

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 023 757**

51 Int. Cl.:

B29B 7/74	(2006.01) B29B 7/46	(2006.01)
B29B 9/02	(2006.01) B29K 105/24	(2006.01)
B29B 9/16	(2006.01)	
B29B 17/02	(2006.01)	
B29B 17/04	(2006.01)	
B29C 48/00	(2009.01)	
B29C 48/07	(2009.01)	
B29C 48/305	(2009.01)	
B29C 48/385	(2009.01)	
B29C 48/69	(2009.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.09.2020** **PCT/IB2020/058373**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.03.2021** **WO21048756**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2020** **E 20781400 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2025** **EP 4028232**

54 Título: **Proceso para la recuperación y desvulcanización de caucho reticulado**

30 Prioridad:

11.09.2019 IT 201900016061

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.06.2025

73 Titular/es:

F.LLI MARIS S.P.A. (100.00%)
Corso Moncenisio, 22
10090 Rosta (Torino), IT

72 Inventor/es:

MARIS, GIANFRANCO

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 3 023 757 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

Proceso para la recuperación y desvulcanización de caucho reticulado

5 Breve descripción de la invención

La invención se refiere a un proceso para la recuperación y desvulcanización de caucho reticulado.

10 Normalmente, el caucho que va a recuperarse está compuesto por desechos de procesos industriales y/o artículos que han llegado al final de su vida útil, procedentes de centros de recogida especializados y/o vertederos.

15 Las cadenas moleculares del caucho vulcanizado, normalmente, están unidas por enlaces químicos que se desarrollan a través de puentes de átomos de azufre que las unen transversalmente. El caucho vulcanizado, por tanto, posee una estructura similar a la de un polímero termoendurecible y no puede reutilizarse como tal en el ciclo de producción.

20 Se conocen plantas que administran al caucho reticulado una cantidad de energía tal que rompe los enlaces químicos creados por el azufre, de modo que el material elastomérico vuelve a su estado fisicoquímico original previo al tratamiento de vulcanización y está listo para reutilizarse en el ciclo de producción.

25 Sin embargo, a pesar de que los procesos de separación de desechos que resultan cada vez más selectivos y de alto rendimiento están volviéndose más generalizados, el caucho recogido para someterse a tratamientos de desvulcanización suele contener partículas de otras sustancias que contaminan el caucho desvulcanizado finalmente obtenido, comprometiendo sus propiedades.

El documento CN 102 344 592 A da a conocer un método para preparar una lámina de caucho regenerado enfriando y mezclando continuamente polvo de caucho desulfurado.

30 El documento EP 3 178 628 A1 da a conocer un método para producir una mezcla de caucho, en el que una mezcla de caucho de entrada se alimenta a una unidad sellada exteriormente, hermética a la presión y al gas a una presión de al menos 6,3 MPa y una temperatura de al menos 31 °C.

35 El documento EP 2 995 436 A1 da a conocer un proceso para producir un material compuesto polimérico relleno mediante un aparato que comprende dispositivos de extrusión primero y segundo.

El documento US 2013/119 575 A1 da a conocer un proceso para reciclar material de desecho de plástico, que incluye triturar, lavar, secar y aglomerar tal material de desecho.

40 El documento JP 2013 035272 A da a conocer un método para producir un gránulo para un material de moldeo usando una película laminada de un material difícilmente reciclable que tiene una capa de deposición de aluminio.

El documento EP 2 601 249 A1 da a conocer un proceso para reciclar y desvulcanizar caucho vulcanizado, mediante el uso de una extrusora corrotativa de doble husillo que tiene una razón L/D de 64 o más.

45 Mohammad Karrabi *et al.*, "A Study of EPDM Devulcanization in a Co-rotating Twin-screw Extruder", Iranian Polymer Journal 16(5), 2007, páginas 327-335, da a conocer un proceso para desvulcanizar EPDM en una extrusora corrotativa de doble husillo que tiene una razón L/D de 40.

50 Said Seghar *et al.*, "Thermomechanical Devulcanization and Recycling of Rubber Industry Waste", Resources Conservation and Recycling, vol. 144, 1 de mayo de 2019, páginas 180-186 da a conocer un proceso para desvulcanizar desechos de caucho mediante el uso de una extrusora de doble husillo.

55 Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para superar este inconveniente debido a las impurezas inevitablemente presentes en el caucho vulcanizado que va a procesarse.

Este objeto se logra por medio de un proceso para la recuperación y desvulcanización de caucho reticulado que tiene las características indicadas en la reivindicación 1. Las características preferidas del proceso de la invención se describen en las reivindicaciones dependientes de la reivindicación 1.

60 La presente invención satisface las necesidades actuales en el mercado en cuanto a la pureza de los cauchos desvulcanizados, permitiendo llevar a cabo un proceso de recuperación no degradante que requiere un aporte energético reducido y produce un material de plástico final, desvulcanizado y sustancialmente libre de impurezas y contaminantes.

65 Otras ventajas y características de esta invención resultarán evidentes a partir de la descripción detallada a continuación, proporcionada a modo de ejemplo no limitativo con referencia a los dibujos adjuntos, en donde:

La figura 1 es una vista en alzado esquemática de una planta para implementar el proceso de la invención, que para mayor claridad se ha dividido en dos partes,

5 la figura 2 es una vista en planta esquemática de la planta de la figura 1,

la figura 3 es una vista a escala ampliada de un detalle de la figura 2,

la figura 4 es una vista en sección de según la línea IV-IV de la figura 1,

10 la figura 5 ilustra una vista en sección según la línea V-V de la figura 1, y

la figura 6 es una vista a escala ampliada de otro detalle de la figura 2.

15 Una planta para la recuperación y desvulcanización del caucho vulcanizado 10 comprende (figuras 1 y 2) un molino 12 para la molienda y desvulcanización del caucho 10, aguas abajo del cual se encuentra un homogeneizador 14 y una unidad de dosificación gravimétrica/volumétrica 16, que alimenta las partículas de caucho producidas en el molino 12 a un dispositivo 18 que alimenta a la fuerza dichas partículas a una extrusora de desvulcanización de doble husillo 20.

20 Aguas abajo de la extrusora de doble husillo 20 se encuentra una extrusora de un solo husillo 22, equipada con una bomba de engranajes 24, un filtro 26 para el caucho desvulcanizado y una boquilla de extrusión 28 en forma de ranura, de donde emerge caucho desvulcanizado en forma de una tira u hoja.

25 Aguas abajo de la boquilla de extrusión 28 se encuentran un tanque 30 que contiene agua de enfriamiento, un túnel de eliminación de agua y secado 32 y un dispositivo 33 para recoger la tira o lámina de caucho desvulcanizado.

30 El dispositivo de alimentación forzada 18 se conoce *per se* y permite una fácil introducción en la extrusora de doble husillo 20 de partículas de caucho vulcanizado que tienen diferente forma, tamaño de partícula y densidad aparente. El dispositivo está formado normalmente (figura 3) por una tolva 34 y un cilindro 36 dentro del cual giran uno o más husillos 38 con geometría cónica o cilíndrica; está situado verticalmente con respecto a la extrusora (o lateralmente en realizaciones no mostradas) y puede tener accionamiento mecánico, eléctrico o neumático, para forzar las partículas de caucho vulcanizado en la extrusora de doble husillo 20. El uso de tal dispositivo 18 aumenta la tasa de llenado de los volúmenes libres de los husillos de la extrusora 20 y ha demostrado ser particularmente eficaz en el procesamiento de cauchos vulcanizados expandidos, normalmente con una densidad de entre 50 y 350 kg/m³. En este caso, un mayor llenado de los husillos permite un aumento considerable de la productividad, es decir, superior al 100 % en comparación con el caso en donde el dispositivo de alimentación forzada 18 está ausente, reduciendo aún más drásticamente la degradación del caucho por un exceso de velocidad de

40 cizallamiento.

La velocidad de cizallamiento (o velocidad de cizallamiento geométrica) se mantiene constante dentro de la extrusora 20 en toda su longitud, lo que permite romper los enlaces cruzados entre las cadenas moleculares del caucho y evitar la posible degradación del caucho desvulcanizado. La alta tasa de llenado de la extrusora 20, determinada por el dispositivo de alimentación forzada 18, garantiza que, en cada zona, haya una presencia constante de material para que el avance, así como las tensiones conferidas, sean uniformes. A la inversa, en ausencia del dispositivo de alimentación forzada 18, el material procesado estaría sujeto, debido a su forma y densidad, a diferentes velocidades de cizallamiento dentro de la extrusora 20, lo que podría degradarlo. Asimismo, en la transición de caucho vulcanizado a caucho desvulcanizado, la alta tasa de llenado facilita el enfriamiento que también es capaz de contrarrestar la degradación.

Además, el dispositivo de alimentación forzada 18 aumenta la flexibilidad operativa de la planta al permitir que se procesen partículas con diferente tamaño de partícula en forma de polvos o gránulos con un tamaño de entre 0,2 y 15 mm.

55 La extrusora de doble husillo 20 está ventajosamente compuesta por módulos cilíndricos que normalmente tienen una longitud igual a 4 veces el diámetro exterior de los husillos y están montados en serie para formar un cilindro continuo. Normalmente, la extrusora de doble husillo 20 tiene una longitud al menos igual a 64 veces el diámetro exterior de los husillos, y preferiblemente no superior a 80 veces el diámetro exterior de los husillos.

60 La extrusora 20 está provista de un dispositivo de termostatación que, por un lado, comprende una pluralidad de resistencias eléctricas unidas a la superficie exterior del cilindro, y por el otro (figura 4) un circuito de enfriamiento de agua formado por una pluralidad de orificios tubulares 40 obtenidos como un laberinto que se extienden paralelos al eje longitudinal 42 de la extrusora en la pared 44 del cilindro relativo alrededor de la cavidad central del mismo. Al ajustar la alternancia de las fases de calentamiento y enfriamiento de la manera deseada, la energía administrada al material elastomérico se mantiene bajo control, evitando su degradación después de la ruptura de

65

los enlaces químicos reticulados entre las cadenas moleculares.

La razón entre el diámetro exterior e interior de los husillos está entre 1,22 y 1,78 y preferiblemente entre 1,55 y 1,78. De manera conocida *per se* y no ilustrada en las figuras, las secuencias de elementos de transporte y mezclado están configuradas individualmente en los ejes de múltiples filas de los husillos, particularmente que

5

La densidad de par está entre 11 y 18 Nm/cm³ y garantiza, junto con una velocidad de rotación de los husillos de entre 15 y 600 rpm, una alta tasa de llenado de los husillos con una velocidad de cizallamiento que permanece baja y constante en toda la longitud de la extrusora 20. El resultado final es una mayor productividad, con valores máximos de hasta el 40-60 % y una temperatura de funcionamiento inferior con respecto al caso en donde se usa una extrusora que tiene parámetros geométricos similares con la misma velocidad de rotación de los husillos pero con una menor densidad de par.

10

15

La extrusora de un solo husillo 22 comprende de manera conocida *per se* un cilindro y un motor principal conectados mecánicamente a un reductor de velocidad conectado a su vez a un husillo plastificador que gira dentro del cilindro, cuya longitud es normalmente igual a de 8 a 20 veces el diámetro del husillo respectivo.

20

La extrusora 22 está provista de un dispositivo de termostatación que comprende por un lado una pluralidad de resistencias eléctricas fijadas en la superficie exterior del cilindro y por otro lado un circuito de enfriamiento de agua formado (figura 5) con una pluralidad de orificios tubulares 46 obtenidos como un laberinto que se extiende paralelo al eje longitudinal 48 de la extrusora 22 en la pared 50 del cilindro en forma de una corona circular alrededor de la cavidad central del mismo.

25

El husillo para transportar el material al interior del cilindro puede ser del tipo con enfriamiento forzado por circulación interna de agua.

30

El filtro 26 del que está provista la extrusora 22 incluye una rejilla convencional y puede ser del tipo semiautomático o automático, permitiendo ambos tipos un flujo continuo del material fundido por dos canales distintos. Cabe destacar que, a diferencia del tipo semiautomático, el tipo automático puede garantizar una producción continua sin la supervisión técnica de los operarios.

35

La presencia del filtro 26 aumenta la resistencia que encuentra el caucho para avanzar a lo largo de la extrusora 22 provocando un aumento de presión y, consecuentemente, de temperatura, lo que podría provocar una degradación del mismo.

40

Sin embargo, este efecto se compensa por el dispositivo de termostatación, en particular por el circuito de enfriamiento de agua preferiblemente doble, junto con la acción de mezclado ejercida por el husillo, que uniformiza la temperatura poniendo en contacto gradualmente nuevas porciones de caucho con las superficies enfriadas del husillo y el cilindro. La combinación de estas medidas consigue así reducir significativamente la temperatura del caucho desvulcanizado.

45

Ventajosamente, la boquilla 28 a la salida de la extrusora 22 tiene una geometría variable, de modo que permite determinar de manera deseada las dimensiones de la tira o lámina de caucho desvulcanizado extruido.

50

La planta comprende además medios para permitir que el caucho desvulcanizado pase de la extrusora de doble husillo 20 a la extrusora de un solo husillo 22. Particularmente, la figura 6 ilustra un elemento de conexión 52 para la conexión directa de la extrusora de doble husillo 20 a la extrusora de un solo husillo 22.

55

En realizaciones alternativas de la invención no ilustradas en las figuras, los medios anteriormente mencionados para permitir que el caucho desvulcanizado pase de la extrusora de doble husillo 20 a la extrusora de un solo husillo 22 pueden incluir:

- una tolva que recoge el caucho desvulcanizado extruido de la extrusora de doble husillo 20 y lo alimenta a la extrusora de un solo husillo 22; o

60

- uno o más pares de rodillos de presión enfrentados, que transfieren una tira de caucho desvulcanizado procedente de la extrusora de doble husillo 20 a la extrusora de un solo husillo 22.

65

La planta descrita anteriormente puede usarse para procesar elastómeros vulcanizados que tienen sustancialmente cualquier naturaleza química y previamente usados para fabricar cualquier tipo de artículos, tales como en particular neumáticos para automóviles, vehículos pesados y aviones. Ejemplos de elastómeros que pueden desvulcanizarse son caucho natural (NR), caucho de butadieno (BR), caucho de etileno propileno (EPR), caucho de estireno butadieno (SBR), caucho de nitrilo (NBR), caucho de monómero de etileno propileno dieno

(EPDM), caucho de isopreno (IR), caucho de cloropreno (CR), caucho acrílico, caucho de silicona, así como poliuretanos y polietilenos clorosulfonados.

5 Cabe señalar que no deben añadirse otras sustancias a los elastómeros que van a procesarse, tales como materiales termoplásticos o aditivos de proceso, lo que consecuentemente reduce los costes de proceso así como el impacto ambiental asociado con el uso de los mismos.

10 Específicamente, el caucho vulcanizado se envía al molino 12, que lo reduce a partículas del tamaño deseado, y luego al homogeneizador 14. Las partículas de caucho así obtenidas se introducen entonces por medio del dispensador 16 en el dispositivo de alimentación forzada 18 que las alimenta a la extrusora de doble husillo 20 que realiza la desvulcanización del caucho.

15 La extrusora 20 funciona a una temperatura de entre 35 y 450 °C, con una velocidad de rotación de los husillos de entre 15 y 600 rpm, y una densidad de par de entre 11 y 18 Nm/cm³, dando como resultado una alta tasa de llenado de los husillos y una velocidad de cizallamiento sustancialmente constante durante todo el desarrollo longitudinal de la extrusora de doble husillo.

20 El enfriamiento del material puede facilitarse por la inyección de agua en uno o más puntos 54 de la extrusora de doble husillo 20 ubicados a una distancia igual a al menos 32 veces el diámetro exterior de los husillos desde la sección inicial, es decir, sólo después de que haya tenido lugar la desvulcanización. La cantidad de agua inyectada puede estar entre el 1 y el 30 % en peso respecto a la cantidad de caucho procesado. El agua inyectada y posteriormente vaporizada, así como otros componentes gaseosos producidos por la desvulcanización, pueden eliminarse de manera conocida *per se* por medios de desgasificación 56 tales como husillos de extracción o bombas de succión ubicadas en uno o más conductos de descarga que se ramifican transversalmente desde el cilindro de la extrusora 20. La distancia entre un punto de inyección de agua 54 y el posterior punto de desgasificación 56 es preferiblemente de entre 4 y 24 veces el diámetro exterior de los husillos, e incluso más preferiblemente de entre 8 y 16 veces el diámetro exterior de los husillos.

30 La inyección de agua permite bajar la temperatura del caucho en aproximadamente 20-30 °C en relación con el funcionamiento en condiciones anhidras, para evitar fenómenos de degradación inducidos por la temperatura y reducir el olor del caucho desvulcanizado producido por la acción de extracción que ejerce el vapor sobre las sustancias que generan este olor. La inyección de agua que enfría repentinamente el caucho inmediatamente después de la desvulcanización también tiene el efecto de aumentar su viscosidad Mooney en aproximadamente un 6 %.

35 El caucho desvulcanizado que sale de la extrusora de doble husillo 20 se guía posteriormente a través del elemento de conexión 52 hacia la extrusora de un solo husillo 22 donde su temperatura se reduce en aproximadamente 15-30 °C.

40 Al atravesar el filtro 26, se detienen los grumos de sustancias extrañas normalmente presentes originalmente en el caucho que va a procesarse, de manera que dicho caucho se purifica, alcanzando un nivel cualitativo comparable al del producto virgen.

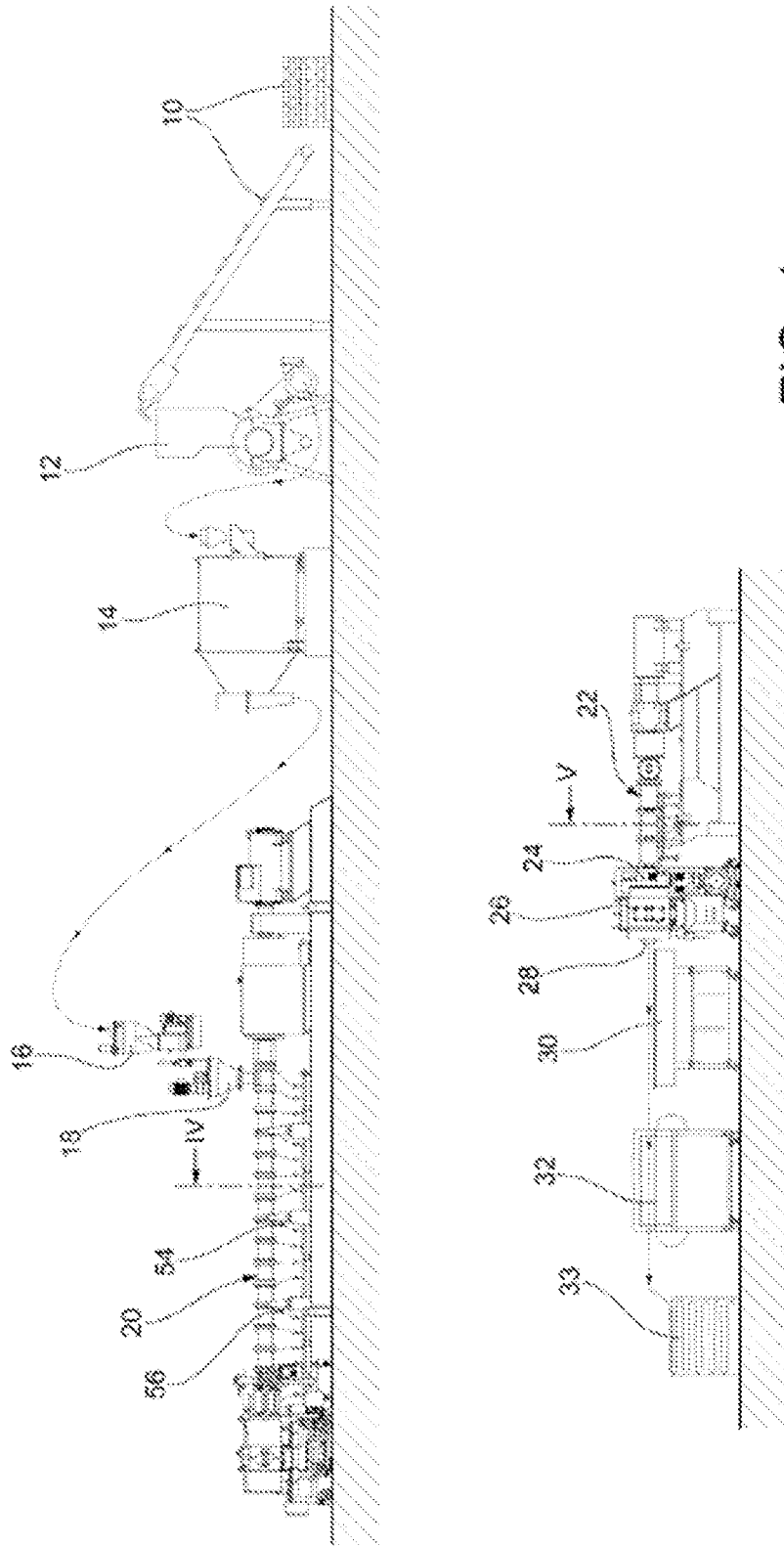
45 El caucho finalmente se extruye a través de la boquilla 28 en forma de una tira o lámina, que se hace pasar por inmersión al tanque 30 para enfriarse adicionalmente por el agua contenida en el mismo. Ventajosamente, el agua puede contener aditivos antiaglomerantes.

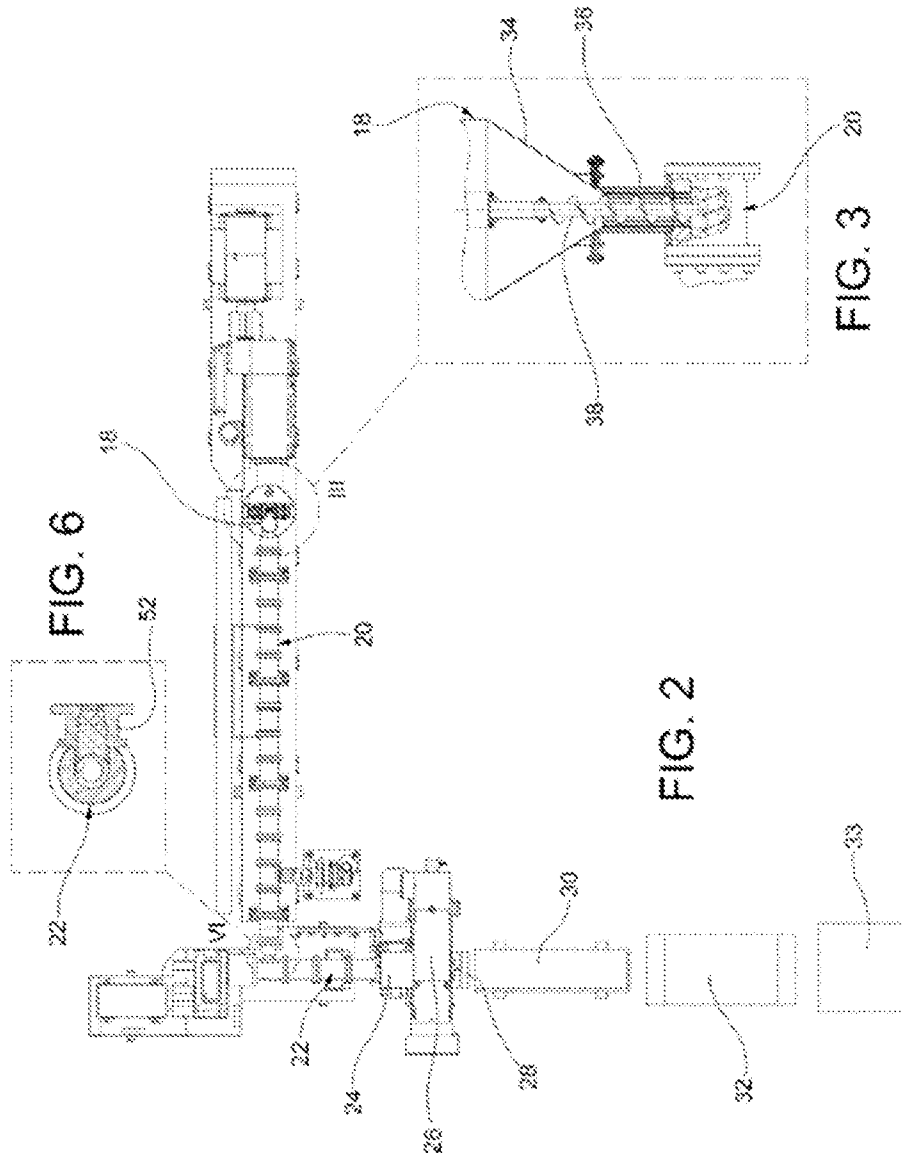
50 Finalmente, la tira o lámina que sale del tanque 30 se hace pasar al túnel de secado 32 y finalmente se envía al dispositivo de recogida 33.

Naturalmente, sin perjuicio del principio de la invención, los detalles de implementación y las realizaciones pueden variar ampliamente con respecto a lo que se ha descrito meramente a modo de ejemplo, sin por ello apartarse del alcance de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la recuperación y desvulcanización de caucho vulcanizado (10) mediante el uso de una planta que comprende:
5
- un molino (12) para moler dicho caucho vulcanizado en partículas,
- una extrusora de doble husillo (20) para la desvulcanización, que está provisto de un dispositivo (18) para la alimentación forzada de dichas partículas de caucho vulcanizado y un dispositivo de termostatación,
10
- una extrusora de un solo husillo (22) dispuesta aguas abajo de dicha extrusora de doble husillo (20), y provista de un dispositivo de termostatación, un filtro (26) para el caucho desvulcanizado y una boquilla de extrusión (28) en forma de ranura, de la cual sale el caucho desvulcanizado en forma de una tira o lámina, y
15
- un dispositivo de enfriamiento de la tira o lámina de caucho desvulcanizado,
20
en donde dicha extrusora de doble husillo (20) funciona a una temperatura de entre 35 y 450 °C, una velocidad de rotación del husillo de entre 15 y 600 rpm, y una densidad de par de entre 11 y 18 Nm/cm³, de modo que la velocidad de cizallamiento permanece sustancialmente constante en toda la extensión longitudinal de la extrusora de doble husillo (20).
2. Proceso según la reivindicación 1, en donde la razón entre el diámetro exterior y el diámetro interior de los husillos de la extrusora de doble husillo (20) está entre 1,22 y 1,78 y preferiblemente entre 1,55 y 1,78.
25
3. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha extrusora de doble husillo (20) tiene una longitud al menos igual a 64 veces el diámetro exterior de los husillos, y preferiblemente no más de 80 veces el diámetro exterior de los husillos.
30
4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha planta comprende además, para la transferencia del caucho desvulcanizado desde la extrusora de doble husillo (20) a la extrusora de un solo husillo (22):
35
- un elemento de conexión (52) para la conexión directa de la extrusora de doble husillo (20) a la extrusora de un solo husillo (22); o
- una tolva que recoge el caucho desvulcanizado extruido de la extrusora de doble husillo (20) y lo alimenta a la extrusora de un solo husillo (22); o
40
- al menos un par de rodillos de presión enfrentados que transfieren una tira de caucho desvulcanizado procedente de la extrusora de doble husillo (20) a la extrusora de un solo husillo (22).
5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha boquilla (28) tiene una geometría variable.
45
6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho dispositivo de enfriamiento consiste en un tanque (30) lleno de agua, en donde se sumerge la tira o lámina de caucho desvulcanizado.
50
7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se inyecta agua en al menos un punto de la extrusora de doble husillo (20) ubicado a una distancia de la entrada igual a al menos 32 veces el diámetro exterior de los husillos.
- 55 8. Proceso según la reivindicación 7, en donde dicha extrusora de doble husillo (20) está provista de medios de desgasificación para eliminar los gases y/o vapores formados en la misma.
9. Proceso según la reivindicación 8, en donde la distancia entre el punto de inyección de agua y el punto posterior en donde están ubicados dichos medios de desgasificación es de entre 4 y 24 veces el diámetro exterior de los husillos.
60
10. Proceso según la reivindicación 9, en donde la distancia entre el punto de inyección de agua y el punto posterior en donde están ubicados dichos medios de desgasificación es de entre 8 y 16 veces el diámetro exterior de los husillos.
65





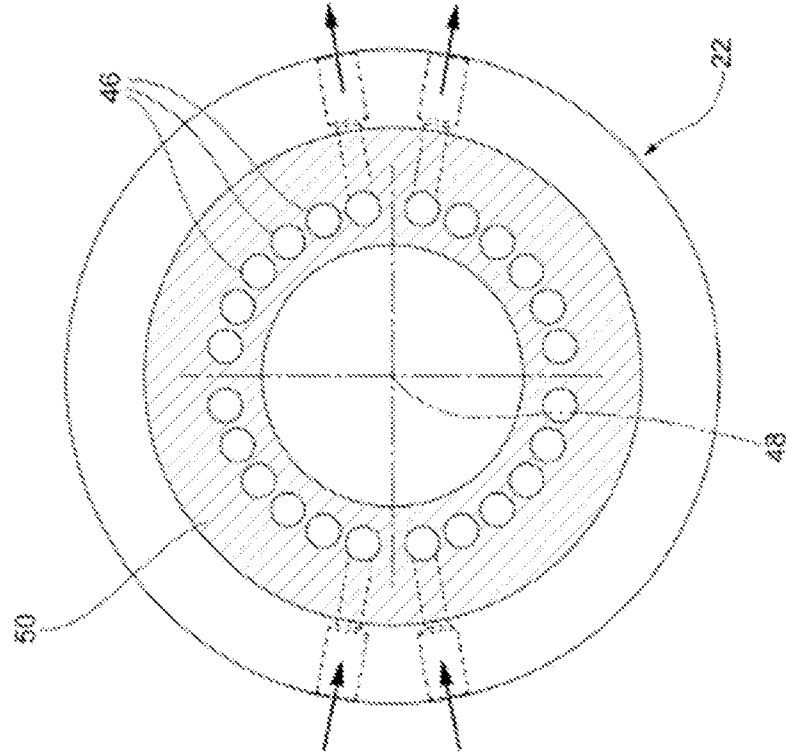


FIG. 5

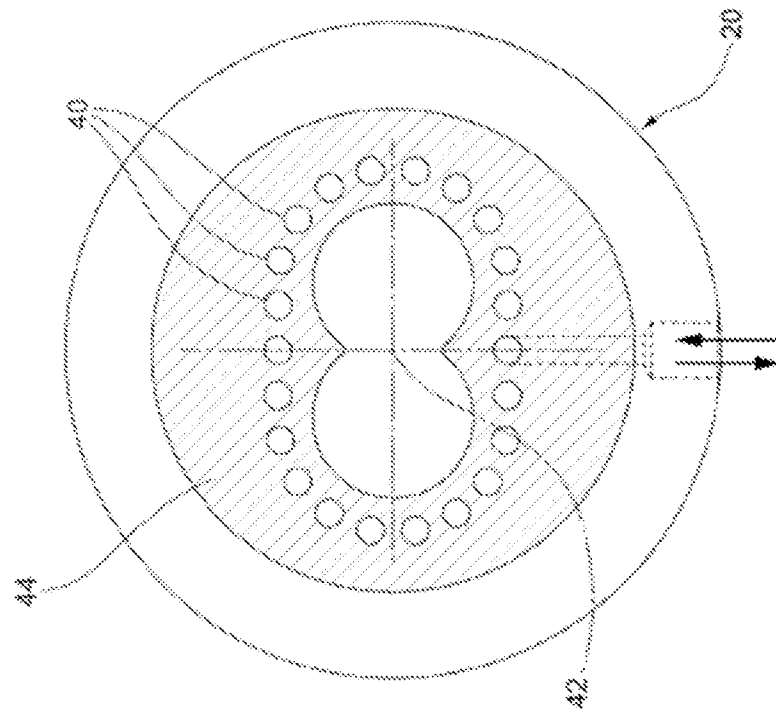


FIG. 4