

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 449**

51 Int. Cl.:

C08J 11/10 (2006.01)

C10G 1/10 (2006.01)

C08C 19/08 (2006.01)

C08L 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2019 PCT/IB2019/060465**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2020 WO20115689**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2019 E 19849001 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2024 EP 3892674**

54 Título: **Proceso de desvulcanización del caucho**

30 Prioridad:

05.12.2018 PT 2018115191

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

23.10.2024

73 Titular/es:

**ALERTA PLATEIA, LDA. (100.0%)
Rua Da Mona, S/ncamos, Lixa - Felgueiras
4615-380 Caramos, PT**

72 Inventor/es:

TEIXEIRA FERREIRA, ANTÓNIO

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 983 449 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 de desvulcanización del caucho

5 **SECTOR DE LA INVENCION**

La presente invención se enmarca dentro del campo del procesado y reciclaje de residuos del caucho, específicamente de la industria del calzado, pero no sólo de esta industria, también de la industria del automóvil, de electrodomésticos, de materiales de construcción, entre otras. Más específicamente, esta invención divulga un proceso de desvulcanización del caucho.

10 **ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR**

Los métodos actuales de desvulcanización, además de su rendimiento mucho menor y de que comprometen las propiedades del material resultante, también tienen una sostenibilidad económica y medioambiental reducida.

El proceso divulgado en la presente invención permite obtener un rendimiento de desvulcanización superior al 70 % utilizando cauchos procedentes de diversas industrias y que serán reutilizados, conservando sus propiedades como si se utilizara caucho virgen. De hecho, el caucho puede ser procesado y revulcanizado, como el caucho virgen, y por lo tanto utilizado como una nueva materia prima.

Desde un punto de vista técnico, la presente invención divulga un novedoso proceso de desvulcanización que aborda el secuestro del azufre de cadena utilizando sales de cobre, y también la ruptura de los enlaces C-S de la cadena utilizando catalizadores, además de permitir el monitoreo de la reacción para la reutilización de los residuos de caucho sin pérdida significativa de sus propiedades finales. Desde un punto de vista medioambiental, el método de la presente invención, a diferencia de las técnicas actuales que emplean altas temperaturas, proporciona una drástica reducción de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COVs) y del consumo energético, siendo por tanto más respetuoso con el medio ambiente y menos arriesgado para la salud de los trabajadores.

El caucho desvulcanizado por el proceso divulgado en la presente invención tiene un alto valor añadido, generando un efecto disruptivo en el mercado.

De hecho, la industria portuguesa del calzado se distingue cada vez más por la calidad, la comodidad y el diseño exquisito y original de sus productos. Esto explica el aumento de las exportaciones registrado en los últimos años. Es uno de los mercados industriales fuertes a nivel nacional y, asociada a este sector, está la industria del caucho, principalmente para la fabricación de suelas de zapatos. La alta calidad, característica de la industria portuguesa del calzado, es el resultado de la alta calidad de las materias primas, del excelente diseño de los productos y de las técnicas de fabricación en las que se emplea el caucho.

Sin embargo, existe una carencia en lo que se refiere a los programas de reciclaje de elastómeros vulcanizados que permiten una desvulcanización efectiva del caucho, como el caucho vulcanizado de los neumáticos -de lejos, la mayor cantidad de productos de caucho fabricados en todo el mundo- que se ha convertido en un problema medioambiental, social y económico. Por ejemplo, en la Unión Europea, los neumáticos fuera de uso (NFU) procedentes de los automóviles no pueden enviarse actualmente a los vertederos y deben reciclarse. En Portugal, esto implica procesar más de 83.000 toneladas/año de neumáticos que se recogen para su recuperación, de las cuales más de 22.000 toneladas/año se destinan a la recuperación energética (combustión en hornos). Esta recuperación es una medida de final, ya que el caucho sólo se está utilizando como combustible alternativo, sin aprovechar sus propiedades como material elastomérico. Estos datos muestran la magnitud del problema y la necesidad de encontrar nuevas alternativas para la reutilización del caucho como materia prima para aplicaciones de alto valor añadido. Si se reutilizara el caucho tras su desvulcanización sin incorporar soluciones tecnológicas costosas, siempre que sus propiedades finales sean similares a las del caucho virgen, los materiales resultantes tendrían bajos costes económicos, un excelente ejemplo de economía circular.

Tras la desvulcanización, el caucho puede procesarse y revulcanizarse, como el caucho virgen, y así utilizarse como nueva materia prima. Sin embargo, actualmente no existe en el mercado ningún proceso de desvulcanización suficientemente eficaz y rentable.

Los procesos actuales de desvulcanización son variados, pero pueden clasificarse en dos categorías. Por un lado, los procesos físicos en los que el material reticulado se somete a estrés (estrés mecánica, radiación, etc.) que conducen a la ruptura de los enlaces químicos más débiles y, por tanto, a la destrucción de la reticulación dada por los enlaces C-S entre otros, incluyendo alguna parte de los enlaces C-C de las cadenas principales. Sin embargo, la ruptura de estos últimos enlaces C-C conduce a la degradación de las propiedades del material final. Por otro lado, los procesos químicos descritos en la literatura, donde la desvulcanización se lleva a cabo mediante la adición de agentes químicos en los que se pretende romper

selectivamente los enlaces C-S manteniendo intactos los enlaces C-C, se han revelado hasta el momento insuficientemente eficaces y rentables, no habiendo originado métodos de producción con expresión cuantitativa de significación práctica. El proceso de producción del calzado, en particular de las suelas de caucho, implica típicamente el uso de materias primas de caucho virgen de estireno-butadieno (SBR), caucho natural (NR) o caucho monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), así como el uso de siliconas. Tras la producción, se obtiene un material polimérico con alto rendimiento de adherencia, resistencia térmica y durabilidad. Las soluciones termomecánicas para la desvulcanización no se aplican a todos los tipos de elastómeros (sólo a NR/SBR/NBR/EPDM) ni a todos los sistemas de vulcanización (sólo con azufre) y provocan un aumento significativo de la temperatura del material, que puede afectar a algunas características mecánicas del material tras la revulcanización. En las soluciones químicas mecánicas, el coste de los catalizadores tiene un gran impacto en la competitividad debido a la adición de un nuevo ingrediente a la formulación, lo que aumenta los costes de estos métodos. Además, existen límites a estas aplicaciones debido a las restricciones ecológicas, sobre todo legales, que limitan la mayoría de estos productos químicos en los países occidentales.

Desvulcanización Química/Termoquímica

Desde los años sesenta se utilizan compuestos químicos para desvulcanizar el caucho de los neumáticos fuera de uso. Originalmente, la mayoría de los procesos de desvulcanización química implicaban la mezcla de partículas de caucho reducidas y reactivos químicos en un mezclador, y el control de la temperatura y la presión, lo que se parecía más a los procesos de recuperación por sinterización. En general, el caucho se introduce en un mezclador con un agente de evaporación y luego se calienta. Pero las condiciones de temperatura y presión más elevadas que se emplean provocan una severa degradación del polímero junto con la escisión del enlace cruzado, lo que hace que estos procesos sean menos atractivos.

Desvulcanización con cloruro de hierro y fenilhidrazina

Se informa de un proceso que regenera el caucho vulcanizado tratando el material a temperatura ambiente y presión atmosférica durante varias horas con cloruro de hierro y fenilhidrazina, donde la fenilhidrazina es el reactivo principal y el FeCl_2 actúa como catalizador (Kawabata 1981; Tamashita et al., 1978). Aunque se afirma que es un método de desvulcanización, este proceso es esencialmente un método de recuperación en el que la desvulcanización se consigue por oxidación y degradación de la cadena de caucho. Si el oxígeno está presente en concentración suficiente, se forman varios radicales que degradarán las moléculas de caucho mediante la "oxidación de Bolland" (van Krevelen y Nijenhuis, 2009).

Catálisis de Transferencia de Fase

Los principios de la catálisis por transferencia de fase también se han utilizado para desvulcanizar cauchos curados con una sal iónica disuelta en un disolvente orgánico, que intercambian sus aniones con un ion hidroxilo cuando se exponen a un medio alcalino (Nicholas, 1979; 1982). La sal iónica que transporta el ion hidroxilo se difunde en el caucho y reacciona con el azufre, rompiendo los enlaces cruzados con una pequeña escisión de la cadena principal. Las partículas de caucho reticulado pueden considerarse como una fase de hidrocarburos viscosa. De acuerdo con este método, si los iones de hidróxido pueden transportarse de este modo a velocidades aceptables, los enlaces cruzados polisulfídicos pueden romperse selectivamente. La ruptura de los enlaces cruzados monosulfídicos también se espera sin una escisión significativa de la cadena principal. Pero la escisión de los enlaces cruzados monosulfídicos no se produce sólo según esta reacción en el caso del caucho reticulado, ya que la desprotonación es la reacción más viable. Se ha afirmado la ruptura del 70 al 75 por ciento de los enlaces cruzados con este proceso. Cuando esta materia reciclada se mezcla con caucho nuevo, se obtienen propiedades mecánicas comparables a las de la mezcla de control sin caucho reciclado.

Además de los procesos de desvulcanización del caucho descritos anteriormente, también existen:

- Desvulcanización por microondas;
- Desvulcanización mediante CO_2 supercrítico;
- Desvulcanización mediante métodos biológicos (biodesvulcanización);
- Desvulcanización por ultrasonidos;
- Combinaciones de dos o más de los métodos anteriores.

Hasta el momento, ninguno de los métodos existentes presenta una solución definitiva en comparación con los demás en el tratamiento de desvulcanización de los residuos de caucho, por lo que se pierde la mayor

parte de su valor potencial.

Actualmente no existen industrias que produzcan caucho desvulcanizado, con las especificaciones adecuadas para su uso como materia prima y que pueda sustituir parcial o totalmente en la formulación de compuestos de la misma cantidad de polímeros de caucho vírgen, como el caucho natural (NR) o el caucho sintético (SBR).

La Patente WO2003029337A1 divulga un proceso para regenerar caucho vulcanizado curado con azufre, combinando restos de caucho vulcanizado finamente molidos dentro de una extrusora especializada de doble tornillo capaz de proporcionar un fuerte cizallamiento y una mezcla justo a tiempo; añadiendo un agente de recuperación a la extrusora; y masticando los restos de caucho y el agente de recuperación dentro de la extrusora hasta que los restos de caucho sean desvulcanizados. También divulga una composición única de agente de recuperación, que incluye preferentemente los siguientes compuestos: aceleradores TBBS, ZMBT, MBT y TMTM; activadores óxido de cinc y ácido esteárico; y sales de cinc de ácidos grasos y azufre.

La Patente WO2012134266A2 divulga un agente de desvulcanización y un proceso para reciclar caucho, el agente de desvulcanización incluyendo uno o más reactivos de desvulcanización y al menos un activador de desvulcanización, donde los reactivos de desvulcanización incluyen uno o más derivados de fenilendiamina, derivados de dihidroquinolina y/o derivados de quinona-diimina.

El objeto de la presente invención es superar de forma innovadora las desventajas anteriormente mencionadas del estado de la técnica anterior.

Más específicamente, esta invención se refiere a:

- Un proceso innovador de desvulcanización del caucho en el que se pueden alcanzar mayores rendimientos, es decir, con este proceso es posible conseguir una ruptura de los puntos de reticulación superior al 70 % y hacerlo a gran escala;
- Proporcionar caucho desvulcanizado de mayor calidad y con mayor sostenibilidad económica y ambiental, a partir de residuos de caucho reciclado ampliamente disponibles en Portugal y también en Europa, como el caucho reciclado de neumáticos.
- El caucho desvulcanizado obtenido por el proceso de la presente invención puede ser reutilizado en una amplia gama de industrias/productos, haciéndolos más sostenibles y con mayor valor añadido. Además de las suelas de calzado, las industrias y/o productos susceptibles de utilizar el caucho desvulcanizado obtenido por el proceso de la presente invención serán la industria de fabricación de componentes de automoción, electrodomésticos y materiales de construcción, entre otros.

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

La presente invención divulga así un proceso innovador de desvulcanización del caucho, que permite una desvulcanización de aproximadamente un 70 % basada en nuevas técnicas de secuestro del azufre (S) presente en el caucho con ruptura de los enlaces carbono-azufre (C-S), de forma que el caucho desvulcanizado pueda ser reutilizado como materia prima en las industrias del calzado, del automóvil, de electrodomésticos, de materiales de construcción y otras. El proceso de esta invención permitirá sustituir una parte significativa de la materia prima que es utilizada por las industrias mencionadas, reutilizando así residuos de caucho vulcanizado, como polvo de caucho reciclado de neumáticos.

El caucho desvulcanizado obtenido por el proceso de la presente invención puede ser distribuido a granel, micronizado o en su forma más habitual de pasta desvulcanizada.

Este proceso permite producir una media de 400 toneladas/mes. La tasa de reutilización de estos residuos de caucho puede llegar al 100 %, y se reutilizan comúnmente en una amplia gama de aplicaciones industriales, como ya se ha mencionado, concretamente como sustituto de parte de la materia prima nueva, por ejemplo, en la producción de suelas de calzado.

La presente invención se define por las reivindicaciones adjuntas.

DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

Figura 1 - Representación esquemática de la eliminación irreversible de los átomos de azufre presentes en el caucho vulcanizado.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Además de los métodos anteriormente descritos para desvulcanizar el caucho, existe también la desvulcanización por ruptura de los enlaces C-S.

En la matriz polimérica de un caucho vulcanizado, se destacan tres tipos de enlaces: el enlace

carbono-carbono (C-C), con EC-C = 370 kJ/mol, el enlace carbono-azufre (C-S), con EC-S = 310 kJ/mol, y el enlace azufre-azufre (S-S), con ES-S = 270 kJ/mol (Barbosa, Nunes, & Ambrósio, 2017) (Myhre, Saiwari, Dierkes, & Noordermeer, 2012).

5 El objeto de la presente invención es un proceso continuo catalizado para la desvulcanización del caucho que conduce a la ruptura de los enlaces S-S y C-S, que corresponden a los puntos de reticulación del polímero, sin romper, sin embargo, los enlaces C-C responsables de la longitud y estructura de las cadenas poliméricas, permitiendo así que las propiedades del caucho desvulcanizado permanezcan lo más similares posible a las del caucho virgen original, y promoviendo la ruptura selectiva de los enlaces de azufre.

10 Esta ruptura selectiva de enlaces se potencia mediante la adición de catalizadores que presentan una mayor selectividad de azufre. En la bibliografía se mencionan varias familias de catalizadores, desde aminas hasta compuestos de azufre o cobre, entre otros (Abraham, Cherian, Elbi, Pothen, & Thomas, 2011) (Saiwari, 2013) (Deivasigamani, Nanjan, & Mani, 2017).

15 En una realización preferente, los residuos de caucho se recogen de diversas industrias que utilizan este material como la industria de componentes del calzado, la industria del calzado, la industria del automóvil, entre otras, concretamente productos como suelas, correas, recortes, rebabas, neumáticos (retirándose el componente metálico), etc.

20 A continuación, el material a reciclar pasa por una trituradora para obtener un grano de aproximadamente 5 a 10 cm, y después este material será granulado hasta obtener un grano de unos 5 a 7 mm.

25 Ventajosamente, el granulado se molerá a continuación hasta que alcance un tamaño de partícula de 0,5 a 0,8 mm y se introducirá en sacos big-bag.

Este granulado se pesa adecuadamente y se le añaden diversos aditivos, como el carburo de calcio, sílice, resina, aceite y catalizadores, y todos estos compuestos se mezclan adecuadamente para obtener una mezcla homogénea.

30 De acuerdo con el proceso de la presente invención, se utilizan catalizadores que actúan como nucleófilos, que son el cemento en polvo.

35 En otra realización preferente, los catalizadores nucleófilos están presentes en un porcentaje en peso, teniendo en cuenta el peso total de la mezcla, comprendido entre el 0,1 % y el 5 % y aún más preferentemente entre el 0,5 y el 2 %.

De acuerdo con la invención, se emplean co-catalizadores de sales de cobre para el secuestro de azufre. Por co-catalizadores se entienden catalizadores que ayudan y/o potencian la acción de los catalizadores.

40 Preferentemente, los co-catalizadores están presentes en un porcentaje en peso, teniendo en cuenta el peso total de la mezcla, comprendido entre el 1 % y 8 % y aún más preferentemente entre 2 % y 5 %.

45 Preferentemente, esta mezcla se deposita de nuevo en un depósito, el depósito del alimentador en continuo, con sensores que comunican a una báscula, y entrará en el proceso de desvulcanización a través del equipo programado en función del material a desvulcanizar. Así, la mezcla se introduce en un extrusor-reactor continuo y en bucle cerrado, con tornillo autolimpiante, que tiene en su interior temperaturas y presiones que oscilan entre 120 y 500 °C, preferentemente entre 200 y 320 °C, y presiones de 80 y 100 bares respectivamente. Será este extrusor-reactor el que permitirá romper -hasta aproximadamente un 70 %- los enlaces de azufre o puentes de reticulación entre las cadenas moleculares de caucho, manteniendo siempre los enlaces C-C.

50 En una realización preferente, el extrusor-reactor comprende además un disco con cuatro palas dispuestas muy próximas a dicho disco, que permitirán que el caucho desvulcanizado tenga un tamaño de grano de entre 2 y 3 mm. Esta granulometría proporciona homogeneidad al producto final y asegura que la cinética de migración de los catalizadores en el volumen libre de grano promueva la despolimerización en el interior de cada grano en el extrusor-reactor y dentro del tiempo de residencia.

55 Preferentemente, el material se enfría a una temperatura ambiente de entre 20 °C y 30 °C. El enfriamiento se realiza por intercambio de agua fría en un circuito provisto de sinfines (transportador rotativo de material), completando así el proceso de desvulcanización.

60 El caucho desvulcanizado se filtra y se homogeneiza posteriormente para eliminar algunas partículas que podrían no haber sido bien desvulcanizadas. En una realización preferente de la presente invención, la homogeneización se lleva a cabo mediante dos rodillos metálicos de diferente tamaño, uno mayor que el otro, proporcionando láminas de caucho desvulcanizado listas para ser reutilizadas. También es posible

65

aglomerar/estandarizar el caucho desvulcanizado para que se suministre en forma de balas de pasta sobre palés.

5 Se trata, pues, de un proceso termo-mecánico en el que las temperaturas, los tiempos de residencia, las presiones y la humedad empleados en el proceso han sido cuidadosamente seleccionados y combinados sinérgicamente.

10 La tabla 1 muestra una serie de características técnicas de las materias primas de caucho más comúnmente utilizadas (estado de la técnica anterior). Cabe señalar que el "caucho sinterizado" se obtiene mediante tecnologías de sinterización muy básicas, con una aplicación industrial reducida y e insignificantes:

TABLA 1

Valores comparativos típicos obtenidos en probetas vulcanizadas:			
Materia prima:	Resistencia a la tracción a la ruptura (MPa)	Módulo al 100 % (MPa)	Alargamiento a la ruptura (%)
Caucho sinterizado	3 a 5	1 a 2	120 a 180
Caucho regenerado	4 a 6	1 a 3	150 a 250
Caucho desvulcanizado	8 a 18	2 a 3	300 a 350
Caucho virgen	12 a 28	2 a 4	400 a 800

15 La tabla 2 presenta algunas características técnicas de las materias primas de caucho más comúnmente utilizadas, y con el caucho desvulcanizado que se obtiene por el presente proceso.

TABLA 2

<i>Materia prima:</i>	<i>Resistencia a la tracción a la ruptura (MPa)</i>	<i>Módulo al 100 % (MPa)</i>	<i>Alargamiento a la ruptura (%)</i>
Caucho desvulcanizado	8 a 18	2 a 3	300 a 350
Caucho virgen	12 a 28	2 a 4	400 a 800

CONCLUSIÓN

20 Como puede observarse en las tablas anteriores, los rangos de propiedades son del mismo orden de magnitud y parcialmente superponibles, lo que permite concluir que el uso de caucho desvulcanizado mediante el proceso de la presente invención puede aplicarse en muchas de las aplicaciones en las que se utiliza caucho virgen.

25 Como quedará claro para un experto en la materia, la presente invención no debe limitarse a las realizaciones aquí descritas, siendo posibles varias modificaciones que permanecen dentro del alcance de la presente invención.

30 Evidentemente, las realizaciones preferentes anteriormente descritas son combinables en las diferentes formas posibles, evitándose aquí la repetición de todas esas combinaciones.

REIVINDICACIONES

1. Proceso continuo de desvulcanización y reciclaje del caucho vulcanizado con azufre, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
- 5
- a) Recogida de los residuos de caucho de diversas industrias;
 - b) Reciclaje del material de la etapa a) en una trituradora, proporcionando así material triturado con aproximadamente 5 a 10 cm;
 - c) Molienda sucesiva hasta que el material alcance un grano de unos 5 a 7 mm;
 - 10 d) Adición de aditivos como el carburo de calcio, sílice, resina, aceite, catalizadores nucleófilos y co-catalizadores, siendo dichos catalizadores nucleófilos el cemento en polvo y dichos co-catalizadores sales de cobre;
 - e) Homogeneización de la mezcla de la etapa d);
 - 15 f) Introducción de la mezcla de la etapa d) en un extrusor-reactor con un tornillo autolimpiante y un disco, que funciona continuamente en un circuito cerrado con temperaturas interiores y presiones que oscilan entre 120 y 500 °C, preferentemente entre 200 y 320 °C, y entre 80 y 100 bar;
 - g) Enfriamiento de la mezcla hasta una temperatura ambiente comprendida entre 20 y 30 °C, completando así el proceso de desvulcanización.
- 20 2. Proceso, según la reivindicación 1, caracterizado por que el caucho utilizado en la etapa a) procede de industrias seleccionadas entre la industria del calzado, la industria del automóvil y otras, concretamente de productos como suelas, correas, pisos, flejes, recortes, rebabas, neumáticos, retirándose el componente metálico.
- 25 3. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el granulado obtenido de la etapa c) tiene un tamaño de grano de entre 0,5 y 0,8 mm.
4. Proceso, según la reivindicación 4, caracterizado por que la temperatura en el interior del extrusor-reactor está comprendida entre 200 y 400 °C.
- 30 5. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los catalizadores nucleófilos están presentes en un porcentaje en peso, teniendo en cuenta el peso total de la mezcla, comprendido entre el 0,1 % y el 5 %.
- 35 6. Proceso, según la reivindicación 1, caracterizado por que los catalizadores nucleófilos están presentes en un porcentaje en peso, teniendo en cuenta el peso total de la mezcla, comprendido entre el 0,5 y el 2 %.
7. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los co-catalizadores están presentes en un porcentaje en peso, teniendo en cuenta el peso total de la mezcla, comprendido entre el 1 % y el 8 %.
- 40 8. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los co-catalizadores están presentes en un porcentaje en peso, teniendo en cuenta el peso total de la mezcla, comprendido entre el 2 % y el 5 %.
- 45 9. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el enfriamiento en la etapa h) se realiza por intercambio de agua fría en un circuito provisto de sinfines (transportador rotativo de material).
- 50 10. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que después de dicho enfriamiento, el caucho desvulcanizado es filtrado.
11. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la homogeneización se realiza mediante dos rodillos metálicos de diferente tamaño, uno mayor que el otro.
- 55

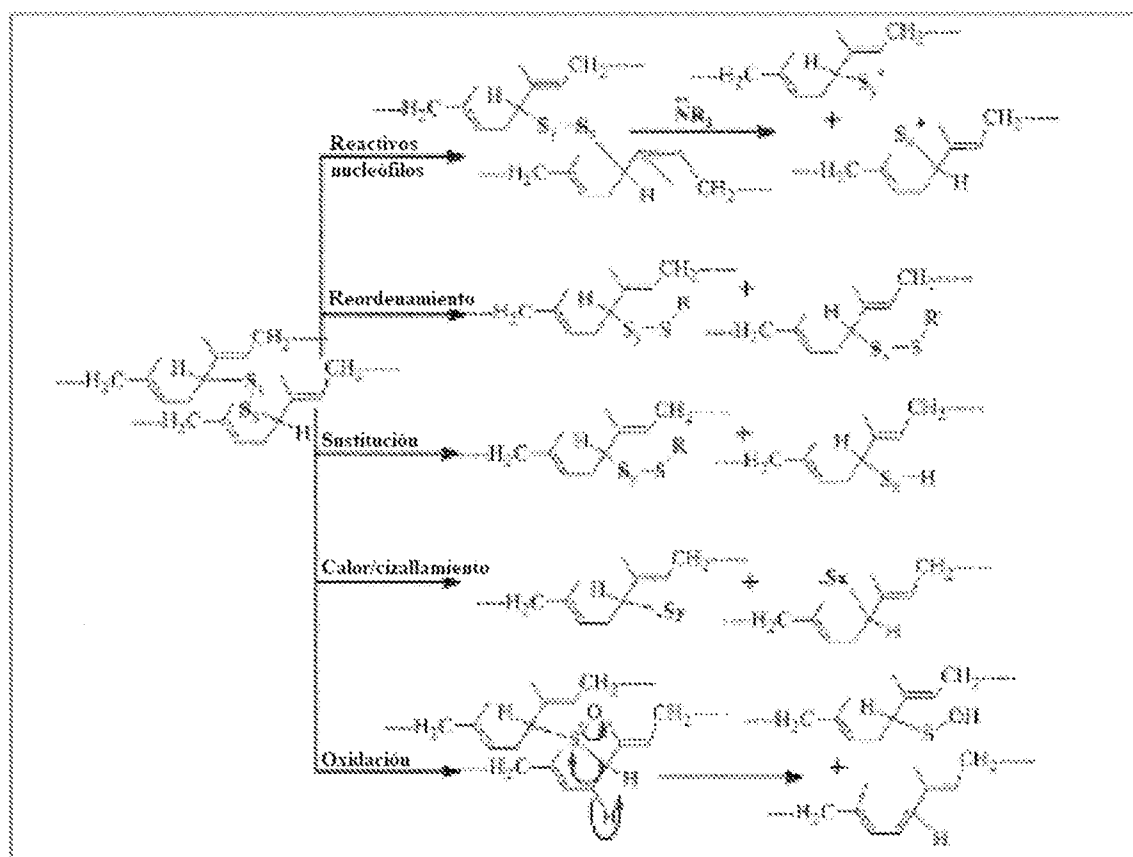


FIG. 1 (técnica anterior)

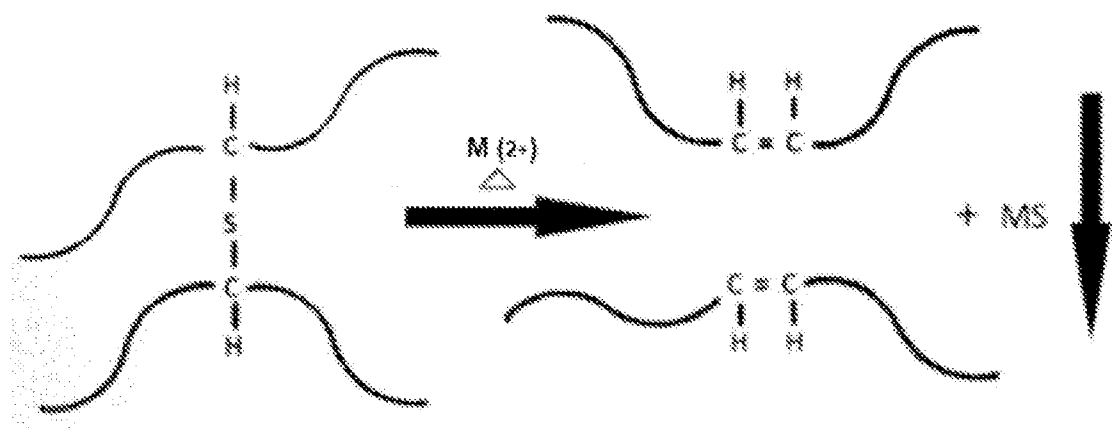


FIGURA 1

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

• WO 2003029337 A1

• WO 2012134266 A2