizado es seleccionado de entre caucho butadieno-estireno y caucho vulcanizado nitrilo-butadieno. Se percibe que el material de residuo de pala de aerogenerador micronizado (tamaño < 40 μm) actúa como refuerzo con los dos materiales de caucho de distintas naturalezas (SBR y Nitrilo) y distintos niveles de aditivación (0, 5, 10 y 25 %). En relación con los resultados de caracterización mediante tracción (alargamiento/rotura), el módulo elástico de los materiales aumenta de igual manera que el grado de aditivación. Las otras propiedades elásticas aumentan de igual manera o bien no se ven afectadas negativamente de una forma significativa, por lo que, viendo estos resultados, se cree que el material de caucho podría aceptar una aditivación mayor sin perder propiedades. Los resultados de tensión de flexión máxima obtenidos apoyan la tesis de que el material micronizado actúa como carga reforzante sobre los distintos materiales de caucho.

En otra realización preferida si el elastómero es TR la relación en peso del material aditivo respecto del elastómero es de entre 2,5% y 5%. En este rango las propiedades físico-mecánicas se mantienen, sin embargo, por encima del 5% aunque sigue existiendo compatibilidad con el material aditivo las propiedades disminuyen ligeramente, tantos las resistentes como las dúctiles, es decir, baja su alargamiento y su rigidez.

En otra realización preferida si elastómero es caucho vulcanizado la relación en peso del material aditivo respecto del elastómero es de entre 0,5% y 25%. Más preferiblemente entre 0,5% y 5%.

Otro aspecto de la invención es un procedimiento de obtención de un material compuesto para suela de zapatilla caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

a) separar los impropios del material composite de una pala de turbina eólica y micronizar y moler, preferiblemente mediante un fresado, el material composite separado hasta un tamaño de diámetro promedio de partícula de entre 10 µm y 40 µm, donde el material composite comprende un 70% en peso de fibra de vidrío y hasta un 30% de resina epoxi;
b) mezclar entre 0.5% y 25% en peso del material obtenido en la etapa (a) con un material elastómero seleccionado de entre TPU, TR, Caucho, PVC, EVAs, policarbonatos, poliolefinas y poliamidas, mediante una técnica de mezclado seleccionada de entre extrusión, mezclador industrial y calandrado;
c) conformar mecánicamente el material compuesto a partir de la mezcla obtenida en la etapa (b), donde:
si el elastómero es seleccionado de entre TPU, TR, PVC, EVAs, policarbonatos, poliolefinas y poliamidas, la mezcla obtenida en (b) se extruye y posteriormente se inyecta en un molde;
o bien
si el elastómero es caucho, la mezcla obtenida en (b) se vulcaniza, preferiblemente en prensa de platos calientes a temperatura de entre 100 ºC y 200 ºC, y una presión de entre 6 bar y 10 bar.

En la presente invención se entiende por “separar los impropios del material composite de una pala de turbina eólica” a descartar la zona de la raíz donde están lo insertos metálicos, donde queda dividida en dos tipos de combinaciones de materiales: laminados de fibra de vidrio (spar caps) y paneles sandwich con un núcleo de espuma de distintos materiales que pueden incluir PVC, PET o madera de balsa (shear Webs and Shell Panels) y de entre ambas se selecciona la zona spar caps

En otra realización preferida el material composite proveniente de la pala de aerogenerador de la etapa (a) comprende una fibra de vidrio y/o carbono y una fracción

orgánica de naturaleza polimérica, preferiblemente es una resina seleccionada de entre resina epoxi y resina poliéster. Más preferiblemente es resina epoxi.

En otra realización más preferida del procedimiento la fibra de vidrio y/o carbono es seleccionado de entre vidrio continua, fibra de carbono continua, refuerzos unidireccionales o tejidos compuestos multidireccionales o cualquier combinación de los anteriores.

En otra realización preferida del procedimiento el material elastomérico poliolefinas se selecciona de entre Polietileno (PE), polipropileno (PP), PE de baja densidad, PE de alta densidad, poliestireno (PS), polibuteno.

En otra realización preferida del procedimiento el material elastomérico poliamidas es Nylon.

En otra realización preferida del procedimiento el material elastomérico es seleccionado de entre TPU, TR y Caucho.

En otra realización preferida del procedimiento si el material elastomérico es seleccionado de entre TPU, TR el mezclado de la etapa (b) es seleccionado de entre extrusión y calandrado, preferiblemente extrusión. En una realización más preferida la conformación de la etapa (c) se realiza mediante una inyección del material compuesto obtenido en la etapa (b) a una temperatura de entre 160 ºC y 200 ºC en un molde con la forma y morfología deseada.

En otra realización preferida del procedimiento si el material elastomérico seleccionado es caucho el mezclado de la etapa (b) se realiza mediante mezclador industrial, preferiblemente el mezclador es un mezclador tipo Banbury. En una realización más preferida la conformación de la etapa (c) se realiza mediante un calandrado del material compuesto obtenido en la etapa (b) y posterior termoconformado y vulcanizado, preferiblemente en prensa de platos calientes a temperatura de entre 100 ºC y 200 ºC, y una presión de entre 6 bar y 10 bar en un molde de espesor de entre 3 y 7 mm con la forma y morfología deseada en presencia de azufre en una cantidad de entre 1% y 2,2% en peso respecto al total de mezcla de material compuesto obtenido en (b) si el elastómero es caucho.

Un tercer aspecto de la invención es un calzado que comprende una suela caracterizado porque la suela comprende el material compuesto descrito anteriormente. Preferiblemente donde el calzado es una zapatilla.

Un cuarto aspecto de la presente invención es el uso del material compuesto descrito anteriormente como suela de calzado, preferiblemente donde el calzado es una zapatilla.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1. Resultado de TGA de material de pala de aerogenerador.

Fig. 2. Espectro de Infrarrojo de la resina de la pala de aerogenerador.

Fig. 3. Material obtenido tras el proceso fresado en SEM

Fig. 4. Distribución de tamaño de partícula de la muestra resultante del proceso de fresado

Fig. 5. Caracterizados morfológicamente mediante microscopía óptica del material compuesto que comprende elastómero de TPU y TR.

Fig. 6. Caracterizados morfológicamente mediante microscopía óptica del material compuesto que comprende elastómero de caucho vulcanizado SBR y NBR.

Fig. 7. Resultados de tensión máxima para el material compuesto que comprende elastómero de TPU y TR

Fig. 8. Resultados de tensión máxima para el material compuesto que comprende elastómero de caucho.

Fig. 9. Resultados de ensayos de flexión para el material compuesto que comprende elastómero de TPU y TR

Fig. 10. Resultados de ensayos de flexión para el material compuesto que comprende elastómero de caucho.

Fig. 11. Análisis Termogravimétrico para el material compuesto que comprende elastómero de TPU y TR

EJEMPLOS

A continuación, se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Ejemplo 1. Caracterización del material de pala de aerogenerador

Composición del material de pala de aerogenerador

Los resultados de calcinación de la muestra indican que el contenido de resina es de aproximadamente el 26% de la masa total del compuesto, representando la fibra el 74% restante.

Estos resultados concuerdan con los observados tras someter la muestra a un análisis termogravimétrico (ver Figura 1). La curva de degradación obtenida indica que la descomposición de la matriz polimérica transcurre en dos etapas principales. La primera está compuesta por dos perdidas de peso sucesivas del 4% y del 14%, con temperaturas de degradación máximas de 369 °C y 440 °C, respectivamente. En la segunda etapa, se observa una pérdida de peso del 5,7%, con una temperatura de degradación máxima de 543°C. Este proceso de descomposición es coherente con los perfiles de descomposición publicados en la literatura para las resinas epoxi.

Al finalizar el calentamiento a 950 °C se obtiene un residuo sólido del 76% en peso que se corresponde con el contenido de fibra de vidrio, siendo el contenido en polímero igual al 24% en peso, resultado éste que concuerda con el análisis de calcinación.

Por otro lado, la resina también se sometió a análisis mediante espectroscopía de IR

(ver Figura 2), los resultados confirman que se trata de una resina tipo epoxi, concretamente una resina epoxi de base diglicidil-éter de bisfenol A (DGEBA). Se observan las bandas características del DGEBA: i) a 1505,8 cm^{-1} y a 1457,4 cm^{-1}, señales asociadas a las vibraciones de tensión de los dobles enlaces C=C del anillo aromático, ii) 1293 cm^{-1}, vibraciones de balanceo y torsión de los grupos CH2, iii) 1181 cm^{-1}, vibración de flexión de los enlaces C-H del anillo aromático, iv) 1028, 7 cm^{-1}, tensión simétrica del grupo éter y v) 831 cm^{-1}, torsión de los enlaces C-H del anillo aromático.

Caracterización morfológica del material de fresado de pala

El material generado durante el proceso de fresado se puede observar en la Figura 3. Éste, a simple vista parece bastante homogéneo y con un tamaño de partícula relativamente pequeño, por lo que se sometió a la caracterización morfológica correspondiente. En las imágenes SEM obtenidas, se puede observar que la inmensa mayoría de las partículas presentes en la muestra presentan una distribución de tamaño bastante uniforme. Se observan dos patrones de distribuciones tamaño, el primero de unas 10 micras y un segundo de unas 20 micras, siendo mucho más abundante este segundo. Estos valores están en concordancia con lo esperado, así como con las especificaciones necesarias para poder proceder a los ensayos de extrusión del híbrido fibras-polímero. La distribución de tamaño de partículas se evaluó 2 veces usando distintas muestras para validar el resultado. A continuación, se muestra la curva obtenida de tamaño por número de partículas para las cinco medidas tomadas, donde podemos ver que existen 2 familias de granulometrías (6 micras y 20 micras), siendo el tamaño medio de partícula de 19 micras (Figura 4). En vista de los resultados obtenidos en la caracterización del material, debido a la buena distribución de tamaño observado en él, se determina como material óptimo para su utilización como carga en las matrices elastoméricas.

Ejemplo 2. Incorporación del material de pala de aerogenerador en las matrices elastoméricas de TPU y TR

Se utilizó una extrusora de doble husillo para llevar a cabo la incorporación del material de residuo de pala sobre los materiales termoplásticos de TR y TPU. Se estableció una velocidad de giro de 25 rpm, y un perfil de temperaturas de acuerdo a la ficha técnica de cada material, las temperaturas hacen referencia a las distintas zonas de la

extrusora, desde la zona de alimentación hasta la boquilla:
TPU: 170ºC, 175ºC, 180ºC y 185ºC.
TR: 160ºC, 165ºC, 170ºC y 175ºC.

Los distintos materiales aditivados con el residuo de pala a las concentraciones indicadas en la matriz de pruebas, fueron trasladados a la inyectora, donde se procedió a su inyección en moldes con la forma de las probetas para su posterior caracterización.

ID	**Material base**	**% Aditivación (m/m)**
TPU	TPU	0
TPU10	TPU	10
TPU25	TPU	25
TR	TR	0
TR2,5	TR	2,5
TPU	TPU	0
TPU10	TPU	10
TR25	TR	25

El aumento del color en las probetas es concordante con el incremento en la concentración de residuo en las distintas matrices. Las excepciones son las probetas de TR2,5 y TR5, ya que se realizaron con otro lote de polvo de fresado y puede que la composición del polímero sea ligeramente distinta.

Los materiales han sido caracterizados morfológicamente mediante microscopía óptica para observar la distribución en la matriz polimérica de las partículas de material del fresado de las palas (ver Figura 5) donde se observa una distribución homogénea de las partículas en toda la matriz polimérica. La cantidad de partículas observadas aumenta de igual forma al nivel de aditivación.

Ejemplo 3. Incorporación del material de pala de aerogenerador en las matrices de elastoméricas de caucho

Se seleccionaron dos materiales de caucho, el primero basado en una copolimerización de estireno y butadieno (SBR) y el segundo de butadieno y acrilonitrilo (NBR).

La incorporación del material de fresado de pala de aerogenerador en las matrices de caucho se realizó mediante un mezclador de tipo Banbury, se estableció una velocidad

de mezclado de 110 rpm durante 6 minutos:

• 2 minutos de masticación y fusión del caucho

• 3 minutos de mezclado con el material de fresado de las palas y los aditivos ayuda de proceso

• 1 minuto de mezclado con el sistema de vulcanización.

Material de NBR:

	NBR 3350 (g)	**Residuo pala (g)**	**Óx. Zn (g)**	**Ác. Est. (g)**	**Azufre (g)**	**Thiuram (g)**
NBR	1000	0	10	10	15	4
NBR 5	1000	50	10	10	15	4
NBR 10	1000	100	10	10	15	4
NBR 25	1000	250	10	10	15	4

Material de SBR:

	SBR 1502 (g)	**Residuo pala (g)**	**Óx. Zn (g)**	**Ác. Est. (g)**	**Azufre (g)**	**CBS (g)**	**Thiuram (g)**
SBR	1000	0	10	10	12	8	4
SBR 5	1000	50	10	10	12	8	4
SBR 10	1000	100	10	10	12	8	4
SBR 25	1000	250	10	10	12	8	4

El material obtenido en el mezclador Banbury, posteriormente se calandra para mejorar todavía más la homogeneización de todos los componentes, obteniendo láminas perfectamente homogéneas de material aditivado.

Más tarde el material de caucho se somete a un proceso de termoconformado, que en presencia de azufre da lugar a la reacción de vulcanización. El material se vulcaniza en una prensa de platos calientes a 150 ºC y 8 bares de presión, en un molde de 4mm de espesor y unas dimensiones de 100 x 100 mm.

Tomando como referencia los materiales de caucho sin aditivar (NBR y SBR para cada serie de muestras), se puede observar un oscurecimiento y opacidad creciente de la muestra en la medida en la que aumenta la cantidad de material de residuo de pala en su composición.

Los materiales han sido caracterizados morfológicamente mediante microscopía óptica para observar la distribución en la matriz polimérica de las partículas de material del fresado de las palas (ver Figura 6) donde se observa una distribución homogénea de las partículas en toda la matriz polimérica. La cantidad de partículas observadas aumenta de igual forma al nivel de aditivación.

Ejemplo 4. Caracterización mecánica

Las propiedades físico-mecánicas de los materiales obtenidos han sido debidamente estudiadas. Se ha estudiado la influencia del porcentaje de aditivación en los parámetros de mayor influencia en las propiedades mecánicas de los materiales elastoméricos de suela de calzado:

- Resistencia a la tracción y Módulo, ac/ ASTM D3039
- Fuerza flexible y Módulo, ac/ ASTM D790
- Alargamiento a la rotura, ac/ ASTM D3039

Resistencia a la tracción y Módulo + Rotura, ac/ ASTM D3039

Los ensayos han sido realizados cumpliendo en todo momento las especificaciones de la norma ASTM D3039, incluidos los aspectos relativos al tamaño y forma de las probetas. La velocidad de carrera se ha mantenido constante en 15 mm·min-1. La célula de carga empleada ha sido de 5 kN

Resultados probetas TR y TPU

	Módulo Young (MPa)	**Tensión máxima (MPa)**	**Alargamiento máximo (%)**
TPU	7,2	23,1	1.500*
TPU10	9,0	23,2	1.500*
TPU25	12,3	18,3	1.080
TR	27,9	4,0	610
TR2,5	21,6	3,1	605
TR5	20,8	2,9	596
TR10	22,6	3,2	460
TR25	21,8	2,8	390

*En esta prueba la probeta no ha llegado a romper, la elongación ha llegado al máximo del equipo, en este caso 1.500%.

En relación a los resultados de tensión máxima (ver Figura 7), para el TPU observamos que el material aditivado con un 10% de material de residuo de pala de aerogenerador no presenta cambios significativos con respecto a la muestra sin aditivar (realmente las probetas no llegan a romper, por lo que probablemente a tensiones mayores se pudiera ver alguna diferencia), mientras que en el material de TR, a los niveles más bajos de aditivación (2,5 y 5% (m/m)), las propiedades se mantienen, pero al aumentar la concentración de residuo en el seno del material termoplástico, se produce un descenso. Por otro lado, al aditivar los materiales con un 25% de material, en ambos casos se observa un descenso significativo tanto del alargamiento máximo como de la tensión de rotura.

Con relación al módulo de elasticidad (módulo de Young), es decir, a la rigidez del material, cabría esperar que la adición del residuo generase un aumento en la rigidez de los compuestos, como se puede ver en el caso del material de TPU. No obstante, en el material de TR, se observa el fenómeno contrario, a medida que aumenta la cantidad de residuo en el seno de los compuestos, disminuye su rigidez (disminuye el módulo de Young). Este comportamiento puede deberse a la baja compatibilidad entre el polímero y el residuo, y que ello provoque que las partículas incorporadas no queden bien adheridas a la matriz, quedando estas libres en forma de polvo y puedan provocar un efecto de deslizamiento o plastificación.

Resultados probetas CAUCHO

	Módulo Young (MPa)	**Tensión máxima (MPa)**	**Alargamiento máximo (%)**
SBR	1,1	1,47	358
SBR5	0,58	1,37	270
SBR10	1,2	1,77	254
SBR25	2,9	1,82	315
NITRILO	0,62	2,64	522
NITRILO5	1,47	2,11	421
NITRILO10	2,89	2,36	417
NITRILO25	2,9	2,69	422

En relación con los resultados de alargamiento/rotura (ver figura 8), se puede observar que el material aditivado actúa como refuerzo, y que sus propiedades resistentes se ven

reforzadas (mayor módulo de Young y tensión máxima) sin que se vea afectadas en gran manera las dúctiles. Por lo observado, se cree que el material puede ser aditivado con mayor cantidad de residuo de pala de aerogenerador, ya que las propiedades no experimentan la caída característica en estas propiedades que se observa cuando se adicionan en exceso este tipo de matrices.

Fuerza flexible y Módulo, ac/ ASTM D790

En la ejecución de los ensayos de Flexión se han cumplido las especificaciones de la norma correspondiente, la ASTM D790, incluidos los aspectos relativos al tamaño y forma de las probetas. La velocidad constante establecida ha sido 10 mm·min-1, la distancia entre apoyos de 60 mm y la célula de carga empleada la de 5 kN para las probetas de TR y TPU y de 1 kN para las probetas de caucho.

Resultados probetas TR y TPU

	Módulo flexión (MPa)	**Tensión máxima flexión (MPa)**
TPU	22,3	1,40
TPU10	24,1	1,45
TPU25	39,0	2,10
TR	69,7	2,30
TR2,5	72,6	2,10
TR5	54,3	2,10
TR10	53,5	2,05
TR25	51,3	2,00

Los resultados obtenidos a flexión (ver Figura 9) corroboran los resultados obtenidos en el ensayo de Tracción / Rotura. En el caso del TPU, sigue el comportamiento normal en este tipo de casos, es decir, la rigidez aumenta con la cantidad de fibra de vidrio, mientras que con el TR el efecto es el contrario, el material pasa a ser menos rígido.

Resultados probetas CAUCHO

	Módulo flexión (MPa)	**Tensión máxima flexión (MPa)**
SBR	10,7	2,8
SBR5	6,0	2,7

SBR10	13,7	2,7
SBR25	8,4	4,4
NITRILO	9,9	2,6
NITRILO5	14,4	2,5
NITRILO10	9,9	2,8
NITRILO25	11,5	4,8

Los resultados del ensayo de flexión (ver figura 10) tienen una incertidumbre asociada muy elevada debido a la elevada flexibilidad de los materiales desarrollados ya que a valores tan bajos de fuerzas obtenidos (< 1 N), el error asociado a la medida es comparable al valor obtenido.

En cuanto a la tensión máxima obtenida para cada material de caucho aditivado, los resultados confirman el papel reforzante que otorga la carga de material de pala micronizado al material de caucho, ya que ésta aumenta conforme crece el nivel de aditivación sobre el material.

Análisis termogravimétrico

Los resultados obtenidos mediante termogravimetría (ver figura 11) permiten certificar la correcta aditivación de los materiales, ya que la cantidad de material observada para temperaturas elevadas (> 500ºC) coincide cuantitativamente con la cantidad aditivada (~ 20 % para los materiales con un 25 % de aditivación, ~7 - 8% para los materiales con un 10% de aditivación y prácticamente 0 para los materiales termoplásticos sin aditivar). Las pequeñas desviaciones pueden deberse a contaminantes y/o al pequeño error instrumental.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto caracterizado por que comprende:
   a) un material aditivo en forma de partículas, donde dicho material comprende al menos un 70% en peso de fibra de vidrío con respecto al total del material aditivo y un hasta un 30% en peso de resina epoxi respecto del material aditivo, donde el material aditivo tiene un diámetro promedio de partícula de entre 10 y 40 µm, medido por microscopía electrónica de barrido;
   b) una matriz que comprende o consiste en un elastómero;
   donde el material aditivo está homogéneamente disperso en toda la matriz de elastómero, y donde la relación en peso del material aditivo respecto del elastómero es de entre 0,5% y 25%.

2. Material compuesto según la reivindicación 1, donde el material aditivo comprende fibra de vidrio entre 70% y 80% en peso.

3. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde el material aditivo comprende resina epoxi entre un 20% y un 30% en peso.

4. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el elastómero es seleccionado de entre poliuretano termoplástico, caucho termoplástico, caucho vulcanizado, policloruro de vinilo, Etilvinilacetatos, policarbonatos, poliolefinas y poliamidas.

5. Material compuesto según la reivindicación 4, donde el caucho vulcanizado es seleccionado de entre caucho butadieno-estireno y caucho vulcanizado nitrilo-butadieno.

6. Material compuesto según la reivindicación 4, donde si el elastómero es caucho termoplástico la relación en peso del material aditivo respecto del elastómero es de entre 2,5% y 5%.

7. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5, donde si elastómero es caucho vulcanizado la relación en peso del material aditivo respecto del elastómero es de entre 0,5% y 5%.

8. Procedimiento de obtención de un material compuesto según las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
    a) separar los impropios del material composite de una pala de turbina eólica y micronizar y moler, preferiblemente mediante un fresado, el material composite separado hasta un tamaño de diámetro promedio de partícula de entre 10 µm y 40 µm, donde el material composite comprende un 70% en peso de fibra de vidrío y hasta un 30% de resina epoxi;
    b) mezclar entre 0,5% y 25% en peso del material obtenido en la etapa (a) con un material elastómero seleccionado de entre TPU, TR, Caucho, PVC, EVAs, policarbonatos, poliolefinas y poliamidas, mediante una técnica de mezclado seleccionada de entre extrusión, mezclador industrial y calandrado;
    c) conformar mecánicamente el material compuesto a partir de la mezcla obtenida en la etapa (b), donde:
    si el elastómero es seleccionado de entre TPU, TR, PVC, EVAs, policarbonatos, poliolefinas y poliamidas, la mezcla obtenida en (b) se extruye y posteriormente se inyecta en un molde;
    o bien
    si el elastómero es caucho, la mezcla obtenida en (b) se vulcaniza, preferiblemente en prensa de platos calientes a temperatura de entre 100 ºC y 200 ºC, y una presión de entre 6 bar y 10 bar.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, el material composite proveniente de la pala de aerogenerador de la etapa (a) comprende una fibra de vidrio y/o carbono y una fracción orgánica de naturaleza polimérica, preferiblemente es una resina seleccionada de entre resina epoxi y resina poliéster, preferiblemente es resina epoxi.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, donde si el material elastomérico es seleccionado de entre TPU, TR el mezclado de la etapa (b) es seleccionado de entre extrusión y calandrado.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, donde la conformación de la etapa (c) se realiza mediante una inyección del material compuesto obtenido en la etapa (b) a una temperatura de entre 160 ºC y 200 ºC en un molde con la forma y morfología deseada.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, donde si el material elastomérico seleccionado es caucho el mezclado de la etapa (b) se realiza mediante mezclador industrial, preferiblemente el mezclador es un mezclador tipo Banbury.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, donde la conformación de la etapa (c) se realiza mediante un calandrado del material compuesto obtenido en la etapa (b) y posterior termoconformado y vulcanizado en prensa de platos calientes

14. Procedimiento según la reivindicación 13, donde el vulcanizado se realiza a una temperatura de entre 100 ºC y 200 ºC, y una presión de entre 6 bar y 10 bar en un molde de espesor de entre 3 y 7 mm con la forma y morfología deseada en presencia de azufre en una cantidad de entre 1 y 2,2% en peso respecto al total de mezcla de material compuesto obtenido en (b).

15. Calzado que comprende una suela caracterizado porque la suela comprende el material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

16. Calzado según la reivindicación 15, donde el calzado es una zapatilla.

17. Uso del material compuesto según las reivindicaciones 1 a 7 como suela de calzado.

18. Uso según la reivindicación 17 donde el calzado es una zapatilla.

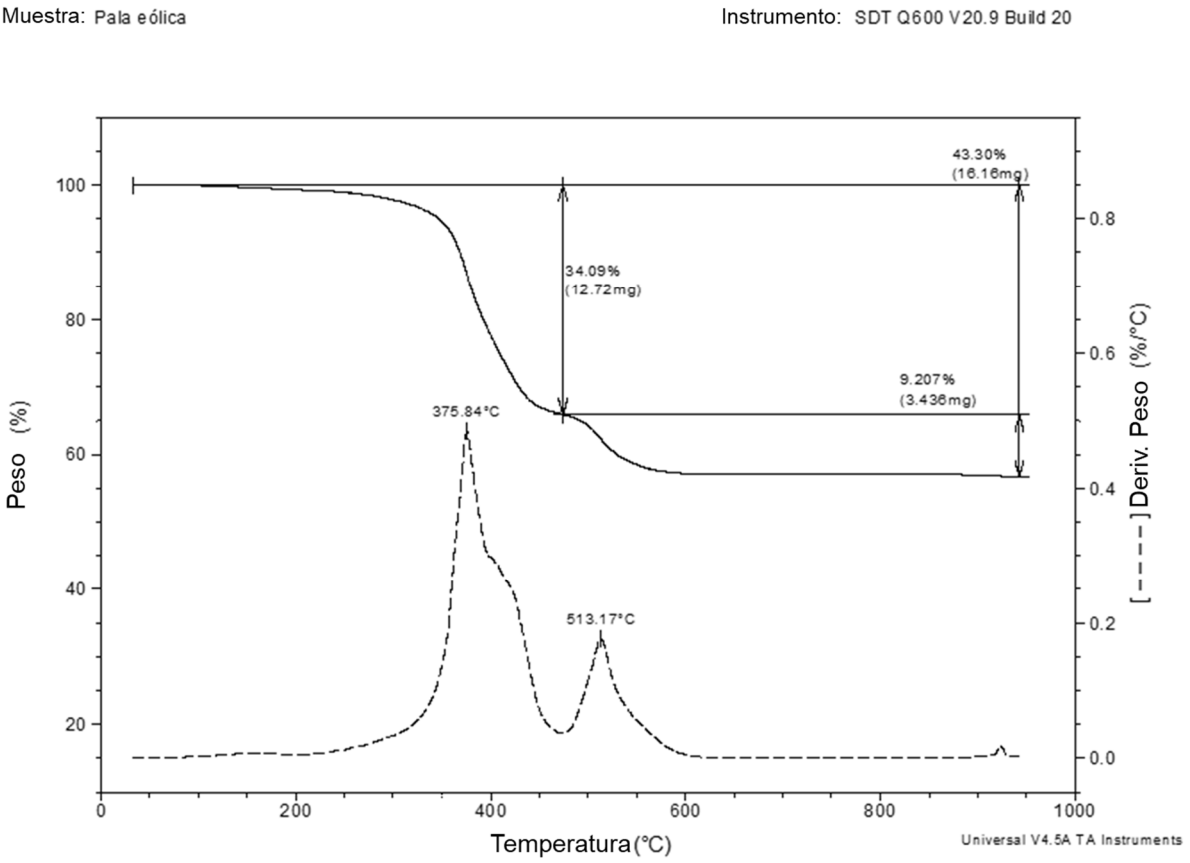

Muestra: Pala eólica
Instrumento: SDT Q600 V20.9 Build 20
43.30%
(16.16mg)
34.09%
(12.72mg)
9.207%
(3.436mg)
375.84°C
513.17°C
Peso (%)
[----] Deriv. Peso (%/°C)
Temperatura (°C)
Universal V4.5A TA Instruments

Fig. 1

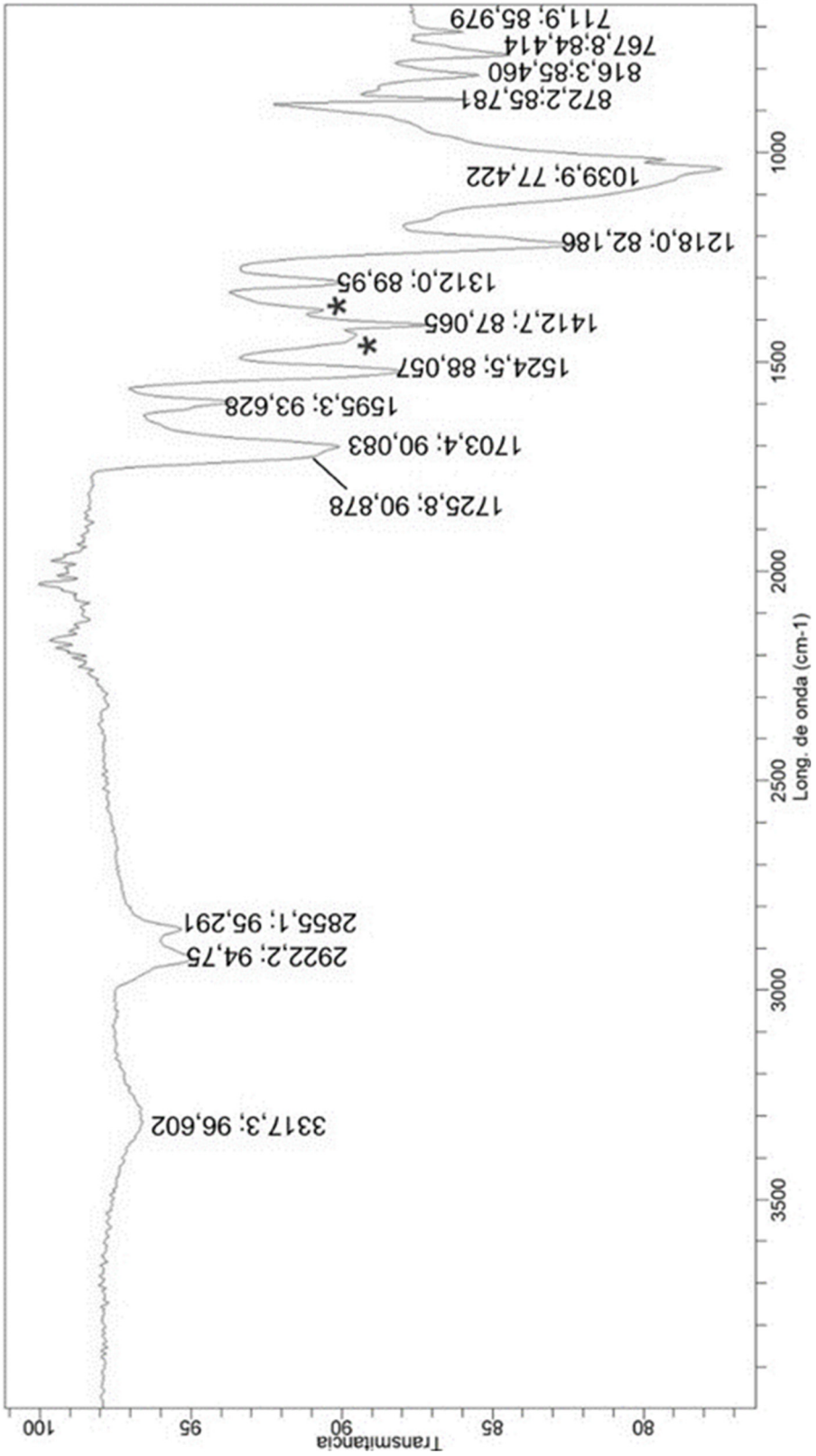

3317,3; 96,602
2922,2; 94,75
2855,1; 95,291
1725,8; 90,878
1703,4; 90,083
1595,3; 93,628
1524,5; 88,057
1412,7; 87,065
1312,0; 89,95
1218,0; 82,186
1039,9; 77,422
872,2;85,781
816,3;85,460
767,8;84,414
711,9; 85,979
Transmitância
100
95
90
85
80
Long. de onda (cm-1)
3500
3000
2500
2000
1500
1000

Fig. 2

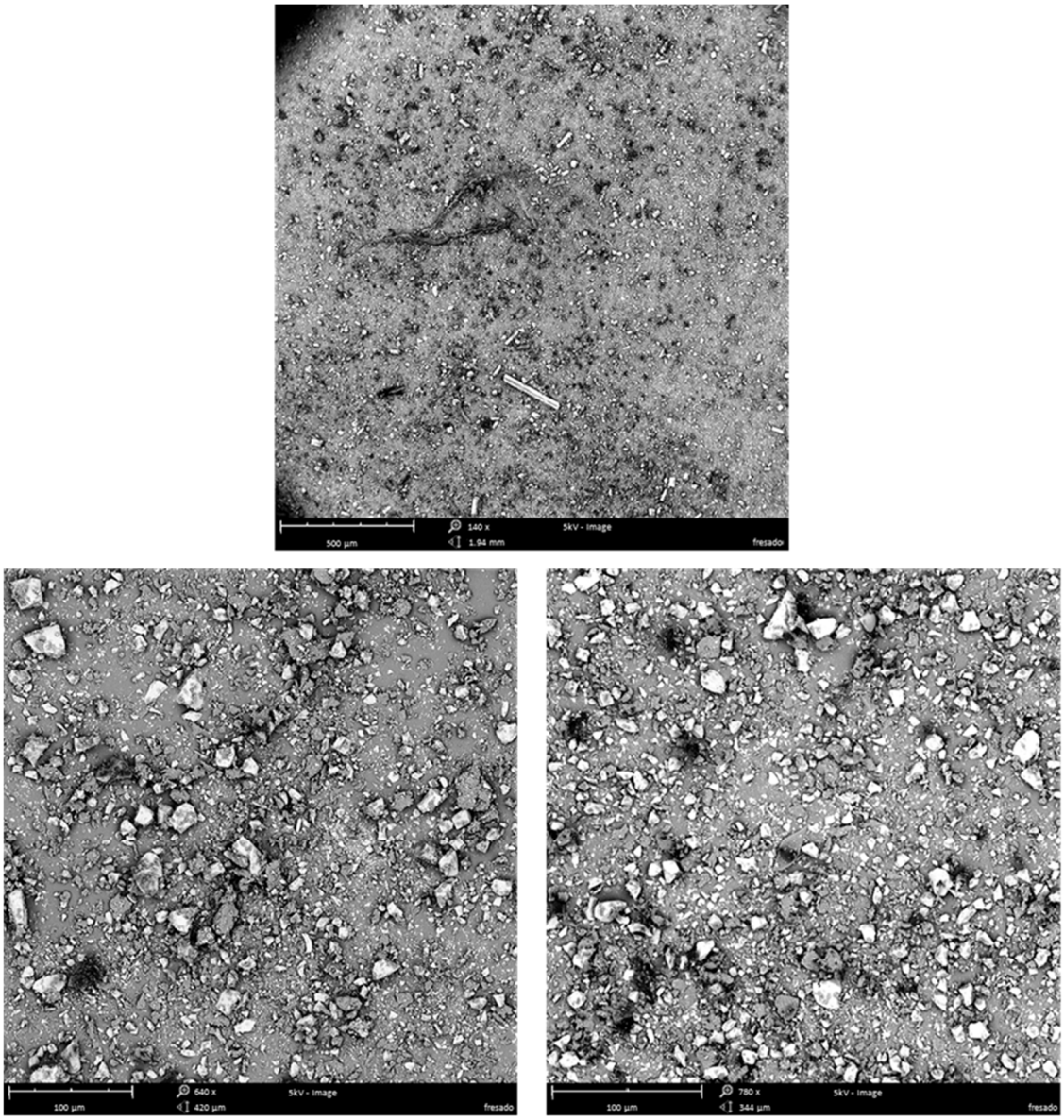

500 µm
140 x
1.94 mm
5kV - image
fresado
100 µm
640 x
420 µm
5kV - image
fresado
100 µm
780 x
344 µm
5kV - image
fresado

Fig. 3

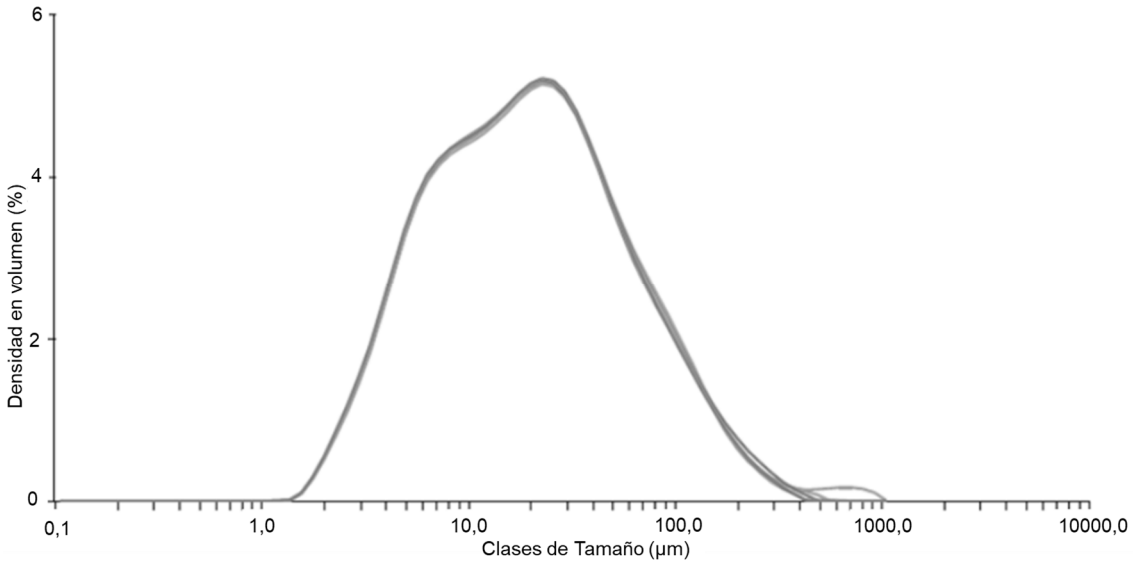

6
4
2
0
Densidad en volumen (%)
0,1
1,0
10,0
100,0
1000,0
10000,0
Clases de Tamaño (µm)

Fig. 4

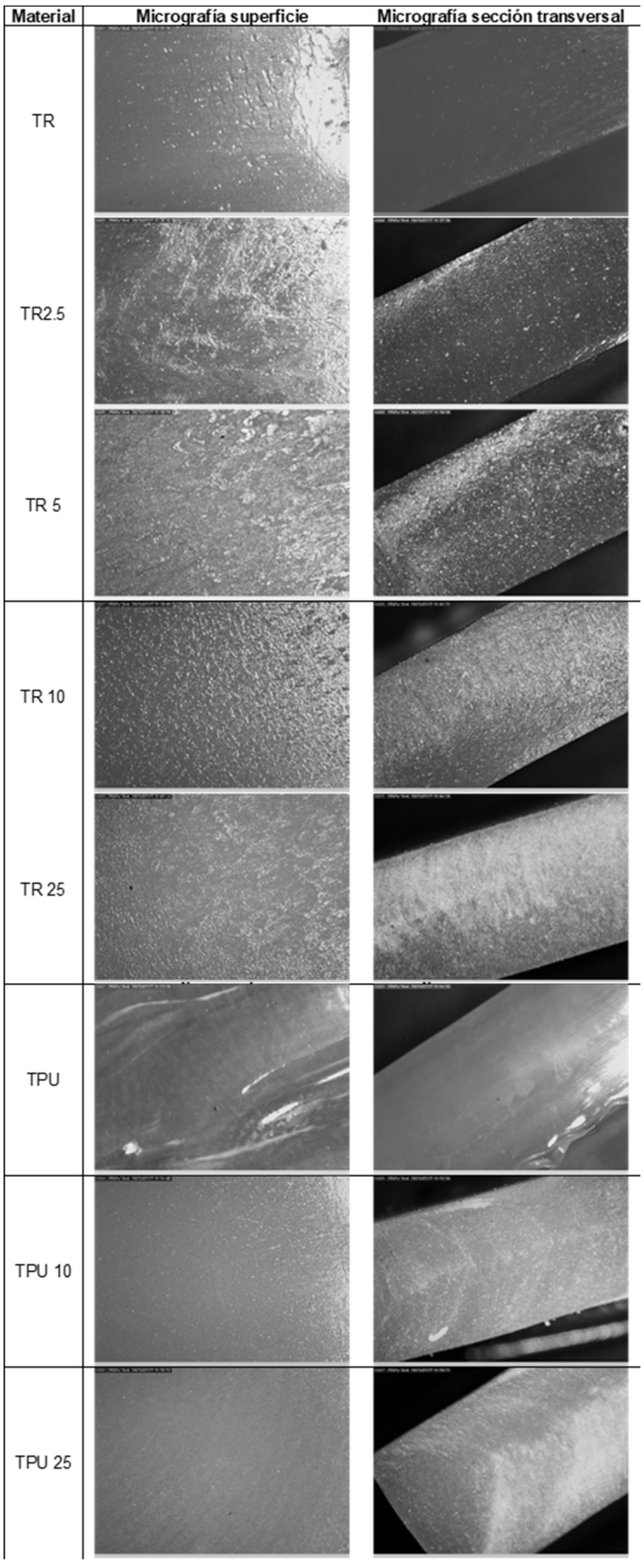

Material
Micrografía superficie
Micrografía sección transversal
TR
TR2.5
TR 5
TR 10
TR 25
TPU
TPU 10
TPU 25

Fig. 5

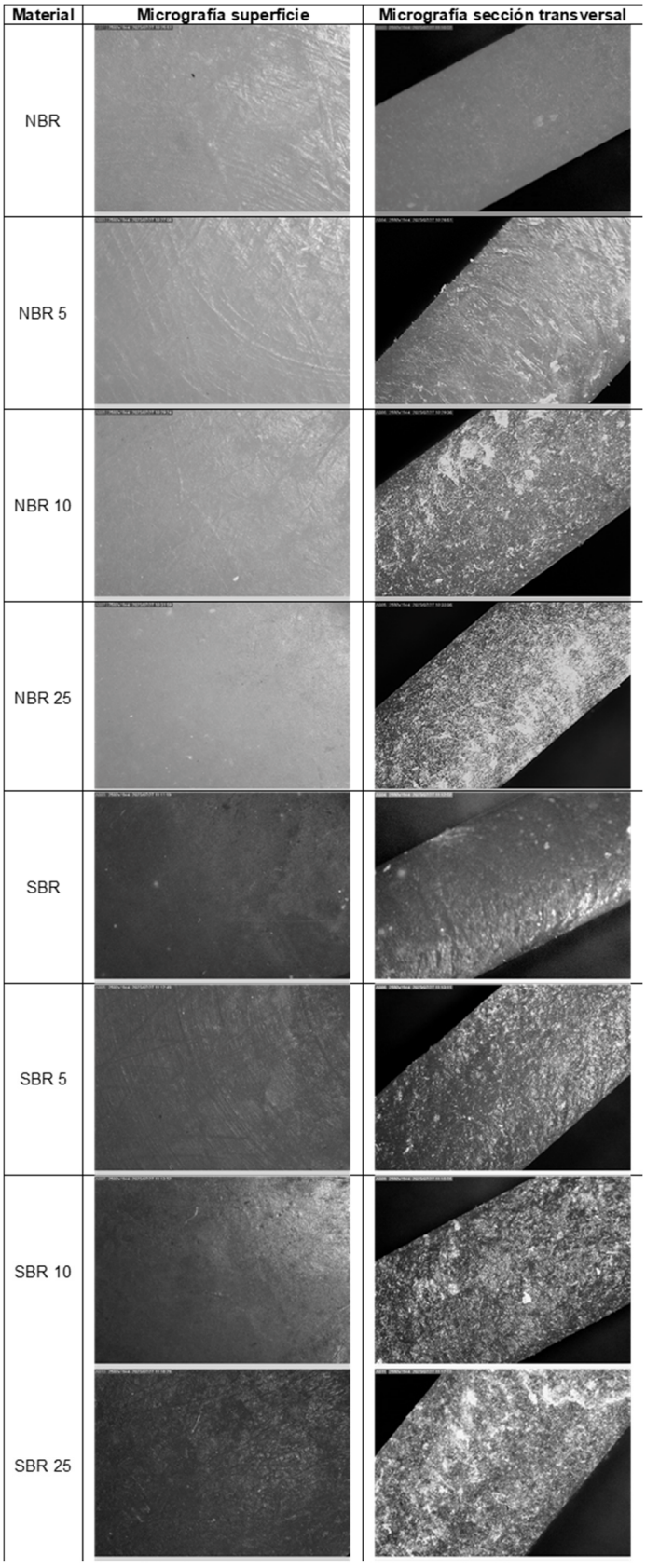

Material
Micrografía superficie
Micrografía sección transversal
NBR
NBR 5
NBR 10
NBR 25
SBR
SBR 5
SBR 10
SBR 25

Fig.6

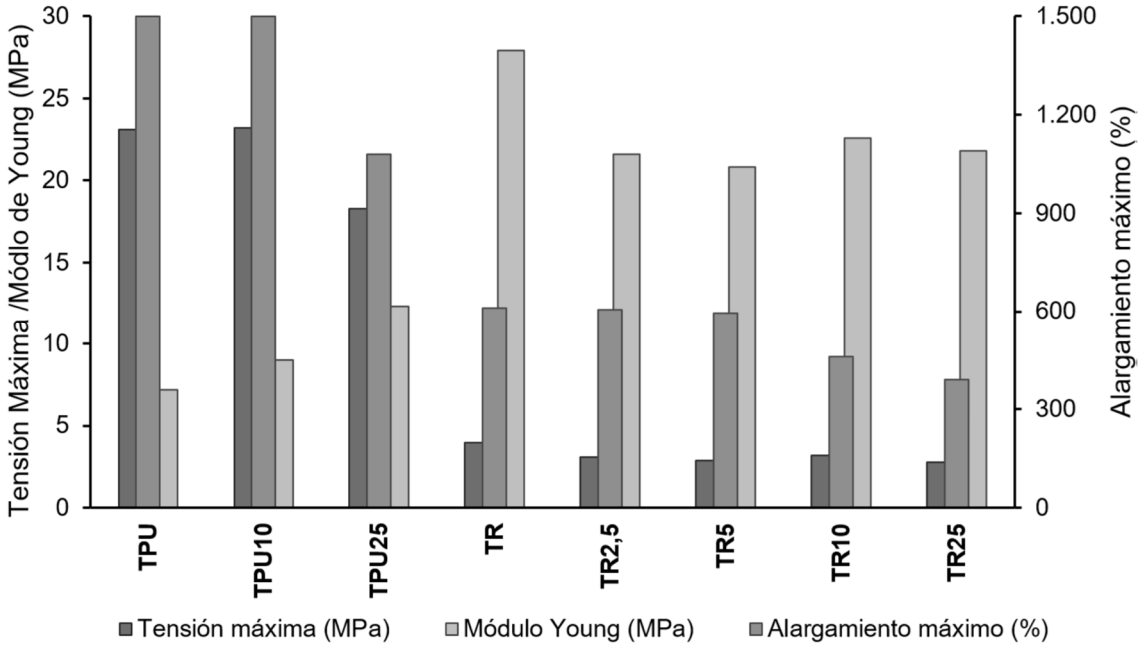

Tensión Máxima /Módlo de Young (MPa)
Alargamiento máximo (%)
30
25
20
15
10
5
0
1.500
1.200
900
600
300
0
TPU
TPU10
TPU25
TR
TR2,5
TR5
TR10
TR25
Tensión máxima (MPa)
Módulo Young (MPa)
Alargamiento máximo (%)

Fig. 7

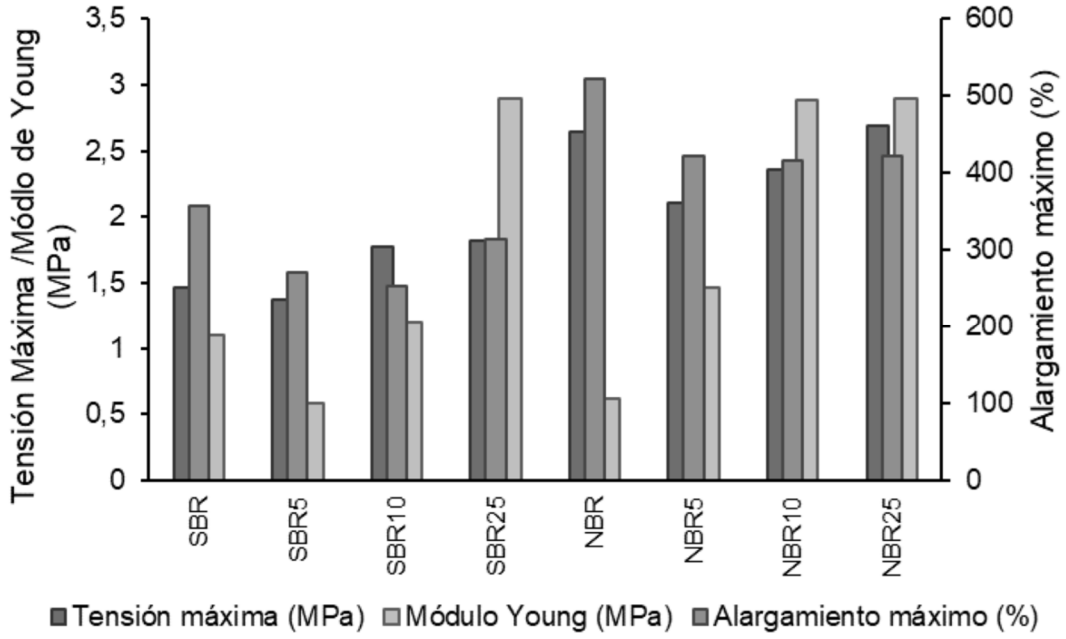

Tensión Máxima /Módlo de Young (MPa)
Alargamiento máximo (%)
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
600
500
400
300
200
100
0
SBR
SBR5
SBR10
SBR25
NBR
NBR5
NBR10
NBR25
Tensión máxima (MPa)
Módulo Young (MPa)
Alargamiento máximo (%)

Fig. 8

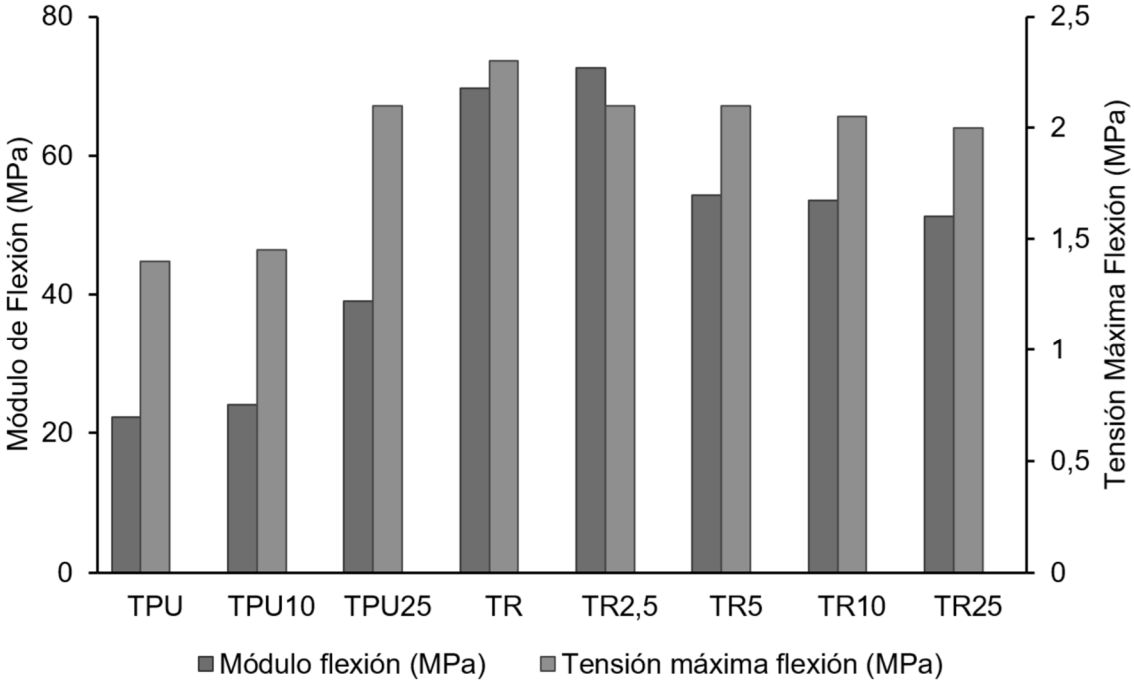

80
60
40
20
0
Módulo de Flexión (MPa)
2,5
2
1,5
1
0,5
0
Tensión Máxima Flexión (MPa)
TPU
TPU10
TPU25
TR
TR2,5
TR5
TR10
TR25
Módulo flexión (MPa)
Tensión máxima flexión (MPa)

Fig. 9

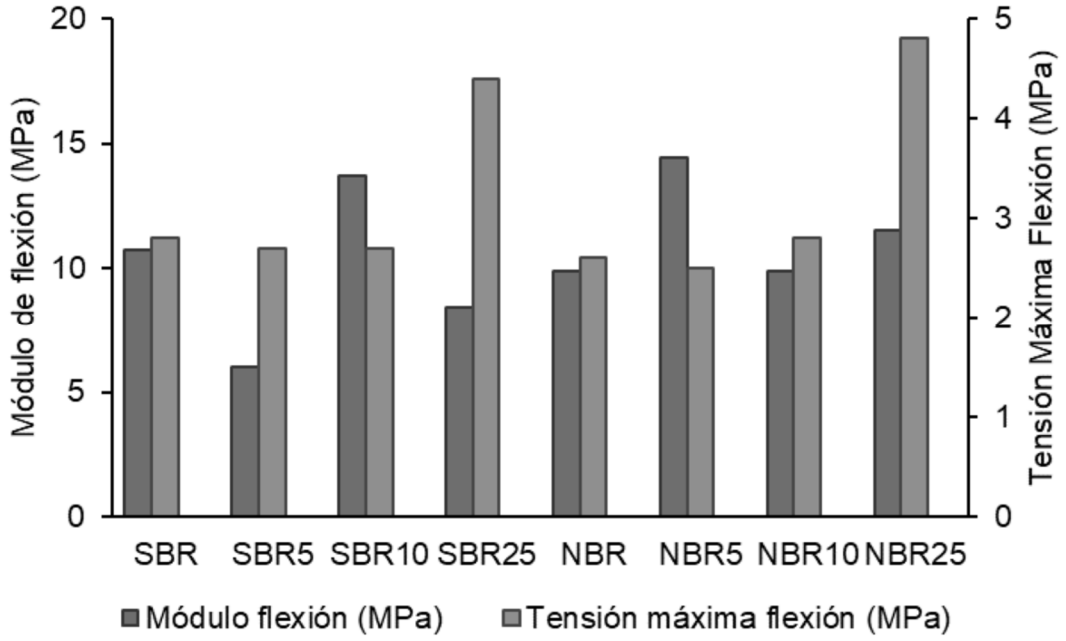

20
15
10
5
0
Módulo de flexión (MPa)
5
4
3
2
1
0
Tensión Máxima Flexión (MPa)
SBR
SBR5
SBR10
SBR25
NBR
NBR5
NBR10
NBR25
Módulo flexión (MPa)
Tensión máxima flexión (MPa)

Fig. 10

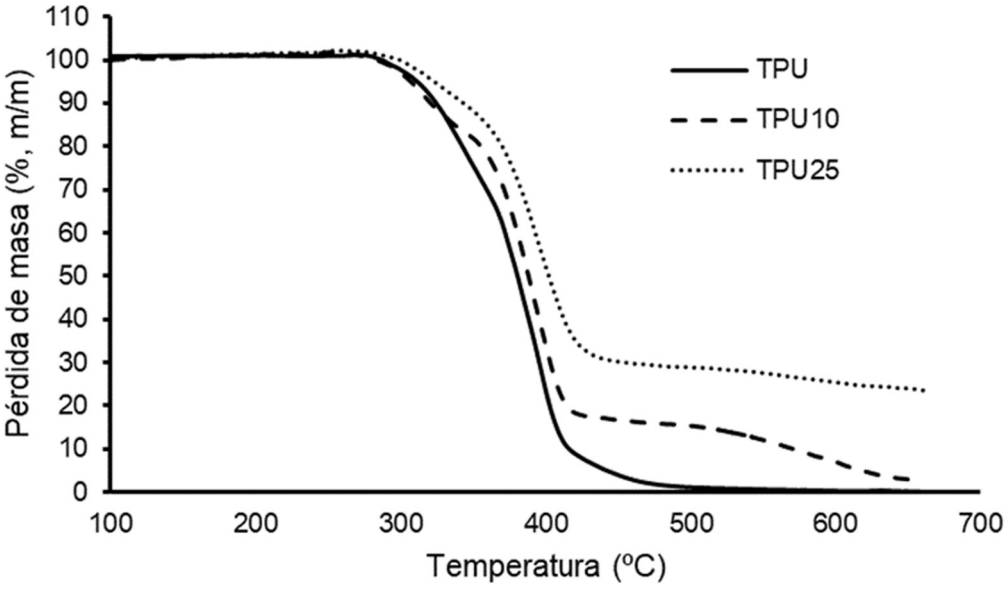

Pérdida de masa (%, m/m)
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
100
200
300
400
500
600
700
Temperatura (ºC)
TPU
TPU10
TPU25

Fig. 11

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 202330886

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 30.10.2023

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) Int. **CI.:** Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) **Documentos citados**	**Reivindicaciones afectadas**
A	CZ 37113U U1 (D A T L COMPLET S R O) 08/06/2023, página 1, líneas 6 - 21; página 2, líneas 22 - 42; página 3, líneas 4 - 14;	1-18
A	CN 116769238 A (UNIV CHANGZHOU) 19/09/2023, párrafos [0004 - 0022];	1-18
A	US 6944972 B2 (SCHMID RAINER K) 20/09/2005, columna 4, líneas 38 - 67; columna 5, líneas 1 - 15;	1-18
A	DORIGATO ANDREA. Recycling of thermosetting composites for wind blade application. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 20210401., 01/04/2021, Vol. 4, Nº 2, Páginas 116 - 132, ISSN 2542-5048, <DOI: doi: 10.1016/j.aiepr.2021.02.002>. Párrafos [3 - 3.1];	1-18
A	LEON MISHNAEVSKY et al. Materials for Wind Turbine Blades: An Overview. Materials., 09/11/2017, Vol. 10, Nº 11, Páginas 1285, <DOI: doi:10.3390/ma10111285>. Párrafos [3 - 3.1];	1-18

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	**Examinador**	**Página**
11.03.2024	A. Catalá Llorente	1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

A43B13/04 (2006.01)
B29B17/04 (2006.01)
B29B7/90 (2006.01)
C08K7/14 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

A43B, B29B, C08K

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, XPESP, INSPEC, COMPDX, INTERNET