



(21) Aanvraagnummer: **2016039**

(51) Int. Cl.:
A62D 3/34 (2016.01) C08J 11/06 (2016.01)

(22) Aanvraag ingediend: **24/12/2015**

(41) Aanvraag ingeschreven:
29/06/2017

(73) Octrooihouder(s):
Synbra Technology B.V. te Etten-Leur.

(43) Aanvraag gepubliceerd:
11/07/2017

(72) Uitvinder(s):
Jan Noordegraaf te Etten-Leur.

(47) Octrooi verleend:
21/07/2017

(74) Gemachtigde:
ir. J.M.G. Dohmen c.s. te Eindhoven.

(45) Octrooischrift uitgegeven:
18/08/2017

(54) Method for recycling EPS foams.

(57) The present invention relates to a method for recycling EPS foams comprising halogen containing flame retardants, wherein said EPS foams in the presence of other starting materials are extruded, cooled and further reduced to particles. The present invention furthermore relates to the use of such a method. Such a method is characterized in that the step of extrusion is carried out in the presence of at least a halogen scavenger.

Title: Method for recycling EPS foams

Description

5 The present invention relates to a method for recycling EPS foams comprising halogen containing flame retardants, wherein said EPS foams in the presence of other starting materials are extruded, cooled and further reduced to particles. The present invention furthermore relates to the use of such a method.

10 Expandable Polystyrene (EPS) foam has been widely used as insulation material in building and construction and for protection in packaging applications for over 60 years. In insulation applications EPS has long service life and in some cases the material can be recycled. However, presently, incineration with energy recovery is the preferred EPS end of life (EOL) management option in Europe while in other areas like the United States it is more common to be sent to 15 landfill. New regulatory and commercial focus on creating a circular economy is encouraging the development of alternative EOL strategies.

20 More than 80% of EPS production goes into the insulation of buildings. The majority of this material is flame retarded to reduce the risk of ignition and to reduce flame spread in the event of a fire. Historically, hexabromocyclododecane (HBCD) has been used as the flame retardant of choice for Expanded PolyStyrene (EPS). HBCD was a unique brominated flame retardant (BFR) solution as the chemical substance uniquely satisfied both EPS processing 25 needs and fire safety performance requirements.

25 In recent years HBCD came under regulatory scrutiny and will be no longer used in EPS applications. HBCD is defined as a Substance of Very High Concerns (SVHC) under REACH and as Persistent Organic Pollutant (POP). As such, waste material containing HBCD should be handled according to the Basel Convention Technical Guideline. Based on this UNEP covered convention, the European POP legislation defines limits for POPs in waste and in products. While for 30 the waste containing HBCD, a limit of 1000 ppm is under final discussion, several different proposals have been made for HBCD limits in EPS products, ranging from 10-1000 ppm. Depending on the limit that will ultimately be set, these rules significantly impact the methods and choices for potential material recovery of valuable materials from EPS insulation.

Mechanical recycling for packaging EPS products is a very well organised set-up with well-established collection and logistics systems. Since it is never possible to recycle all EPS mechanically (due to dirt etc.), a percentage of this waste stream is going to incineration with an excellent energy recovery value (40 MJ/Kg). In the case of insulation foams, mechanical recycling is not practical or not allowed due to the HBCD content of these materials. Therefore, incineration with energy recovery was the best solution for these waste streams. Initially, the halogen content of these materials created concerns about the creation of hazardous incineration by-products, e.g. dioxins, during treatment of mixed waste materials.

US Patent 8,609,778 relates to a process for recycling post consumer recycled (PCR) material comprising: providing post-consumer recycle polystyrene (PCR PS) and monovinylarene monomer to a dissolver; mixing the PCR PS and monovinylarene monomer within the dissolver to dissolve the PCR PS in the monovinylarene monomer so as to produce a first mixture; providing the first mixture to a filter system comprising a self-cleaning filter to remove polymeric contaminants from the first mixture to produce a filtered mixture; producing a reaction mixture comprising the filtered mixture; and subjecting the reaction mixture to free-radical solution polymerization conditions to produce the styrenic resin.

European publication EP 1 438 351 relates to a method for producing re-expandable polystyrene by material reprocessing of expanded polystyrene waste, comprising the following steps: (a) dissolving the expanded polystyrene waste in a solvent, b) precipitating the dissolved polystyrene with the help of a precipitant, the polarity of which is less than that of the solvent used and which simultaneously is a foaming agent for expanded polystyrene.

Japanese publication JP200-0198875 relates to a method for the separation of a thermoplastic resin composition into the flame retardant and the thermoplastic resin. This method thus covers a method for treating a flame retardant-containing thermoplastic resin composition comprising the following steps: dispersing a thermoplastic styrenic polymer composition containing a bromine-based flame retardant in a solvent, such as d-limonene, l-limonen and dipentene to dissolve at least a portion of the thermoplastic resin, successively removing at least a portion of the flame retardant or the thermoplastic resin from the solution in which the resin is dissolved and further, removing at least a portion of the thermoplastic resin or the

flame retardant from the solution from which the retardant or the thermoplastic resin has been removed.

Japanese publication JP2000-290424 relates to a method for recycling a thermoplastic resin composition containing a bromine-based flame retardant, wherein the method comprises the following steps: bringing the resin composition into contact with water or an alcohol to accelerate of the debromination reaction of the flame retardant to remove the bromine. This Japanese method for recycling the thermoplastic resin composition containing the bromine-based flame retardant also comprises bringing the resin composition into contact with a metal hydroxide, a metal carbonate or octyl alcohol to produce the corresponding bromide salts or octyl bromide, and then separating the produced bromides or octyl bromide from the resin.

US patent 6,388,050 relates to method for treating a styrene type resin composition containing a flame retardant comprising a dissolving or dispersing step (a) of bringing a styrene type resin composition containing a bromide flame retardant into contact with a single solvent to dissolve or disperse at least one portion of said flame retardant into said solvent, a separating step (b) of separating a solution or a dispersion of said flame retardant after said step (a), a drying step (c) of drying said styrene type resin composition from which said flame retardant is separated after said step (b).

US patent publication 2002-099253 relates to a dehalogenation treatment method of a halogen-containing flame-retardant resin composition comprising a step of bringing the halogen-containing flame-retardant resin composition into contact with a material mixture containing a dehalogenation material and a dehalogenation promoting material at a temperature lower than the thermal decomposition temperature of the resin composition, by kneading the mixture while applying shear force by a biaxial kneading extruder, a kneader, or rotation rolls. The dehalogenation material is at least one substance selected from the group consisting of tetralin, sodium hypophosphite, sodium thiosulfate, ascorbic acid, hydrazine, dimide, formic acid, an aldehyde, a saccharide, hydrogen sulfide, lithium, calcium, magnesium, zinc, iron, titanium, aluminum lithium hydride, lithium hydride, hydrogenated diisobutylaluminum, alcoholic potassium, a metal alkoxide, an amine, and potassium iodide.

Japanese publication JP 2006-009033 relates to a method for extracting flame retardant from a thermoplastic resin containing the flame retardant by using an extractor comprising an extractant-introducing part through which an extractant for extracting the flame retardant is introduced into a thermoplastic resin containing the flame retardant to be extracted, a kneading part in which the extractant introduced is mixed with the thermoplastic resin, and an extractant discharging part through which the extractant is discharged from the thermoplastic resin containing the given extractant mixed therewith. As the kind of the thermoplastic resins the following may be mentioned: vinyl acetate resins, polyoxymethylene, acryl-based resin, polyamide resin, polyphenylene ether resin, polystyrene resin, ABS resin, polycarbonate resin, polyethylene terephthalate resin, polybutylene terephthalate resin, and a polyolefin resin. Suitable extractants only capable to dissolve extracts additive ingredients contained without these resins are ethylene glycol, propylene glycol, ethyl lactate and dipropylene glycol.

An aspect of the above mentioned methods for treating a styrene type resin composition containing a flame retardant is that these methods result in a by product that has to be treated further or incinerated. Another aspect is that the product obtained contains additional components that affect the physical properties of the product.

An object of the present invention is to provide a method for recycling EPS foams comprising halogen containing flame retardants wherein the product obtained fulfils the legal requirements regarding the content of the halogen containing flame retardants.

Another object of the present invention is to provide a method for recycling EPS foams comprising halogen containing flame retardants wherein the halogen containing flame retardants are chemically converted into environmental stable compounds.

Another object of the present invention is to provide a method for recycling EPS foams comprising halogen containing flame retardants wherein a product is obtained that can be reused in EPS foam applications, i.e. as an insulation material in building and construction and for protection in packaging applications.

The present invention thus relates to a method for recycling EPS foams comprising halogen containing flame retardants, wherein said EPS foams in the presence of other starting materials are extruded, cooled and further reduced to

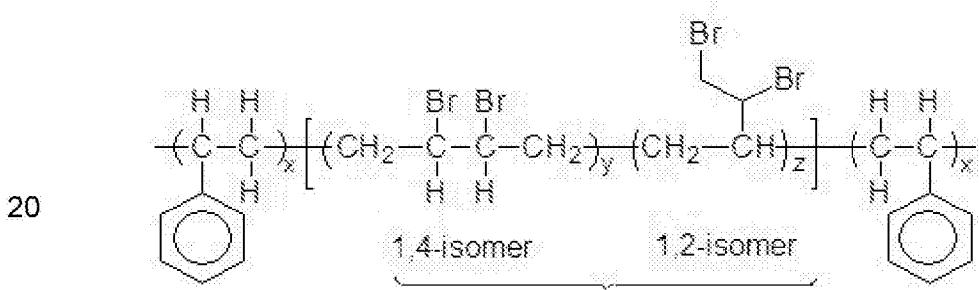
particles, characterized in that said step of extrusion is carried out in the presence of at least a halogen scavenger.

The present inventor found that by such a method one or more of the mentioned objects can be achieved.

5 Examples of the halogen containing flame retardant comprise at least one brominated flame retardant, in particular selected from the group comprising polybrominated diphenylether, polybrominated biphenyls, bis-[dibromopropoxydibromophenyl]propane, hexabromodecane, bis-(tribromophenoxy)ethane and hexabromocyclododecane (HBCD) and brominated
10 butyl rubber (FR-122P).

The figure below is brominated butyl rubber (FR-122P). FR-122P chemical designation is benzene, ethenyl-, polymer with 1,3-butadiene, brominated.

15 Fig. : Brominated Polybutadiene rubber FR-122P



In the present method the at least a halogen scavenger preferably comprises a bromine scavenger, especially a compound containing at least one member chosen from the group of Ca, Ba, Mg, Sr and Zn. This selected group of alkaline earth elements are metallic elements found in the second group of the periodic table and have shown an acceptable reactivity against the present halogen containing flame retardant, especially the aforementioned brominated flame retardants.

30 The bromine scavenger according to the invention is preferably an oxide, hydroxide or a combination of oxide and hydroxide. Non limited examples thereof are CaO, BaO, SrO, Ca(OH)2, Ba(OH)2, MgO, Mg(OH)2 and ZnO. Without being held to a particular theory, it is believed that the alkaline earth element or other element as mentioned above reacts with the Br atom present in the brominated flame

retardant thereby forming a bromine compound that is highly stable. This means that the Br atom is no longer present in the brominated flame retardant. The formation of a highly stable bromine compound is a benefit because the release of Br during the extrusion process will negatively influence the molecular chain length. For example,

5 the addition of CaO has resulted in the formation of CaBr₂.

According to another preferred embodiment the present bromine scavenger is a mono stearate, di stearate or a combination of a mono stearate and a di stearate. Metallic stearates are compounds of long-chain fatty acids with metals of different valencies. Its fatty part (depending on the specific metal, 1-3 parts) is based

10 on stearate, oleate, laurate and behenate. Its metal part is based on calcium, aluminium, magnesium and zinc. A preferred embodiment is calcium mono hydroxy stearate.

The present method is especially suitable for EPS foams which originate from EPS containing discarded construction materials. In another

15 embodiment the EPS foams originate from EPS containing discarded packaging materials.

The present inventor found that by using the present method foam particles can be obtained wherein the brominated flame retardant has been neutralised or inactivated by reaction with a bromine scavenger as mentioned above.

20 For example, the foam particles thus obtained comprise CaBr₂.

According to an embodiment the EPS foams are mixed with virgin EPS foam particles, a blowing agent and at least a thermal insulation component, wherein said mixture is extruded, cooled and further reduced to particles.

According to another embodiment the EPS foams are mixed with

25 virgin EPS foam particles and at least a thermal insulation component, wherein said mixture is extruded, cooled and further reduced to particles, wherein said particles are subsequently subjected to an impregnation treatment with a blowing agent.

The present invention furthermore relates to the use of a bromine scavenger comprising a compound containing at least one member chosen from the

30 group of Ca, Ba, Mg, Sr and Zn for the manufacture of recycled EPS foam containing particles, wherein the brominated flame retardant has been neutralised or inactivated by reaction with said bromine scavenger.

Hereinafter, an embodiment of the present invention will be described. In the table below Lips is low Impact Polystyrene.

					amount kg		
	material	color	type	MFI	impact resistance	dosage	dosage
5	Lips	naturel	HBCD	7,6	3,8	3	3-kg calcium-hydroxide
	Lips	naturel	HBCD	9,5	3	5	5-kg calcium hydroxide
	Lips	naturel	OK	7,2	4	10	10-kg calcium hydroxide
10	Lips	naturel	OK	7,6	3,8	3	3-kg ml 1803
	Lips	naturel	OK	9,3	3,5	5	5-kg ml 1803
	Lips	naturel	HBCD	10,2	2,9	10	10-kg ml 1803

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het recycleren van EPS schuimsoorten, omvattende halogeen bevattende vlamvertragingsmiddelen, waarbij voornoemde EPS schuimsoorten in aanwezigheid van andere uitgangsmaterialen worden geëxtrudeerd, afgekoeld en verder verkleind tot deeltjes, met het kenmerk, dat voornoemde stap van extrusie wordt uitgevoerd in aanwezigheid van ten minste een middel voor het wegvangen van halogenen.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat voornoemd halogeen bevattend vlamvertragingsmiddel ten minste een gebromeerd vlamvertragingsmiddel omvat, in het bijzonder gekozen uit de groep omvattende polygebromeerde difenylether, polygebromeerde bifenylverbindingen, bis-[dibroompropoxydibroomfenyl]propaan, hexabroomdecaan, bis-(tribroomfenoxyl)-ethaan, hexabroomcyclododecaan (HBCD) en gebromeerde butylrubber (FR-122P).
3. Werkwijze volgens een of meer van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat voornoemd ten minste een middel voor het wegvangen van halogenen een middel voor het wegvangen van broom omvat.
4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat voornoemd middel voor het wegvangen van broom een verbinding omvat die ten minste een lid bevat, gekozen uit de groep van Ca, Ba, Mg, Sr en Zn.
5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat voornoemd middel voor het wegvangen van broom een oxide, hydroxide of een combinatie van oxide en een hydroxide is.
6. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat voornoemd middel voor het wegvangen van broom een monostearaat, distearaat of een combinatie van een monostearaat en een distearaat is.
7. Werkwijze volgens een of meer van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat voornoemde EPS schuimsoorten afkomstig zijn van EPS bevattende afgevoerde bouwmateriaal.
8. Werkwijze volgens een of meer van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat voornoemde EPS schuimsoorten afkomstig zijn van EPS bevattende, afgevoerde verpakkingsmaterialen.
9. Werkwijze volgens een of meer van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat in voornoemde aldus verkregen deeltjes voornoemd ten minste een

gebromeerd vlamvertragingsmiddel is geneutraliseerd of geïnactiveerd door reactie met voornoemd middel voor het wegvangen van broom.

10. Werkwijze volgens een of meer van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat voornoemde EPS schuimsoorten worden gemengd met oorspronkelijke 5 EPS schuimdeeltjes, een blaasmiddel en ten minste een thermisch isolatiebestanddeel, waarbij voornoemd mengsel wordt geëxtrudeerd, gekoeld en verder verkleind tot deeltjes.

11. Werkwijze volgens een of meer van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat voornoemde EPS schuimsoorten worden gemengd met oorspronkelijke 10 EPS schuimdeeltjes en ten minste een thermisch isolatiebestanddeel, waarbij voornoemd mengsel wordt geëxtrudeerd, gekoeld en verder verkleind tot deeltjes, waarbij voornoemde deeltjes vervolgens worden onderworpen aan een impregnatiebehandeling met een blaasmiddel.

12. Toepassing van een middel voor het wegvangen van broom, 15 omvattende een verbinding die ten minste een lid bevat, gekozen uit de groep van Ca, Ba, Mg, Sr en Zn ter vervaardiging van gerecycleerde EPS schuimsoorten bevattende deeltjes, waarbij het gebromeerde vlamvertragingsimddel is geneutraliseerd of geïnactiveerd door reactie met voornoemd middel voor het wegvangen van broom.

ABSTRACT

The present invention relates to a method for recycling EPS foams comprising halogen containing flame retardants, wherein said EPS foams in the presence of other starting materials are extruded, cooled and further reduced to particles. The present invention furthermore relates to the use of such a method. Such a method is characterized in that the step of extrusion is carried out in the presence of at least a halogen scavenger.



Rijksdienst voor Ondernemend
Nederland

RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Octrooiaanvraag 2016039

Classificatie van het onderwerp ¹ : A62D 3/34; C08J 11/06	Onderzochte gebieden van de techniek ² : C08J, A62D
Computerbestanden: EPODOC, WPI	Omvang van het onderzoek: Volledig
Datum van de onderzochte conclusies: 24 december 2015	Niet onderzochte conclusies: -

Van belang zijnde literatuur

Categorie ²	Vermelding van literatuur met aanduiding, voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of figuren.	Van belang voor conclusie(s)
D, X	JP 2000-290424 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 17 oktober 2000 * WPI samenvatting; TXPJPOEA computervertaling, paragraaf [0024], [0030], [0031], [0038], voorbeeld 8 * - - -	1-11
A	JP 2006-009033 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 12 januari 2006 * EPDOC samenvatting * - - - - -	

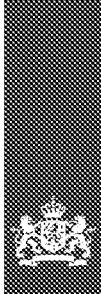
Datum waarop het onderzoek werd voltooid: 27 september 2016	De bevoegde ambtenaar: Dr. R. Boers Octrooicentrum Nederland, onderdeel van Rijksdienst voor Ondernemend Nederland
--	---

1 Gedefinieerd volgens International Patent Classification (IPC).

2 Verklaring van de categorie-aanduiding: zie apart blad.

Categorie van de vermelde literatuur:

- X: op zichzelf van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- Y: in samenhang met andere geciteerde literatuur van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- A: niet tot de categorie X of Y behorende van belang zijnde stand van de techniek
- O: verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek
- P: literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum
- T: niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding
- E: octrooiliteratuur gepubliceerd op of na de indieningsdatum van de onderhavige aanvrage en waarvan de indieningsdatum of de voorrangsdatum ligt voor de indieningsdatum van de onderhavige aanvrage.
- D: in de aanvrage genoemd
- L: om andere redenen vermelde literatuur
- &: lid van dezelfde octrooifamilie; corresponderende literatuur



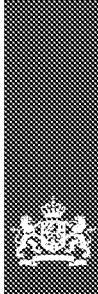
Rijksdienst voor Ondernemend
Nederland

AANHANGSEL

Behorende bij het Rapport betreffende het Onderzoek naar de Stand van de Techniek, Octrooiaanvraag 2016039

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooigeschriften genoemd in het rapport. De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per 27 september 2016. De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door Octrooicentrum Nederland gegarandeerd; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomende octrooigeschriften	Datum van publicatie
JP 2000290424	A 17-10-2000	(geen)	
JP 2006009033	A 12-01-2006	(geen)	



Rijksdienst voor Ondernemend
Nederland

SCHRIJFTELijke OPINIE

Octrooiaanvraag 2016039

Indieningsdatum: 24 december 2015	Voorrangsdatum:
Classificatie van het onderwerp ¹ : A62D 3/34; C08J 11/06	Aanvrager: Synbra Technology B.V.

Deze schriftelijke opinie bevat een toelichting op de volgende onderdelen:

- Onderdeel I Basis van de schriftelijke opinie
- Onderdeel II Voorrang
- Onderdeel III Vaststelling nieuwheid, inventiviteit en industriële toepasbaarheid niet mogelijk
- Onderdeel IV De aanvraag heeft betrekking op meer dan één uitvinding
- Onderdeel V Gemotiveerde verklaring ten aanzien van nieuwheid, inventiviteit en industriële toepasbaarheid
- Onderdeel VI Andere geciteerde documenten
- Onderdeel VII Overige gebreken
- Onderdeel VIII Overige opmerkingen

	De bevoegde ambtenaar: Dr. R. Boers Octrooicentrum Nederland, onderdeel van Rijksdienst voor Ondernemend Nederland
--	---

¹ Gedefinieerd volgens International Patent Classification (IPC).

Schriftelijke Opinie

Octrooiaanvrage 2016039

Onderdeel I Basis van de schriftelijke opinie

Deze schriftelijke opinie is opgesteld op basis van de op 24 december 2015 ingediende conclusies.

Onderdeel V Gemotiveerde verklaring ten aanzien van nieuwheid, inventiviteit en industriële toepasbaarheid

1. Verklaring

Nieuwheid	Ja: Conclusie(s) 6-8, 10, 11 Nee: Conclusie(s) 1-5, 9, 12
Inventiviteit	Ja: Conclusie(s) - Nee: Conclusie(s) 6-8, 10, 11
Industriële toepasbaarheid	Ja: Conclusie(s) 1-12 Nee: Conclusie(s) -

2. Literatuur en toelichting

In het rapport betreffende het onderzoek naar de stand van de techniek worden de volgende publicaties genoemd:

- D1: JP 2000-290424 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 17 oktober 2000
D2: JP 2006-009033 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 12 januari 2006

D1 openbaart een werkwijze voor het recycleren van EPS waarin polygebromeerde brandvertragingsmiddelen (zoals decabromodiphenyloxide) zijn opgenomen, omvattende het, eventueel in aanwezigheid van andere uitgangsmaterialen (zie paragraaf [0024]), in een extruder brengen van gerecycleerde EPS schuim deeltjes samen met een middel voor het wegvangen van halogenen (zoals barium of magnesium hydroxide samen met water) (zie paragraaf [0030], [0031], [0038]. voorbeeld 8).

Conclusies 1-5, 9 en 12 zijn derhalve bekend uit D1. Deze conclusies worden dan ook niet nieuw bevonden.

Het wordt niet inventief geacht om andere algemeen bekende middelen voor het wegvangen van broom te gebruiken dan de in D1 genoemde. De materie van conclusie 6 wordt derhalve niet inventief bevonden.

Conclusies 7 en 8 betreffen het gebruiken van andere EPS bronnen voor het te recyclen materiaal dan de bronnen genoemd in D1. Het wordt echter niet inventief geacht om andere geschikte bronnen van te recyclen EPS materiaal te gebruiken. De materie van conclusies 7 en 8 wordt derhalve niet inventief bevonden.

D1 vermeldt dat het gerecycleerde polymer na de behandeling dezelfde eigenschappen heeft als voor de behandeling, maar dat de gebromeerde organische verbindingen (vlamvertragers) vrijwel

Schriftelijke Opinie

Octrooiaanvrage 2016039

volledig verwijderd zijn.

Aangezien D1 aangeeft dat er andere uitgangsmaterialen toegevoegd kunnen worden aan het extrusie proces (zie [0024]) en er aangegeven wordt dat de eigenschappen van het gerecyclede polymeer door het proces niet veranderen, wordt het toevoegen van nieuwe (E)PS (schuim) deeltjes, al of niet samen met een blaasmiddel, voor de hand liggend gevonden. De materie van conclusies 10 en 11 wordt derhalve niet inventief bevonden.

D2 gebruikt een extrusie proces om halogeen bevattende vlamvertragers te extraheren uit het te recyclen polymeer.