

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 982 129**

51 Int. Cl.:

C08J 11/28 (2006.01)
C08C 19/08 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)
C08K 5/21 (2006.01)
C08J 11/22 (2006.01)
B29B 7/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.06.2022 PCT/IB2022/055186**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.12.2022 WO22254390**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2022 E 22728298 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2024 EP 4240792**

54 Título: **Aditivo desvulcanizante, procedimiento de desvulcanización asociado y producto desvulcanizado**

30 Prioridad:

04.06.2021 IT 202100014606

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.10.2024

73 Titular/es:

RUBBER CONVERSION S.R.L. (100.0%)
Via della Meccanica, 17
37139 Verona, IT

72 Inventor/es:

FOCHESATO COLOMBANI, FILIPPO

74 Agente/Representante:

MENDIGUTÍA GÓMEZ, María Manuela

ES 2 982 129 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

Aditivo desvulcanizante, procedimiento de desvulcanización asociado y producto desvulcanizado

- 5 La presente invención se refiere a un aditivo desvulcanizante para elastómeros vulcanizados, teniendo dicho aditivo una eficiencia y selectividad mejoradas, al procedimiento de desvulcanización asociado, de manera continua y discontinua, y al producto desvulcanizado obtenido mediante dicho procedimiento para la desvulcanización de elastómeros vulcanizados.
- 10 **Descripción del estado de la técnica**
- Es bien sabido que los elastómeros vulcanizados son productos obtenidos por medio de un tratamiento de reticulación de polímeros elastoméricos. El proceso de reticulación crea una estructura de reticulación tridimensional que confiere al producto final características físico-mecánicas particulares tales como dureza, elasticidad, resistencia a la abrasión y durabilidad. Gracias a estas características específicas, el producto vulcanizado así obtenido es apto para múltiples usos civiles e industriales.
- Existen diferentes procedimientos de vulcanización: el procedimiento principal implica el uso de azufre y sus derivados (vulcanización con azufre o curada con azufre); un segundo procedimiento de vulcanización ampliamente utilizado implica el uso de peróxidos (vulcanización con peróxido o curada con peróxido). Para cada tipo de vulcanización se identifican numerosas subclases en función de la eficacia de la reacción, la cinética y los aditivos utilizados.
- Por lo tanto, la vulcanización crea una red de enlaces entre las cadenas moleculares con tres tipos de enlaces: S-S (azufre-azufre), C-S (carbono-azufre), C-C (carbono-carbono entre diferentes cadenas moleculares).
- La desvulcanización implica romper los enlaces reticulados, restaurando la estructura original no reticulada del elastómero; mientras que la ruptura de los enlaces C-C en una misma cadena molecular, por el contrario, conduce a un aumento aparente del grado de desvulcanización, implica una reducción del peso molecular promedio del polímero, con una reducción drástica de las propiedades físico-mecánicas del producto final obtenido. El polímero, de hecho, no recupera sus características iniciales, sino que se derriba aleatoriamente, produciendo una fragmentación de la linealidad de las cadenas poliméricas y haciendo imposible así una reutilización válida del producto obtenido. Por otra parte, cuanto más selectiva sea la desvulcanización respecto de los enlaces reticulantes por sí mismos, más permitirá salvaguardar las propiedades físico-mecánicas del polímero, permitiendo la reutilización para nuevos productos del producto desvulcanizado obtenido de este modo.
- La definición más extendida de desvulcanización es proporcionada por la Norma ASTM D6814-02, que define la desvulcanización como "un proceso de descomposición de la reticulación química en caucho curado"; este reglamento define el estándar para medir el grado de desvulcanización.
- Para mezclas vulcanizadas con alta adición de rellenos, como negro de humo y sílices, propios de los productos recuperados de neumáticos fuera de uso (ELT), puede ser útil la corrección de Kraus, que calcula con mayor precisión el grado de desvulcanización, tomando en cuenta adecuadamente las partes inertes de la mezcla (KRAUS, G. (1963) Swelling of Filler Reinforced Vulcanisates (*Hinchamiento de vulcanizados reforzados con rellenos*). J. appl. Polym. Sci., 7, 861-871).
- La selectividad de la reacción, es decir, la especificidad de la desvulcanización hacia la ruptura de los enlaces reticulantes por sí mismos, se calcula mediante las ecuaciones de Horikx y el correspondiente diagrama de Horikx (Seghar, Said; Asaro, Lucía; Ait Hocine, Nourredine; Experimental Validation of the Horikx Theory to be Used in the Rubber Devulcanization Analysis (*Validación experimental de la teoría de Horikx para su uso en el análisis de la desvulcanización del caucho*); Springer/Plenum Publishers; Journal of Polymers and the Environment; 27; 10; 7-2019; 2318-2323).
- El diagrama calcula las curvas teóricas relativas a la separación selectiva de los enlaces reticulantes por sí mismos; a continuación, se calculan los valores relativos a los productos desvulcanizados obtenidos: cuanto más se pueden superponer estos valores a las curvas teóricas, más reflejan la selectividad en la escisión de los enlaces reticulantes por sí mismos de la curva teórica.
- La desvulcanización selectiva de elastómeros ha sido una línea de investigación activa desde mediados del siglo pasado. Sin embargo, se trataba de enfoques generalmente ineficaces e imprecisos, destinados a la recuperación de la materia prima, a su reutilización como comburente para la recuperación de energía, como inerte para productos cementosos o como relleno no reactivo en mezclas termoplásticas o elastoméricas.
- Los procedimientos mecánicos y térmicos más simples se limitan a un simple procesamiento mecánico, mediante

trituration que, de hecho, produce una mera reducción del tamaño de las partículas del producto vulcanizado, sin realizar una desvulcanización efectiva. De hecho, se sabe que todos los procedimientos para recuperar elastómeros desvulcanizados prevén una primera etapa de trituration del producto vulcanizado de partida que usualmente es de gran tamaño; por ejemplo, un neumático se reduce triturándolo hasta obtener un producto triturado irregular del orden de centímetros o milímetros y luego se separa por densidad en sus componentes principales.

Otros procedimientos implican el uso de altas temperaturas obtenidas mediante tensión mecánica, en mezcladores abiertos o cerrados, o en una extrusora de doble tornillo corrotativa o contrarrotativa. Estos procedimientos aportan energía de manera indiferenciada al elastómero vulcanizado, provocando una desvulcanización no selectiva, con una fuerte reducción de los pesos moleculares y de las propiedades mecánicas. Estos procedimientos provocan a menudo una liberación importante de gases que contienen dióxido de azufre u otros gases resultantes de la degradación térmica de los productos contenidos en el elastómero tratado. El tratamiento con sistemas de aspiración al vacío de la masa sometida a este tratamiento reduce los olores, pero no evita la degradación mecánica del producto.

Alternativamente, esta energía se suministra parcialmente de manera selectiva mediante microondas o ultrasonidos. También en este caso se provoca una desvulcanización no óptima, con una reducción importante de los pesos moleculares y de las propiedades mecánicas.

Algunos procedimientos químicos o mecanoquímicos utilizan el tratamiento del elastómero vulcanizado con disolventes orgánicos a temperatura ambiente o a temperaturas inferiores al punto de ebullición del disolvente. Los largos tiempos y las dificultades en el manejo de los disolventes hacen que estos procedimientos no sean muy aplicables.

Alternativamente, se conocen procedimientos que utilizan las propiedades químicas del CO₂ supercrítico, aplicado por ejemplo mediante adición a la masa fundida. Sin embargo, este procedimiento prevé un tratamiento de extrusión a alta temperatura, con la consiguiente pérdida de la selectividad de desvulcanización.

Los procedimientos mecanoquímicos más recientes muestran cómo, especialmente en el caso de los elastómeros vulcanizados con azufre, algunas de las materias primas utilizadas para inducir, modular o detener la reacción de vulcanización, si se aplican en las condiciones y cantidades adecuadas sobre los elastómeros vulcanizados, pueden contribuir a una desvulcanización eficiente. A esta línea de investigación pertenecen los procedimientos químicos que utilizan dimetilditiocarbamato y mercaptobenzotiazol o los procedimientos que utilizan aminas e iminas primarias y secundarias, también aromáticas.

Otros procedimientos utilizan derivados de urea mezclados con ácidos dicarboxílicos, procesados a baja temperatura en mezcladores abiertos o cerrados.

Si bien estos procedimientos mecanoquímicos más recientes mejoran la selectividad de la reacción, presentan numerosos inconvenientes: un primer problema está relacionado con el hecho de que algunos de estos reactivos no reaccionan completamente durante la desvulcanización, especialmente si se aplican con un proceso a baja temperatura, y por lo tanto permanecen sin reaccionar en el producto desvulcanizado. Al permanecer sin reaccionar dentro de la mezcla desvulcanizada, estos reactivos, al pertenecer a clases químicas normalmente utilizadas en la vulcanización o derivados de estas clases químicas, pueden provocar una revulcanización posterior de la mezcla desvulcanizada ya en las fases de almacenamiento del material, especialmente en presencia de un fuerte cambio de temperatura, anulando efectivamente el proceso de desvulcanización total o parcialmente. Además, estos reactivos afectan el equilibrio estequiométrico general de las reacciones de vulcanización posteriores, alterando la reología de las nuevas mezclas, en las que el producto desvulcanizado se utiliza en una mezcla con elastómeros vírgenes para obtener un segundo producto de vulcanización.

Muy recientemente se han realizado estudios sobre el uso de compuestos heterocíclicos, como el 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-óxido (4-hidroxi-TEMPO) utilizados como inhibidores de la polimerización para prevenir los fenómenos de revulcanización de los productos desvulcanizados. productos con un procedimiento mecánico.

Otra desventaja de los procedimientos mecanoquímicos más recientes es que, debido a los bajos pesos moleculares de los reactivos, estos pueden migrar a la superficie del producto desvulcanizado cuando este producto se utiliza en nuevas mezclas o en nuevos productos, provocando depósitos antiestéticos y potencialmente peligrosos para la salud del usuario, especialmente en el caso de productos que contengan reactivos como aminas e iminas, productos aromáticos o azufre y sus precursores.

Estos fenómenos de migración superficial, especialmente de aminas, también ocurren en nuevas mezclas con elastómero virgen y también cuando el producto desvulcanizado se utiliza en un bajo porcentaje en la mezcla. Por lo tanto, el reprocesamiento posterior en la mezcla y la revulcanización posterior a menudo no son

suficientes para eliminar el problema de la migración de compuestos potencialmente dañinos sobre la superficie de los productos fabricados.

Además, todos los procedimientos químicos y mecanoquímicos descritos no tienen sustancialmente en cuenta la cinética del proceso de desvulcanización: de hecho, no se conoce en el estado de la técnica. Otro inconveniente de los procedimientos mecanoquímicos más recientes consiste precisamente en lo siguiente: los reactivos químicos implicados reaccionan sustancialmente de manera incontrolada alrededor de la zona en la que han sido depositados, agotándose muy rápidamente en la superficie de las partículas de elastómero o donde, debido a la mecánica de fricción ejercida, el material sufre un aumento de temperatura más rápido. En la parte interna de la partícula o en los huecos y grietas típicos de las superficies derivadas de la trituración, por el contrario, estos reactivos llegan en menor cantidad y, al estar protegidos de la fricción mecánica y del calor (los elastómeros son conductores de calor muy deficientes), no ejercen su acción, quedando sin reaccionar. Este efecto es particularmente deprimente para la desvulcanización, considerando que la mayoría de los enlaces de azufre se dirigen hacia el interior de la partícula, donde el azufre se posiciona termodinámicamente en un estado de menor energía, mientras que en la superficie de la partícula fría el azufre está casi ausente (J.S. Dick, Rubber Technology (*Tecnología del caucho*), página 353, 3ra. Edición, 2020).

Por consiguiente, desde el punto de vista cinético, los reactivos permanecen principalmente distribuidos sobre la superficie del elastómero, menos rico en enlaces de azufre, hasta alcanzar una temperatura mínima que permita la reacción; por lo tanto, se agotan rápidamente o se incorporan y acumulan en el interior de la partícula en proceso, donde la temperatura más baja no permite su reacción eficaz. Incluso los procesos que pretenden una reacción a temperatura ambiente son en realidad procesos que explotan la temperatura, cuyos valores máximos se localizan sólo en la superficie de la partícula durante tiempos muy cortos, como para hacer que toda la masa aparezca a temperatura ambiente. Esta afirmación se demuestra por el hecho de que una simple mezcla sin fricción, por ejemplo, mezclando el elastómero vulcanizado y los reactivos en un vaso de precipitados a temperatura ambiente, no provoca ninguna reacción. Por lo tanto, con los procedimientos químicos y mecanoquímicos conocidos, la reacción superficial es demasiado rápida para permitir una desvulcanización eficaz que gradualmente haga disponibles para la desvulcanización nuevas capas internas de la partícula a desvulcanizar.

Incluso en los procedimientos de desvulcanización que implican el uso de molinos de rodillos abiertos de múltiples etapas, la mayoría de las etapas sólo sirven para elevar la temperatura, y sólo las etapas finales producen una reacción rápida de los reactivos que se consumen muy rápidamente en la superficie y pueden permanecer sin reaccionar en las partes más internas.

Desde el punto de vista del comportamiento físico, macroscópico y mecánico, todos los procedimientos descritos tienen, por lo tanto, el inconveniente de realizar un simple rectificado o una desvulcanización predominantemente superficial, ya que no pueden penetrar en la red vulcanizada y realizar la escisión selectiva de los enlaces reticulantes dentro de la partícula de elastómero vulcanizado.

Por lo tanto, con el fin de conseguir una desvulcanización homogénea, es necesario en primer lugar realizar una trituración óptima de los productos, con una curva granulométrica extremadamente regular, evitando que partículas que tienen dimensiones especialmente mayores que las demás, puedan tener un grado de desvulcanización muy bajo, debido a su desfavorable relación de superficie/volumen. De hecho, estas partículas mal desvulcanizadas se caracterizan por tener malas características de interfaz cuando se insertan en nuevas mezclas, creando así puntos débiles a partir de los cuales se propagan desgarros mecánicos, responsables de la drástica caída en el rendimiento de los productos desvulcanizados derivados de materias primas no seleccionadas por su homogeneidad y forma física.

En el caso más común de los neumáticos de camión, cuya banda de rodadura es rica en caucho natural (NR) vulcanizado, un elastómero económicamente interesante para los procesos de desvulcanización, pueden pesar hasta algunas decenas de kg y están compuestos por muchas piezas diferentes para la construcción y composición química. Las partes internas más estructurales se fabrican con materiales menos valiosos, incluso con refuerzos metálicos o de fibras sintéticas, mientras que la parte de la banda de rodadura se produce con materiales más nobles, como el caucho natural (NR).

En el proceso de recuperación de neumáticos fuera de uso (ELT), el neumático pasa luego por un proceso de pulido superficial de la banda de rodadura, una posterior trituración y tamizado para la separación de los metales. El producto de pulido, llamado "pulido", tiene un tamaño extremadamente grueso y variable. Posteriormente, el pulido se tritura y tamiza adicionalmente, generándose los llamados "polvos" o polvos de caucho micronizados (MRP), cuya calidad depende del tamaño de las partículas y de la homogeneidad de la composición.

Actualmente, la variabilidad del producto de partida influye fuertemente en las características del producto final desvulcanizado, procesado con las técnicas de desvulcanización conocidas.

Por consiguiente, además de las limitaciones anteriormente indicadas de los procedimientos de desvulcanización actualmente en uso que no permiten obtener una desvulcanización selectiva, también se vincula un elemento adicional que contribuye a dificultar aún más la obtención de un producto final desvulcanizado de alta calidad para obtener una desvulcanización suficientemente homogénea.

En este sentido, con el fin de obtener una desvulcanización homogénea, además del factor crítico de la trituration fina y la óptima distribución granulométrica, se debe tener en cuenta la variabilidad presente en la densidad de reticulación del producto a desvulcanizar y en el tipo de enlaces intermoleculares que se crean en la red de reticulación, contribuyen, dicha variabilidad depende del procedimiento de vulcanización al que se haya sometido dicho producto vulcanizado.

Para la vulcanización a base de azufre, por ejemplo, pueden existir múltiples sistemas de vulcanización, definidos, a modo de ejemplo y no de forma exhaustiva, como vulcanización convencional (CV), vulcanización semieiciente (Semi EV) y vulcanización eficiente (EV). Estos sistemas, partiendo de una misma base polimérica, dan lugar a un producto vulcanizado con características diferentes, por ejemplo, con distinta prevalencia de enlaces polisulfuro, disulfuro o monosulfuro.

De hecho, se sabe que los cauchos curados con azufre presentan, dependiendo de la técnica de vulcanización utilizada, diferentes proporciones entre los enlaces covalentes C-C (carbono-carbono) y S-S (azufre-azufre) y, en el contexto de los enlaces de este segundo grupo, tienen diferentes proporciones entre enlaces polisulfuro, monosulfuro y disulfuro. También tienen diferentes densidades de reticulación.

La vulcanización depende de la cantidad de azufre, el tipo de acelerador, la relación de acelerador/azufre, el tiempo de vulcanización. Una alta relación de acelerador/azufre y un mayor tiempo de vulcanización dan como resultado la formación de un mayor número de enlaces mono y disulfuro, en comparación con los enlaces polisulfuro. Los enlaces mono y disulfuro confieren mejor resistencia al calor y a los disolventes, pero generalmente son más rígidos y tienen una menor resistencia a la tracción; los enlaces de polisulfuro, por el contrario, tienen una mejor resistencia a la tracción, una mejor resistencia a la fractura, pero una menor resistencia química y térmica.

Es evidente que, en las reacciones de desvulcanización, esta variabilidad, especialmente en un producto derivado de neumáticos fuera de uso, genera multiplicidad de comportamientos. Los enlaces polisulfuro son más reactivos y son los primeros en disociarse, ayudados por el aumento de temperatura del sistema. De hecho, se sabe que una pequeña fracción de la desvulcanización se puede obtener únicamente con tratamiento termomecánico, que afecta a los enlaces polisulfuro.

En presencia de cauchos con predominio de enlaces monosulfuro o en presencia de altas densidades de reticulación, el uso de un aditivo desvulcanizante basado en una sola especie química a menudo no es eficaz. Los enlaces polisulfuro, por ejemplo, son susceptibles al ataque nucleofílico por iones tiolato que, sin embargo, dejan intactos los enlaces mono y disulfuro. El uso de especies químicas más agresivas puede, por el contrario, ser excesivo y provocar la ruptura simultánea de demasiados enlaces, perdiendo selectividad. Además, demasiados enlaces rotos tienden, tanto radical como iónicamente, a reaccionar entre sí, reorganizándose en una nueva estructura reticulada, anulando efectivamente la desvulcanización y reduciendo negativamente el peso molecular promedio del producto.

Todos los aspectos anteriormente indicados contribuyen a demostrar que los procedimientos de desvulcanización actuales, mecánicos, mecanotérmicos, químicos o mecanoquímicos, son:

- poco selectivos hacia una escisión efectiva de los enlaces reticulados por sí mismos;
- parcialmente ineficaces para producir productos desvulcanizados estables en el tiempo durante el almacenamiento y el transporte, estando estos productos expuestos al riesgo de migración de residuos nocivos;
- extremadamente dependientes de los procedimientos de vulcanización, la trituration y la distribución granulométrica del producto de partida con respecto a la constancia de las propiedades físico-mecánicas del producto desvulcanizado final y de la mezcla en la que este producto desvulcanizado se mezcla con elastómero virgen y sometido a una segunda vulcanización posterior.

Con respecto a la maquinaria e instalaciones utilizadas en los procedimientos de desvulcanización conocidos, se pueden encontrar principalmente tres categorías de equipos: la primera categoría, más simple, comprende molinos que pican, ya sea por corte directo como los molinos de cuchillas, o por frotamiento bajo presión tal como molinos de disco, o equipos con diversas e imaginativas formas, que recuerdan a ralladores o exprimidores. La segunda categoría está representada por los sistemas discontinuos, como mezcladores abiertos y cerrados; los mezcladores abiertos son comúnmente mezcladores con dos rodillos de acero contrarrotativos (Roll-Mill), con diferentes velocidades de rotación absoluta y relativa, con una separación entre los rodillos que va de cero a unos pocos milímetros y una temperatura regulable de los rodillos. Los mezcladores

cerrados suelen ser del tipo "Bambury" y consisten en cuchillas de acero contrarrotativas en una cámara en forma de reloj de arena. La tercera categoría está representada por los sistemas continuos, comúnmente por extrusoras; el tipo de extrusora más común en los procesos de desvulcanización es la de doble tornillo, co-rotativo o contra-rotativo. Ejemplos de documentos de patente anteriores son WO2020/169589A1, US4305850, WO01/29122A1, US9175155, US2017/362407A1, CN112458445A, DE3903825.

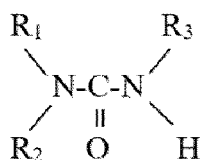
Estos documentos de patente ejemplifican procedimientos de síntesis de polímeros mediante desvulcanización, procesos de desvulcanización de caucho, aductos ácido-base, procedimientos de funcionalización de material elastomérico, pero no resuelven los problemas anteriormente especificados.

Objeto de la presente invención

La presente invención tiene como objetivo superar los límites de los procedimientos de desvulcanización conocidos y definir un aditivo desvulcanizante para elastómeros vulcanizados, además de un procedimiento de desvulcanización asociado que supere los inconvenientes del estado de la técnica.

En primer lugar, la presente invención se refiere a un aditivo desvulcanizante para elastómeros vulcanizados, en particular cauchos vulcanizados con azufre, que consiste en:

- un aducto ácido-base obtenido a partir de un ácido orgánico dicarboxílico que tiene un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 18 y de urea o derivados mono-, di- o tri-sustituídos de urea que tienen la siguiente fórmula:



en la que R_1 , R_2 y R_3 , iguales o diferentes entre sí, pueden ser hidrógeno, cadenas de alquilo lineales que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 10;

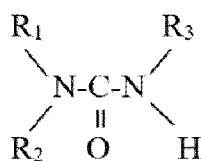
- un peróxido, estando dicho peróxido posiblemente mezclado y absorbido sobre un relleno inorgánico inerte, tal como sílices, carbonatos de calcio, caolines, silicatos de aluminio y arcillas, preferentemente absorbido sobre sílice, carbonato de calcio, silicatos de aluminio, caolín o mezclas relativas, más preferentemente sobre sílice, carbonato de calcio o mezclas relativas; y
- posiblemente, un compatibilizador seleccionado entre copolímero de etileno-acetato de vinilo, dimetilacrilato de zinc, NR-g-PDMMMP (copolímero injertado de caucho natural (NR) y poli(dimetil(metacrililoximetil)fosfonato (PDMMMP)), caucho de copolímero de butadieno-isopreno líquido, GMA y MAH (polímeros de poliolefina injertados), caucho natural epoxidado, trans-poliocetenámero (TOR) y mezclas de los mismos,

en el que el aducto ácido-base se obtiene a partir de ácido dicarboxílico orgánico y urea o derivados mono-, di- o tri-sustituídos de urea, en una relación molar que oscila entre 1:1 y 1:2.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para la desvulcanización de cauchos vulcanizados con azufre, de manera discontinua, que comprende las siguientes etapas:

- mezclar el aditivo desvulcanizante que consiste en:

un aducto ácido-base obtenido a partir de un ácido orgánico dicarboxílico que tiene un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 18 y de urea o un derivado mono-, di- o tri-sustituído de urea que tiene la siguiente fórmula:



en la que R_1 , R_2 y R_3 , iguales o diferentes entre sí, pueden ser hidrógeno, cadenas de alquilo lineales que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, y

un peróxido, estando dicho peróxido posiblemente mezclado y absorbido sobre un relleno inorgánico inerte, tal como sílices, carbonatos de calcio, caolines, silicatos de aluminio y arcillas, preferentemente

absorbido sobre sílice, carbonato de calcio, silicatos de aluminio, caolín o mezclas relativas, más preferentemente sobre sílice, carbonato de calcio o mezclas relativas;

con el elastómero vulcanizado a desvulcanizar;

siendo el aducto ácido-base obtenido a partir del ácido orgánico dicarboxílico y de urea o derivados mono-, di- o tri-sustituídos de urea, en una relación molar que oscila entre 1:1 y 1:2;

con la posible adición de un compatibilizador seleccionado entre copolímero de etileno-acetato de vinilo, dimetilacrilato de zinc, NR-g-PDMMMP (copolímero injertado de caucho natural (NR) y poli(dimetil(metacrililoiloximetil)fosfonato (PDMMMP)), caucho de copolímero de butadieno-isopreno líquido, GMA y MAH (polímeros de poliolefina injertados), caucho natural epoxidado, trans-poliocetenámero (TOR) y mezclas de los mismos;

cuando el aditivo desvulcanizante consiste en aducto y peróxido, siendo dicho aditivo añadido en una cantidad que oscila entre el 0,5 y el 5% en peso con respecto al peso del elastómero a desvulcanizar, siendo el aducto añadido en una cantidad que oscila entre el 0,4 y el 4,5% en peso y siendo el peróxido añadido en una cantidad que oscila entre el 0,1 y el 3% en peso con respecto al peso del elastómero a desvulcanizar;

cuando el aditivo desvulcanizante consiste en aducto, peróxido y compatibilizador, siendo dicho aditivo añadido en una cantidad que oscila entre el 1 y el 20% en peso con respecto al peso del elastómero a desvulcanizar, siendo el aducto añadido en una cantidad que oscila entre el 0,5 y el 4,5% en peso, siendo el peróxido añadido en una cantidad que oscila entre el 0,1 y el 3% en peso y siendo el compatibilizador añadido en una cantidad que oscila entre el 0,4 y el 19,4% en peso con respecto al peso del elastómero a desvulcanizar;

iii) calentamiento opcional de la mezcla así obtenida, preferentemente a una temperatura que oscila entre 20 y 80 °C;

iv) compresión y estiramiento mecánico, en particular en mezclador abierto o cerrado;

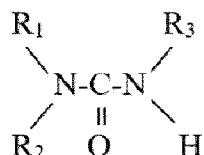
v) repetición de la etapa de compresión y estiramiento mecánico iv) durante un número de veces que oscila entre 0 y 40.

Las etapas iv) y v) se llevan a cabo preferentemente controlando la temperatura que oscila entre 20 y 110 °C.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para la desvulcanización de cauchos vulcanizados con azufre, de manera continua, que comprende las siguientes etapas:

i) mezclar el aditivo desvulcanizante que consiste en:

un aducto ácido-base obtenido a partir de un ácido orgánico dicarboxílico que tiene un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 18 y de urea o derivados mono-, di- o tri-sustituídos de urea que tienen la siguiente fórmula



en la que R₁, R₂ y R₃, iguales o diferentes entre sí, pueden ser hidrógeno, cadenas de alquilo lineales que tienen de 2 a 18 átomos de carbono y un peróxido, estando dicho peróxido posiblemente mezclado y absorbido sobre un relleno inorgánico inerte, tal como sílices, carbonatos de calcio, caolines, silicatos de aluminio y arcillas, preferentemente absorbido sobre sílice, carbonato de calcio, silicatos de aluminio, caolín o mezclas relativas, más preferentemente sobre sílice, carbonato de calcio o mezclas relativas;

con el elastómero vulcanizado a desvulcanizar;

siendo el aducto ácido-base obtenido a partir del ácido orgánico dicarboxílico y de urea o derivados mono-, di- o tri-sustituídos de urea, en una relación molar que oscila entre 1:1 y 1:2;

con la posible adición de un compatibilizador seleccionado entre copolímero de etileno-acetato de vinilo, dimetilacrilato de zinc, NR-g-PDMMMP (copolímero injertado de caucho natural (NR) y poli(dimetil(metacrililoiloximetil)fosfonato (PDMMMP)), caucho de copolímero de butadieno-isopreno líquido, GMA y MAH (polímeros de poliolefina injertados), caucho natural epoxidado, trans-poliocetenámero (TOR) y mezclas de los mismos;

cuando el aditivo desvulcanizante consiste en aducto y peróxido, siendo dicho aditivo añadido en una cantidad que oscila entre el 0,5 y el 5% en peso con respecto al peso del elastómero a desvulcanizar, siendo el aducto añadido en una cantidad que oscila entre el 0,4 y el 4,5% en peso y siendo el peróxido añadido en una cantidad que oscila entre el 0,1 y el 3% en peso con respecto al peso del elastómero a desvulcanizar;

cuando el aditivo desvulcanizante consiste en aducto, peróxido y compatibilizador, siendo dicho aditivo

añadido en una cantidad que oscila entre el 1 y el 20% en peso con respecto al peso del elastómero a desvulcanizar, siendo el aducto añadido en una cantidad que oscila entre el 0,5 y el 4,5% en peso, siendo el peróxido añadido en una cantidad que oscila entre el 0,1 y el 3% en peso y siendo el compatibilizador añadido en una cantidad que oscila entre el 0,4 y el 19,4% en peso con respecto al peso del elastómero a desvulcanizar;

iii) calentamiento opcional de la mezcla así obtenida, preferentemente a una temperatura que oscila entre 20 y 80 °C;

iv) extrusión del producto desvulcanizado.

La presente invención finalmente se refiere a un producto desvulcanizado que se puede obtener con el procedimiento de acuerdo con la presente invención, apto para ser utilizado como materia prima en mezclas con elastómeros vírgenes para la obtención de elastómeros revulcanizados, particularmente cauchos vulcanizados con azufre, en un porcentaje que oscila entre el 5% y el 100%, preferentemente entre el 20% y el 60% en peso, con respecto al peso de la mezcla.

El aditivo desvulcanizante para elastómeros vulcanizados es especialmente eficaz en el caso de cauchos vulcanizados con azufre.

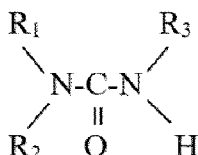
El aducto ácido-base se obtiene a partir de un ácido monocarboxílico o dicarboxílico orgánico que tiene un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 18 y de urea o derivados mono-, di- o tri-sustituídos de urea, en una relación molar que oscila entre 1:1 y 1:2, preferentemente igual a 1:2.

Este aditivo desvulcanizante es un sólido, preferentemente en forma de polvo.

El aducto ácido-base se obtiene por precipitación en solución, o por reacción entre sólidos estrechamente mezclados en presencia de humedad, de ácido mono o dicarboxílico orgánico, con urea o derivados mono-, di- o tri-sustituídos de urea

El ácido dicarboxílico orgánico que tiene un número de átomos de carbono que oscila entre 2 y 18, preferentemente entre 2 y 10, se selecciona más preferentemente entre ácido oxálico, ácido tartárico, ácido málico e incluso más preferentemente es ácido oxálico.

La base es urea o derivados mono-, di- o tri-sustituídos de urea que tienen la siguiente fórmula:



en la que R₁, R₂ y R₃, iguales o diferentes entre sí, pueden ser hidrógeno, cadenas de alquilo lineales que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 10, la base es preferentemente urea.

El aducto ácido-base es aún más preferentemente un aducto de ácido oxálico-urea en una relación molar de 1:2.

El peróxido puede ser un peróxido orgánico o inorgánico y es preferentemente un peróxido orgánico.

El peróxido orgánico se selecciona preferentemente entre peróxido de dicumilo, 1,3-1,4-bis (terc-butilperoxiisopropil) benceno, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butil-peroxi)hexano, peróxido de terc-butilcumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hex-3-ina, valerato de n-butil-4,4-di(terc-butilperoxi), 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, peróxido de di(2,4-dicloro-benzoilo) y mezclas de los mismos.

El peróxido orgánico se selecciona preferentemente entre peróxido de dicumilo y 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, y es incluso más preferentemente peróxido de dicumilo.

El peróxido orgánico se mezcla preferentemente y se absorbe sobre un relleno inorgánico inerte, tal como, por ejemplo, sílices, carbonatos de calcio, caolines, silicatos de aluminio y arcillas, más preferentemente se absorbe sobre sílice, carbonato de calcio, silicatos de aluminio, caolín o mezclas relativas, incluso más preferentemente sobre sílice, carbonato de calcio o mezclas relativas.

El peróxido orgánico preferido es el peróxido de dicumilo absorbido sobre carbonato de calcio y sílice. Esta formulación del peróxido facilita el almacenamiento, procesamiento y dosificación.

Es interesante señalar que los peróxidos, también utilizados comúnmente como agentes vulcanizantes, representan un co-reactivo válido para el proceso de desvulcanización, demostrando ser sinérgicos para obtener una ruptura selectiva de los enlaces intermoleculares y para la posterior estabilización de los extremos de la cadena, evitando así la revulcanización.

5

Con el fin de evitar una cinética de reacción excesivamente rápida y una reacción predominantemente superficial en la parte exterior de la partícula de elastómero vulcanizada, también es posible utilizar peróxidos orgánicos con protección contra quemaduras. Se trata de peróxidos orgánicos mezclados con agentes adecuados que retrasan la disponibilidad de los radicales peroxídicos en la reacción, favoreciendo una reacción más homogénea. Ejemplos de estos agentes adecuados son nitróxidos y sus derivados (US7829634). Otros posibles agentes son hidroquinonas y sus derivados, mezclados con donadores de azufre y coagentes tales como monómeros de vinilo monofuncionales, monómeros de alilo monofuncionales, monómeros de vinilo polifuncionales, monómeros de alilo polifuncionales y mezclas de los mismos (US5849214).

10

En el caso de los peróxidos comerciales, esta protección contra quemadura ya ha sido estrechamente integrada en el peróxido por el fabricante: un ejemplo de estos peróxidos son los peróxidos comerciales Luperox SP Protección contra Quemadura comercializados por Arkema.

15

También en el caso de peróxidos con protección contra quemaduras, se prefiere el peróxido absorbido sobre un relleno inorgánico inerte seleccionado entre sílice, carbonato de calcio y mezclas relativas.

20

El peróxido está preferentemente en forma granular o en polvo y también puede quemarse sobre un portador polimérico.

El aditivo desvulcanizante de acuerdo con la presente invención también puede comprender un compatibilizador seleccionado entre copolímero de etileno-acetato de vinilo, dimetilacrilato de zinc, NR-g-PDMMMP (copolímero injertado de caucho natural (NR) y poli(dimetil(metacriloximetil) fosfonato (PDMMMP)), caucho de copolímero de butadieno-isopreno líquido, GMA y MAH (polímeros de poliolefina injertados), caucho natural epoxidado, trans-poliocetenámero (TOR) y mezclas de los mismos.

25

30

El compatibilizador es preferentemente trans-poliocetenámero (TOR). El trans-poliocetenámero (TOR) es incluso más preferentemente un polvo o granulado puro. La forma en polvo ha demostrado ser particularmente adecuada para este fin, por su facilidad de dosificación, mezcla y uniformidad del resultado.

El compatibilizador permite mejorar el comportamiento en la mezcla de las partículas no completamente desvulcanizadas. Este compatibilizador tiene la propiedad de tener un punto de fusión bajo y una viscosidad tal que penetra eficazmente en las porosidades de las partículas no completamente desvulcanizadas, formando una película de interfaz, con un espesor que varía de unos pocos micrómetros a unos cientos de micrómetros, hacia la mezcla. La estructura química particular del compatibilizador es muy similar a las nuevas mezclas y también puede tener sitios reactivos en la nueva reacción de vulcanización de la mezcla que consiste en el producto desvulcanizado, posiblemente mezclado con elastómero virgen, integrando efectivamente la partícula no completamente desvulcanizada en la red.

35

40

El aditivo desvulcanizante de acuerdo con la presente invención se puede preparar antes de añadirlo al elastómero a desvulcanizar y luego mezclar con el polvo de elastómero a desvulcanizar o los diferentes componentes del aditivo desvulcanizante se pueden mezclar directamente con el elastómero a desvulcanizar simultáneamente o en etapas posteriores.

45

El compatibilizador se puede añadir por ejemplo tanto en una sola etapa con el aducto ácido-base y el peróxido, como en una etapa posterior, sobre el producto ya desvulcanizado, actuando también como regulador de la viscosidad.

50

Este mecanismo permite una mejora de las propiedades mecánicas reológicas del producto desvulcanizado respecto al producto sin compatibilizador.

55

También hay una mejora en la estética del producto desvulcanizado terminado, que es más liso y uniforme, libre de imperfecciones superficiales, provocadas por las partículas no desvulcanizadas que emergen de la superficie.

El uso de compatibilizadores sobre productos de suelo derivados de neumáticos fuera de uso (*Ground Tire Rubber* o GTR) es conocido por el estado de la técnica, pero el uso en combinación con un aditivo desvulcanizante, particularmente un aditivo desvulcanizante a base de un aducto ácido-base y un peróxido es completamente nuevo.

60

Cuando el aditivo desvulcanizante comprende aducto y peróxido, se añade en una cantidad que oscila entre el 0,5 y el 5% en peso con respecto al peso del elastómero a desvulcanizar, en el que el aducto se añade en una

65

cantidad que oscila entre el 0,4 y el 4,5% en peso y el peróxido se añade en una cantidad que oscila entre el 0,1 y el 3% en peso con respecto al peso del elastómero a desvulcanizar.

5 Cuando el aditivo desvulcanizante comprende aducto, peróxido y compatibilizador, se añade en una cantidad que oscila entre el 1 y el 20% en peso con respecto al peso del elastómero a desvulcanizar, en el que el aducto se añade en una cantidad que oscila entre el 0,5 y el 4,5% en peso, el peróxido se añade en una cantidad que oscila entre el 0,1 y el 3% en peso y el compatibilizador se añade en una cantidad que oscila entre el 0,4 y el 19,4% en peso con respecto al peso del elastómero a desvulcanizar.

10 Gracias al uso simultáneo de al menos el aducto ácido-base y el peróxido, y eventualmente el compatibilizador, el aditivo desvulcanizante de acuerdo con la presente invención permite una mejor gestión de la desvulcanización de todos los diferentes cauchos reticulados con azufre, que pueden estar presentes en productos derivados del consumo posterior o de residuos de procesamiento, como los ELT o residuos del procesamiento de suelas de calzado.

15 El uso del compatibilizador, como ya se ha comentado, también permite optimizar el comportamiento en la mezcla de los residuos no desvulcanizados, incorporándolos y cubriéndolos con una interfaz funcional reactiva que los compatibiliza de forma eficaz y químicamente activa en las posteriores revulcanizaciones, independientemente de la composición y modo de vulcanización inicial.

20 También se describe un aparato para desvulcanización, que comprende un dispositivo de mezcla y calentamiento y un dispositivo de reacción.

25 En dichos equipos de desvulcanización, el dispositivo de mezclado y calentamiento se selecciona entre un mezclador rápido (turbomezclador) o un dispositivo de aire caliente, infrarrojos o microondas.

En este dispositivo de mezclado y calentamiento, el elastómero vulcanizado a desvulcanizar se precalienta y se mezcla con el aditivo desvulcanizante de acuerdo con la presente invención, antes del tratamiento de desvulcanización, sin iniciar la desvulcanización, para luego ser desvulcanizado en el dispositivo de reacción.

30 En dicho equipo de desvulcanización, el dispositivo de reacción puede ser un molino de rodillos de una o múltiples etapas, una extrusora de doble tornillo co-rotativa con un perfil de tornillo adecuado para mantener la temperatura lo más posible por debajo del valor de despolimerización del elastómero, una extrusora de doble tornillo contra-rotativa con un perfil de tornillo adecuado para mantener la temperatura lo más por debajo del valor de despolimerización del elastómero, una extrusora de múltiples tornillos (extrusora de anillos o extrusora planetaria), intrínsecamente adecuada para mantener la temperatura por debajo del valor de despolimerización del elastómero, una extrusora de un solo tornillo adecuada para mantener la temperatura por debajo del valor de despolimerización del elastómero, preferentemente una extrusora de rodillos, de una o múltiples etapas, o una extrusora de múltiples tornillos (extrusora de anillo o extrusora planetaria).

40 En particular, el perfil de tornillo tiene una parte predominante de elementos de transporte con respecto a los elementos de mezclado y trituración que, debido a la elevada tensión mecánica, contribuyen principalmente al aumento de temperatura del material. El número de elementos inversos que contribuyen a aumentar la presión de la masa fundida y a preparar una área de depresión adecuada para la inserción de un desgasificador atmosférico o de vacío, también se dosifica y posiciona adecuadamente para inducir una tensión mecánica no excesiva en la masa fundida y de manera que exceder las temperaturas de degradación del elastómero.

50 Si es necesario, el compatibilizador se puede añadir tanto en la mezcla inicial, es decir, en el dispositivo de mezcla, o más efectivamente, a la masa fundida, por medio de una extrusora lateral apropiada proporcionada en el dispositivo de reacción.

La invención también resultará más evidente a partir de las figuras adjuntas, en las que:

55 La Figura 1 muestra el grado de desvulcanización para los productos desvulcanizados obtenidos en los siguientes ejemplos 1, 2, 4, 5 y 6, medido de conformidad con la norma ASTM D6814;

La Figura 2 muestra el análisis del diagrama de Horikx para los productos desvulcanizados obtenidos en los siguientes ejemplos 1, 2, 4, 5 y 6;

La Figura 3 muestra una extrusora de múltiples tornillos, extrusora planetaria o extrusora de anillos, con 12 tornillos co-rotativos;

60 La Figura 4 muestra una vista en sección esquemática de la extrusora de múltiples tornillos para demostrar que el enfriamiento es eficaz tanto dentro como fuera de la disposición planetaria de los tornillos;

La Figura 5 muestra que los valores de "flujo de alargamiento" de una extrusora de múltiples tornillos son mayores que los de una extrusora de doble tornillo normal;

65 La Figura 6 es una tabla que muestra las propiedades físico-mecánicas medidas para un artículo técnico (ejemplo "Buje"), sometido a ensayo;

La Figura 7 es una tabla que muestra las propiedades físico-mecánicas medidas para el Neumático, banda de rodadura de camión - Neumático de Camión Premium, sometido a prueba;

La Figura 8 muestra una comparación visual del producto "bruto", es decir, entre el aspecto del producto del estado de la técnica y el aspecto del producto de acuerdo con la presente invención, en la que el producto desvulcanizado ha sido añadido al 10% en peso "encima" sobre una mezcla base para un artículo técnico (Buje), que también comprende productos de vulcanización y aceleración, la mezcla se procesó y fotografió antes de la vulcanización;

La Figura 9 muestra una comparación visual del producto "curado", es decir, entre el aspecto de un producto del estado de la técnica y el aspecto de un producto de acuerdo con la presente invención, obtenido de acuerdo con el procedimiento indicado para la Figura 8, partiendo a partir de una mezcla base para banda de rodadura de camión - Neumático de Camión Premium y en la que el producto fue fotografiado después de la vulcanización;

La Figura 10 es una tabla que muestra las propiedades físico-mecánicas medidas para el neumático, banda de rodadura de automóvil - Neumático para Pasajeros - sometido a prueba.

A modo de ejemplo no limitativo de la presente invención, a continuación se proporcionan algunos ejemplos representativos de la presente invención.

En los siguientes ejemplos 1-3, se utilizó un polvo de ELT con las siguientes características, derivadas del análisis termogravimétrico (TGA):

%	Valor
NR	37%
SBR	22%
Negro de humo	26%
Rellenos blancos	9%
Productos volátiles	5%

Ejemplo 1

Se llevó a cabo un ejemplo de desvulcanización, con una planta discontinua con un molino de rodillos, con el aditivo desvulcanizante de acuerdo con la presente invención de la siguiente manera.

Se pesaron 100 kg de polvo de ELT, procedente de la banda de rodadura de camión, con un tamaño de partícula que oscilaba entre 0,05 mm y 3 mm, principalmente igual a 0,8 mm.

Al polvo se le añadió un 3% en peso de aducto de ácido oxálico-urea en una relación molar de 1:2 y un 0,25% en peso de peróxido de dicumilo al 40%, adsorbido sobre una mezcla de sílice y carbonato de calcio.

La mezcla así obtenida se homogeneizó durante 5 minutos y se llevó a la temperatura superficial (medida mediante un termómetro infrarrojo) de 70 °C, mediante un turbomezclador de alta velocidad, con un perfil de herramienta mezcladora y un número de paletas adecuadas para transferir cantidades de movimiento a la mezcla para formar un correcto "cono" de mezcla y, al mismo tiempo, transferir energía suficiente para un aumento constante de temperatura en los tiempos establecidos.

Una herramienta de mezclado adecuada para este propósito tiene de uno a 4 etapas de mezclado, en el caso del presente ejemplo tres etapas de mezclado, con un perfil de cuchilla roma o redondeada para permitir una fluidización adecuada del material.

La temperatura es un parámetro que puede estar sujeto a errores de interpretación: de hecho, el caucho sufre un calentamiento debido a una acción mecánica y su temperatura, medida con un termómetro infrarrojo, desciende extremadamente rápidamente con el tiempo. Por este motivo, colocar la sonda infrarroja demasiado lejos de los rodillos puede provocar una medición de temperatura significativamente más baja. El producto se vuelve tibio en muy poco tiempo, hasta el punto de que da la impresión errónea de un proceso a baja temperatura.

La mezcla así homogeneizada y calentada se hizo pasar durante 6 minutos en un molino de rodillos, con una velocidad relativa de 1:1,2, la separación entre los rodillos ajustada al mínimo (prácticamente nula, compatible con la trituration de los rodillos), y una adecuada regulación termostática de los rodillos, manteniéndose dichos rodillos a una temperatura inferior a 35 °C. Más concretamente, la distancia entre los rodillos es de 0,1 mm.

A la mezcla así procesada se le añadió un 2% en peso de TOR en forma de polvo, distribuyéndolo homogéneamente sobre la masa de la mezcla.

La mezcla se procesó nuevamente en el molino de rodillos durante 4 minutos adicionales, hasta la completa fusión e incorporación del compatibilizador dentro de la mezcla.

Luego se descargó la mezcla y se envió a empaque, procediendo luego con un nuevo lote de procesamiento.

La temperatura de precalentamiento, el número de etapas en el mezclador, los tiempos, la velocidad de rotación y la velocidad relativa de los rodillos, así como los porcentajes de modificadores y compatibilizadores, las temperaturas de operación pueden variar dependiendo del tipo de polvo, que deben ser analizados previamente para definir las mejores condiciones del proceso.

Ejemplo 2

Un segundo ejemplo de desvulcanización con el aditivo desvulcanizante de acuerdo con la presente invención se llevó a cabo siguiendo exactamente el mismo procedimiento que el Ejemplo 1 con la diferencia de que el peróxido utilizado es un peróxido de dicumilo con un sistema de protección contra quemadura (Luperox con Protección contra Quemadura SP2, comercializado por Arkema).

Ejemplo 3

Un tercer ejemplo de desvulcanización con el aditivo desvulcanizante de acuerdo con la presente invención se llevó a cabo siguiendo exactamente el mismo procedimiento que el Ejemplo 1 con la diferencia de que el material a desvulcanizar es un SBR (Caucho de Estireno-Butadieno) resultante de la trituration de residuos de procesamiento de la industria del calzado, en particular suelas de zapatos, y destinados a su reutilización en la misma aplicación: a continuación se pesaron 100 kg de polvo de caucho SBR, con un tamaño de partículas que oscilaba entre 0,5 mm y 3 mm, principalmente igual a 1,2 mm.

Ejemplo 4

Un cuarto ejemplo de desvulcanización con el aditivo desvulcanizante de acuerdo con la presente invención se llevó a cabo de la siguiente manera.

Se pesaron 100 kg de polvo de ELT, procedente de la banda de rodadura de camión, de un lote de producción diferente de los ejemplos anteriores y no analizado previamente, con un tamaño de partícula que oscilaba entre 0,5 mm y 3 mm, principalmente igual a 1,2 mm.

Se añadió al polvo un 3,5% en peso de aducto de ácido oxálico-urea en una relación molar de 1:2 y un 0,30% en peso de peróxido de dicumilo al 40%, adsorbido sobre una mezcla de sílice y carbonato de calcio.

La mezcla así obtenida se homogeneizó en un mezclador horizontal de baja velocidad durante 8 minutos, en condiciones de frío.

La mezcla así homogeneizada se pasó 25 veces en un molino de rodillos, siendo la distancia entre los rodillos igual a 0,2 mm para adaptarse al mayor tamaño de partícula del producto, mientras que la relación de velocidades se llevó a 1:1,3, para aumentar el estiramiento del producto. Siempre se mantuvo una adecuada regulación termostática de los rodillos, manteniendo dichos rodillos a una temperatura inferior a 35 °C.

Este proceso tardó 12 minutos para alcanzar una temperatura de 95 °C, medida en la goma con un termómetro infrarrojo.

Luego se descargó la mezcla y se envió a empaque, procediendo luego con un nuevo lote de procesamiento.

En este ejemplo, la mezcla, por sus características, fue procesada con un mayor número de etapas y no requirió el uso de compatibilizador ni precalentamiento; por lo tanto, en este caso fue posible homogeneizar los componentes en frío en un mezclador horizontal, con un carrete mezclador interno de rotación lenta y procesar directamente la mezcla así obtenida en un molino de rodillos. En particular, el mezclador horizontal es una batidora de cinta.

Ejemplo 5

Se llevó a cabo otro ejemplo de desvulcanización con el aditivo desvulcanizante de acuerdo con la presente invención usando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 4, con la diferencia de que el peróxido usado es un peróxido inorgánico.

Al polvo de ELT se le añadió un 3,5% en peso de aducto de ácido oxálico-urea en una relación molar de 1:2 y un 0,15% en peso de peroximonosulfato de potasio, en forma de un polvo granulado a modo de sal triple,

denominado Oxone, no previamente analizado, con un tamaño de partícula que oscilaba entre 0,5 mm y 3 mm, principalmente igual a 1,2 mm.

Además, en este caso no fue necesario utilizar el compatibilizador, ni el precalentamiento.

Ejemplo 6

Un sexto ejemplo de desvulcanización con el aditivo desvulcanizante de acuerdo con la presente invención se llevó a cabo de la siguiente manera.

Se pesaron 100 kg de Pulidos de Caucho, procedentes de un neumático fuera de uso, con un tamaño de partícula que oscilaba entre 0,5 mm y 10 mm, muy irregular: se trata de un producto procedente de una trituración gruesa de la banda de rodadura del neumático. Este producto, llamado Pulido de Caucho, deriva directamente del pulido, y tiene una forma muy irregular, alargada, deshinchada y con unas dimensiones de incluso unos pocos centímetros.

Se añadieron al Pulido de Caucho 3 phr (partes por cada 100 partes de caucho) de aducto de ácido oxálico-urea en una relación molar de 1:2 y 2,5 phr de 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano al 40%, adsorbido en una mezcla de carbonato de calcio y silicato de sodio y aluminio.

La mezcla así obtenida se homogeneizó en un mezclador horizontal de baja velocidad durante 8 minutos, en condiciones de frío.

La mezcla homogeneizada se pasó 20 veces por un molino de rodillos, habiéndose fijado la distancia entre los rodillos en 0,1 mm, mientras que la relación de velocidades se fijó en 1:1,5. Siempre se mantuvo una adecuada regulación termostática de los rollos, mediante una unidad de calentamiento/enfriamiento o mediante un solo frigorífico, manteniendo la temperatura de dichos rollos por debajo de 40 °C.

La velocidad de los rodillos se ajustó a 80 RPM y el procesamiento continuó hasta que la forma de pulido se disolvió y se produjo la clásica forma "hojuela", que se obtiene mediante desvulcanización.

Luego se descargó la mezcla y se envió a empaque, procediendo luego con un nuevo lote de procesamiento.

Ejemplo 7

Un ejemplo adicional se llevó a cabo con la misma receta que en el Ejemplo 4, con la diferencia de que la mezcla se procesó usando una extrusora de múltiples tornillos, extrusora planetaria o extrusora de anillos, con 12 tornillos co-rotativos (mostrado en la Figura 3), con un perfil adecuado para tal propósito. La característica particular de esta extrusora es permitir un control óptimo de la temperatura para evitar fenómenos de despolimerización, gracias a la alta área de contacto con las partes enfriadas del rodillo. El enfriamiento también es eficaz tanto fuera como dentro de la disposición planetaria de los tornillos (Figura 4).

Esta extrusora ha demostrado ser especialmente adecuada para la reacción de desvulcanización debido a su propiedad de control térmico óptimo. El perfil de tornillo utilizado prevé básicamente una gran preponderancia de elementos de transporte y una reducida cantidad de elementos de mezcla concentrados en la parte final, responsables de los mayores esfuerzos mecánicos y del aumento de temperatura. Aunque las velocidades y presiones son similares a los procesos de extrusión normales, la geometría particular de la propia extrusora de anillos tiene un área de entrelazado mayor, logrando así una mejor mezcla manteniendo la temperatura baja. Además, esta extrusora permite obtener valores de "flujo de alargamiento" mucho más altos (Figura 5) en comparación con una extrusora de doble tornillo normal, valores incluso un 50% superiores. Esto permite un mayor número de movimientos de compresión y descompresión del caucho, similar a lo que ocurre en los molinos de rodillos; este tipo de estrés mecánico ha demostrado ser extraordinariamente eficaz para el proceso de desvulcanización altamente selectivo.

El uso de estas extrusoras para la preparación de mezclas de caucho, en las que se aprovecha esta particular gestión de la temperatura, se conoce por el estado de la técnica (DE102015120586); el uso para la desvulcanización es, por el contrario, innovador.

Se pesaron 200 kg de polvo de ELT, procedente de la banda de rodadura de camión, con un tamaño de partícula que oscilaba entre 0,5 mm y 3 mm, principalmente igual a 1,2 mm.

Al polvo se le añadió un 2,5% en peso de aducto de ácido oxálico-urea en una relación molar de 1:2 y un 0,25% en peso de peróxido de dicumilo al 40%, adsorbido en una mezcla de sílice y carbonato de calcio.

La mezcla así obtenida se homogeneizó en un turbomezclador durante un tiempo de 2 minutos, sin aumento

significativo de temperatura, alcanzando los 40 °C.

La mezcla homogeneizada se extruyó con una extrusora de múltiples tornillos, también llamada Extrusora de Anillos o extrusora planetaria, manteniendo siempre la temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización del polímero. La temperatura operativa se mantuvo en un valor que oscilaba entre 100 y 150 °C dependiendo de las zonas, las revoluciones de los tornillos equivalían a 600 RPM, mientras que el diámetro de los tornillos era de 30 mm, con una relación LID de 55. La productividad fue de 350 kg por hora.

La particular conformación de este equipo permitió una óptima gestión del proceso. A continuación, se envió la mezcla extrudida para su empaque.

Como se explica claramente, esta extrusora en particular, a diferencia de otros tipos, permite un procesamiento eficiente, lo que resulta en un control óptimo de la temperatura con la misma tensión aplicada, una productividad excelente y, si es necesario, una desgasificación efectiva.

Ejemplo 8

Este ejemplo se llevó a cabo con la misma receta que el Ejemplo 7, con la diferencia de que la mezcla se procesó mediante una extrusora de doble tornillo co-rotativa, que tiene un perfil de tornillos especial, adecuado para este propósito: esto es en particular un mayor número de elementos de tornillo de transporte y un número equilibrado de elementos de trituración y mezcla, para controlar eficazmente el aumento excesivo de temperatura.

La temperatura del proceso se mantuvo en valores que oscilaban entre 80 y 270 °C dependiendo de las zonas, con una desgasificación al vacío de -850 mbar (-85 kPa) y una presión de 7 bares (700 kPa). La extrusora tenía un diámetro de tornillo de 35 mm, con una relación LID de 48 y revoluciones de tornillo iguales a aproximadamente 300 RPM; la productividad era igual a aproximadamente 50 kg por hora.

La presencia de un número adecuado de elementos de perfil inverso permitió una correcta gestión de las presiones de fusión y permitió insertar un desgasificador de vacío para una eliminación eficaz de los gases. Fue posible organizar la desgasificación final, antes de la cadena de suministro, de forma especialmente eficiente.

Análisis de resultados

Los productos desvulcanizados obtenidos al final de los Ejemplos 1-8 fueron analizados y se caracterizan por grados de desvulcanización que oscilan del 74% al 45%, con incrementos porcentuales que oscilan del +80% al +32% con respecto al producto tratado con el aducto de ácido oxálico- urea solo en una relación molar de 1:2.

En particular, el grado de desvulcanización medido para el producto tratado con el aducto de ácido oxálico-urea solo en una relación molar de 1:2 fue igual a $56\% \pm 1$, mientras que el grado de desvulcanización del producto obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 fue igual a $74\% \pm 3$, con un aumento de +32%, (véase la Figura 1) lo que demuestra la mejora considerable, en términos de eficacia de desvulcanización, obtenida con el aditivo desvulcanizante de acuerdo con la presente invención en comparación con el estado de la técnica.

En el Ejemplo 2, el grado de desvulcanización medido para el producto tratado con el aducto de ácido oxálico-urea solo en una relación molar de 1:2 fue igual a $56\% \pm 1$, mientras que el grado de desvulcanización del producto obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2 fue igual al $64\% \pm 1$, con una mejora del + 14%.

En el Ejemplo 3, no se midió el grado de desvulcanización, pero sí la procesabilidad en la mezcla y los rendimientos obtenidos en la producción de nuevas suelas de zapatos de las que derivaron los restos. La procesabilidad de la mezcla tratada con el aditivo desvulcanizante de acuerdo con la presente invención resultó ser óptima, resultando en un porcentaje de reutilización en nuevas mezclas hasta un 66% mayor que en el estado de la técnica.

En el Ejemplo 4, el grado de desvulcanización medido para el producto tratado con el aducto de ácido oxálico-urea solo, a baja temperatura, en una relación molar de 1:2, fue igual a $13\% \pm 3$, mientras que el grado de desvulcanización del producto obtenido de acuerdo con el Ejemplo 4 fue igual al 63%, con una mejora sustancial.

En el Ejemplo 5, el grado de desvulcanización con el aducto de ácido oxálico-urea solo, a baja temperatura, en una relación molar de 1:2 fue igual a $13\% \pm 3$, como en el Ejemplo 4; mientras que el grado de desvulcanización del producto de acuerdo con el Ejemplo 5 fue igual al 60%, con una mejora sustancial, y demostrando además la eficacia y posibilidad de utilizar también peróxidos inorgánicos para los fines de la presente invención.

En el Ejemplo 6, el grado de desvulcanización medido para el producto tratado con el aducto de ácido oxálico-urea solo en una relación molar de 1:2 fue igual a $31\% \pm 18$, en el que la amplia variabilidad del resultado es

consecuencia de la no tamaño de partícula uniforme del Pulido, mientras que el grado de desvulcanización del producto obtenido de acuerdo con el Ejemplo 6 5 fue igual a $45\% \pm 7$, con una mejora de +45% en el ejemplo en cuestión, tanto para el grado de desvulcanización, como también para una menor variabilidad del resultado con el mismo tamaño de partícula de Pulido.

Los resultados de los Ejemplos 7 y 8 en extrusión de múltiples tornillos y de doble tornillo confirman las mejoras de los ejemplos anteriores efectuadas en molinos de rodillo. Para tener en cuenta los diferentes procedimientos de procesamiento, que tienen mayores variaciones de temperatura y una mayor fracción de gases volátiles extraídos mediante desgasificación, no se evaluó el grado de desvulcanización, sino el comportamiento en la mezcla, lo que resulta en un porcentaje de reutilización, en nuevas mezclas, hasta un 50% superior al del estado de la técnica.

El análisis del diagrama de Horikx (véase la Figura 2) indica también una desvulcanización extremadamente selectiva con respecto a los enlaces de azufre, tanto polisulfuro, mono y disulfuro, preservando de la ruptura los enlaces Carbono-Carbono de la cadena molecular y preservando así el peso molecular del elastómero.

Por lo tanto, se puede concluir que el aditivo desvulcanizante de acuerdo con la presente invención permite obtener un producto desvulcanizado, caracterizado por un alto grado de desvulcanización en comparación con la técnica anterior y, al mismo tiempo, una desvulcanización homogénea y de alta calidad.

En la presente patente, mezcla base se refiere a la mezcla producida únicamente con elastómeros y polímeros vírgenes, rellenos, aditivos y el paquete de productos vulcanizantes específicos.

En la presente patente, mezcla final se refiere a la mezcla base a la que se le ha añadido una determinada cantidad de producto desvulcanizado, de acuerdo con la presente invención.

Como se indicó anteriormente, el producto desvulcanizado así obtenido se puede mezclar con una mezcla base, es decir, una mezcla con elastómeros y polímeros vírgenes, incluyendo aditivos, rellenos, vulcanizadores y aceleradores, agregándose dicho producto desvulcanizado en cantidades que varían del 10% al 90% en peso, entendido como porcentaje en peso con respecto al peso de la mezcla final.

Dicha mezcla final, una vez vulcanizada, tiene propiedades mecánicas y químicas muy similares a las de la respectiva mezcla base inicial, desprovista de producto desvulcanizado, es decir producida únicamente con elastómeros y polímeros vírgenes, aditivos, rellenos, vulcanizadores y aceleradores, demostrando que el producto desvulcanizado de acuerdo con la presente invención se desvulcaniza eficazmente y permite obtener una mezcla final que se comporta de manera muy similar a una mezcla producida sólo con componentes vírgenes de primera calidad.

Luego de realizar el análisis de los resultados de conformidad con la Norma ASTM D6814-02 y con el diagrama de Horikx mediante el cual se midió el grado de desvulcanización y el grado de selectividad de la desvulcanización, se procedió a realizar una campaña de pruebas para verificar las propiedades físico-mecánicas en la mezcla final de los productos desvulcanizados objeto de la presente invención, en el que el producto desvulcanizado de acuerdo con la presente invención se utiliza en sustitución de elastómeros y polímeros vírgenes, en porcentajes que dependen del sector de aplicación al que se destina la mezcla final.

De hecho, no es significativo, ni a veces posible, ensayar las propiedades físico-mecánicas del caucho/producto desvulcanizado como tal, de acuerdo con la presente invención: estas propiedades deben, de hecho, someterse a prueba en muestras obtenidas a partir de un material no mezcla vulcanizada en la que el caucho desvulcanizado se añade en porcentajes que oscilan entre el 5% y el 90% en peso (más comúnmente del 10% al 30% en peso) con respecto al peso total del compuesto final, añadiendo los rellenos y el empaque de productos vulcanizantes específicos, y luego vulcanizar toda la mezcla: a continuación se obtienen muestras de la mezcla final vulcanizada y moldeada, sobre las cuales se miden las propiedades físico-mecánicas, que luego se comparan con las propiedades correspondientes de las muestras obtenidas de manera similar a partir de la mezcla base correspondiente, sin caucho desvulcanizado.

Las propiedades físico-mecánicas del caucho desvulcanizado son, por lo tanto, más significativas cuando se prueban en mezclas finales específicas para los distintos sectores de aplicación, en las que el caucho desvulcanizado se añade en porcentajes variables dependiendo de la criticidad de la aplicación. En un neumático, por ejemplo, es preferible limitar la cantidad de producto desvulcanizado presente en la mezcla dentro del intervalo del 10% al 30% en peso con respecto al peso de la mezcla final, mientras que en el calzado que tiene requisitos técnicos menos estrictos, es posible utilizar una cantidad de producto desvulcanizado en la mezcla que oscila entre el 50% y el 80% en peso con respecto al peso de la mezcla final.

Más específicamente, se sometió a prueba el uso de un caucho desvulcanizado procedente de ELT de acuerdo con la presente invención en mezclas para los siguientes sectores de aplicación:

- Artículo técnico (ejemplo de "Buje", casquillos para el sector del automóvil),
- Neumático, banda de rodadura de camión (ejemplo de Neumático Premium de Camión),
- Neumático, banda de rodadura de automóvil (ejemplo de Neumático para Pasajeros).

5 El uso de caucho reciclado procedente de desechos de procesamiento, desvulcanizado de acuerdo con la presente invención, también ha sido probado en el sector del:

- Calzado (ejemplo de una suela de zapato).

10 El caucho desvulcanizado se añadió en cantidades que oscilaron entre el 10% y el 50% en peso con respecto al peso total de la mezcla final dependiendo de la aplicación.

Las mezclas finales utilizadas en los distintos sectores de aplicación son muy diferentes en composición química, procedimientos de mezclado y vulcanización, y la adición del caucho desvulcanizado de acuerdo con la presente invención permite una óptima reutilización del mismo, con diferentes efectos dependiendo del tipo de mezcla.

Las mezclas base, producidas únicamente con elastómeros y polímeros vírgenes, rellenos, aditivos y el empaque de productos vulcanizantes específicos para los distintos sectores de aplicación, se pueden ejemplificar como se indica en las siguientes tablas:

Mezcla base para un artículo técnico que se está probando ("Buje"):

Material	Phr (partes por cada 100 partes de caucho)
Caucho natural (NR)	100
Negro de humo FEF N550	55
Aceites, plastificantes, antioxidantes	9
Óxido de zinc	5
Azufre y aceleradores	3

Mezcla base para neumáticos de camión – Neumático Premium de Camión – sometida a prueba:

Material	Phr (partes por cada 100 partes de caucho)
Caucho natural (NR)	70
Caucho de polibutadieno con alto contenido de CIS (BR)	30
Negro de humo SAF N220	50
Aceites, plastificantes, antioxidantes	5
Óxido de zinc	3
Azufre y aceleradores	3

Mezcla básica para neumáticos de automóvil – Neumático para Pasajeros – sometida a prueba:

Material	Phr (partes por cada 100 partes de caucho)
Solución de Caucho de Estireno y Butadieno (S-SBR, aceite extendido 37,5 phr)	96,25
Caucho de polibutadieno con alto contenido de CIS (BR)	30
Sílice/TESPT	70/7
Negro de humo SAF N220	15
Aceites, plastificantes, antioxidantes	15
Óxido de zinc	3
Azufre y aceleradores	4

Mezcla base para calzado (Suela de zapato) sometida a prueba:

	Material	Phr (partes por cada 100 partes de caucho)
5	Caucho natural (NR)	40
	Caucho de Emulsión de Estireno y Butadieno (E-SBR)	40
	Caucho de polibutadieno con alto contenido de CIS (BR)	20
10	Rellenos blancos	70
	Aceites, plastificantes, antioxidantes	28
	Óxido de zinc	3
15	Azufre y aceleradores	5

Las mezclas base (sin producto/caucho desvulcanizado) indicadas en las tablas anteriores representan recetas de mezclas estándar para la verificación de las pruebas físico-mecánicas en la mezcla; muchos productores de mezclas de caucho utilizan otros productos, aditivos o componentes, a menudo reservados, y en concentraciones variables en comparación con los ejemplos. Sin embargo, cabe señalar que estas diferencias producen resultados acordes con los especificados en la presente descripción.

Por lo tanto, se crearon mezclas base (sin producto desvulcanizado/caucho como referencia) para cada sector de aplicación; además, a modo de comparación, se produjeron mezclas que contenían diferentes cantidades de un producto desvulcanizado obtenido con el aducto de ácido oxálico-urea (Mezclas de "Urea-ácido oxálico"), y finalmente mezclas que contenían diferentes cantidades del producto desvulcanizado de acuerdo con la presente invención, es decir, obtenido con el agente desvulcanizante de acuerdo con la presente invención (Mezclas de "Esta Patente").

Las mejoras en las características mecánicas se han indicado en porcentaje, normalizando el resultado obtenido para la mezcla base a 100.

Las propiedades físico-mecánicas indicadas se seleccionaron identificando las más significativas para el sector de referencia específico.

Los procedimientos estándar utilizados para las mediciones de estas propiedades indicadas en las figuras adjuntas son los siguientes:

40	ASTM D6814-02(2018)	%	Grado de desvulcanización
	ASTM D2240-15 (2021)	Shore A	Dureza
	ASTM D412-16 (2021)	Mpa	Tracción
	ASTM D624-00(2020)	N/mm	Desgarro
	UNI7716:2000	%	Rebote
45	UNI 9185:1988	mm ³	Abrasión
	ASTM D395-18(2018)	%	Conjunto de Compresión
	ASTM D5992-96(2018)	Mpa	Dinámica
	ASTM D1646-19a(2019)	MU	Viscosidad Mooney
	ASTM D5289-19a(2019)	min	Curado

Para el artículo técnico (por ejemplo "Buje"), como se desprende de la Figura 6 adjunta, se encontró un aumento significativo en la resistencia al desgarro, la resistencia a la tracción, el rebote, la quemadura (t5) y la eficiencia de curado (t90). Además, se observaron aspectos de suma importancia para esta aplicación, una normalización de la viscosidad Mooney y una mejora de las propiedades dinámicas, esenciales para la absorción de vibraciones.

Para el Neumático, banda de rodadura para camión – Neumático Premium de Camión, como se desprende de la Figura 7 adjunta, se observó un aumento significativo en la resistencia a la tracción, la resistencia al desgarro, el módulo al 300% de alargamiento y una normalización de la abrasión. Además, un aspecto extremadamente importante para ambas aplicaciones fue que se observó una mejora en la apariencia de la mezcla (como se muestra en las Figuras 8 y 9), tanto en la mezcla cruda (antes de la vulcanización) como en la mezcla después de la vulcanización, una señal clara de obtener una mejor y más intensa desvulcanización. Al comparar las fotografías de las Figuras 8 y 9, de hecho, es evidente que las partículas de ELT ya no son visibles en la mezcla objeto de la presente invención, mientras que todavía son evidentes en la mezcla de acuerdo con el estado de la técnica, obtenidas con el aducto de ácido oxálico-urea.

Para el Neumático, banda de rodadura de automóvil – Neumático para Pasajeros, como se desprende de la Figura 10, se detectó un aumento significativo en la resistencia a la tracción, en el módulo al 100% de alargamiento y en la Tenacidad. Particularmente interesante para el sector es el aumento más allá de la referencia en la resistencia al desgarro.

5

Para el calzado - Suela, se añadió a la mezcla base el producto desvulcanizado obtenido de sus propios residuos de procesamiento en una cantidad del 50% en peso.

10

El sector no prevé requisitos técnico-mecánicos especialmente críticos, sino que exige que la procesabilidad y la recolorabilidad (entendida como la posibilidad de recolorear en masa las mezclas que contienen el producto desvulcanizado) sean óptimas.

15

Se ha comprobado que la reutilización del producto desvulcanizado según el estado de la técnica conduce a la obtención de una mezcla vulcanizada con aspecto de piel de naranja y difícil de volver a colorear. La no recolorabilidad se debe a que el tinte no penetra suficientemente en el producto desvulcanizado de acuerdo con el estado de la técnica y por consiguiente la mezcla vulcanizada presenta vetas y defectos estéticos muy evidentes, incluso con porcentajes bajos de producto desvulcanizado.

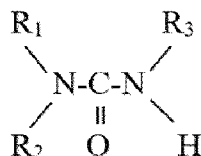
20

Con el producto desvulcanizado de acuerdo con la presente invención, por otra parte, se mejora la procesabilidad y la colorabilidad, por ejemplo, la coloración a negro o gris es homogénea y libre de defectos.

REIVINDICACIONES

1. Un aditivo desvulcanizante para elastómeros vulcanizados, en particular cauchos vulcanizados con azufre, que consiste en:

un aducto ácido-base obtenido a partir de un ácido orgánico dicarboxílico que tiene un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 18 y de urea o derivados mono-, di- o tri-sustituídos de urea que tienen la siguiente fórmula:



en la que R₁, R₂ y R₃, iguales o diferentes entre sí, pueden ser hidrógeno, cadenas de alquilo lineales que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 10;

- un peróxido, estando dicho peróxido posiblemente mezclado y absorbido sobre un relleno inorgánico inerte, tal como sílices, carbonatos de calcio, caolines, silicatos de aluminio y arcillas, preferentemente absorbido sobre sílice, carbonato de calcio, silicatos de aluminio, caolín o mezclas relativas, más preferentemente sobre sílice, carbonato de calcio o mezclas relativas; y

- posiblemente, un compatibilizador seleccionado entre copolímero de etileno-acetato de vinilo, dimetilacrilato de zinc, NR-g-PDMMMP (copolímero injertado de caucho natural (NR) y poli(dimetil(metacrilatoiloximetil)fosfonato (PDMMMP)), caucho de copolímero de butadieno-isopreno líquido, GMA Y MAH (polímeros de poliolefina injertados), caucho natural epoxidado, trans-polioctenámero (TOR) y mezclas de los mismos,

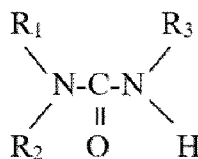
en el que el aducto ácido-base se obtiene a partir de ácido dicarboxílico orgánico y urea o derivados mono-, di- o tri-sustituídos de urea, en una relación molar que oscila entre 1:1 y 1:2.

2. El aditivo de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el aducto ácido-base se obtiene a partir de un ácido orgánico dicarboxílico que tiene un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 10, y de urea o derivados mono-, di- o tri-sustituídos de urea, en una relación molar preferentemente igual a 1:2.
3. El aditivo de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el aditivo desvulcanizante es un sólido, preferentemente en forma de polvo.
4. El aditivo de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido dicarboxílico orgánico se selecciona entre ácido oxálico, ácido tartárico, ácido málico y es preferentemente ácido oxálico y en el que la base es urea.
5. El aditivo de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el aducto ácido-base es un aducto de ácido oxálico-urea en una relación molar de 1:2.
6. El aditivo de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el peróxido se selecciona entre un peróxido orgánico o inorgánico, preferentemente un peróxido orgánico seleccionado entre peróxido de dicumilo, 1,3-1,4-bis (terc-butilperoxiisopropil) benceno, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, peróxido de terc-butilcumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hex-3-ina, valeriato de n-butil-4,4-di(terc-butilperoxi), 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, peróxido de di(2,4-diclorobenzilo) y mezclas de los mismos, posiblemente con protección contra quemaduras, y es más preferentemente seleccionado entre peróxido de dicumilo y 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, y es incluso más preferentemente peróxido de dicumilo.
7. El aditivo de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el peróxido se mezcla y se absorbe sobre un relleno inorgánico inerte, tal como sílices, carbonatos de calcio, caolines, silicatos de aluminio y arcillas, preferentemente se absorbe sobre sílice, carbonato de calcio, silicatos de aluminio, caolín o mezclas relativas, más preferentemente sobre sílice, carbonato de calcio o mezclas relativas.
8. El aditivo de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el peróxido es peróxido de dicumilo absorbido sobre carbonato de calcio y sílice.
9. El aditivo de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el compatibilizador es trans-polioctenámero (TOR).

10. El aditivo de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el trans-poliocetenámero (TOR) es un polvo o un granulado puro.
11. Uso de un aditivo de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores 1 a 8, para la desvulcanización de cauchos vulcanizados con azufre, en el que, cuando el aditivo desvulcanizante consiste en aducto y peróxido, dicho aditivo se añade en una cantidad que oscila entre el 0,5 y el 5% en peso con respecto al peso del elastómero a desvulcanizar, siendo el aducto añadido en una cantidad que oscila entre el 0,4 y el 4,5% en peso y siendo el peróxido añadido en una cantidad que oscila entre el 0,1 y el 3% en peso con respecto al peso del elastómero a desvulcanizar.
12. Uso de un aditivo de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores 9 a 10, para la desvulcanización de cauchos vulcanizados con azufre, en el que, cuando el aditivo desvulcanizante consiste en aducto, peróxido y compatibilizador, dicho aditivo se añade en una cantidad que oscila entre el 1 y el 20% en peso con respecto al peso del elastómero a desvulcanizar, siendo el aducto añadido en una cantidad que oscila entre el 0,5 y el 4,5% en peso, siendo el peróxido añadido en una cantidad que oscila entre el 0,1 y el 3% en peso y siendo el compatibilizador añadido en una cantidad que oscila entre el 0,4 y el 19,4% en peso con respecto al peso del elastómero a desvulcanizar.
13. Un procedimiento para la desvulcanización de cauchos vulcanizados con azufre, de manera discontinua, que comprende las siguientes etapas:

i) mezclar el aditivo desvulcanizante que consiste en:

un aducto ácido-base obtenido a partir de un ácido orgánico dicarboxílico que tiene un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 18 y de urea o derivado mono-, di- o tri-sustituido de urea que tiene la siguiente fórmula:



en la que R_1 , R_2 y R_3 , iguales o diferentes entre sí, pueden ser hidrógeno, cadenas de alquilo lineales que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, y un peróxido, estando dicho peróxido posiblemente mezclado y absorbido sobre un relleno inorgánico inerte, tal como sílices, carbonatos de calcio, caolines, silicatos de aluminio y arcillas, preferentemente absorbido sobre sílice, carbonato de calcio, silicatos de aluminio, caolín o mezclas relativas, más preferentemente sobre sílice, carbonato de calcio o mezclas relativas; con el elastómero vulcanizado a desvulcanizar; siendo el aducto ácido-base obtenido a partir del ácido orgánico dicarboxílico y de urea o derivados mono-, di- o tri-sustituidos de urea, en una relación molar que oscila entre 1:1 y 1:2; con la posible adición de un compatibilizador seleccionado entre copolímero de etileno-acetato de vinilo, dimetilacrilato de zinc, NR-g-PDMMMP (copolímero injertado de caucho natural (NR) y poli(dimetil(metacrililoximetil)fosfonato (PDMMMP)), caucho de copolímero de butadieno-isopreno líquido, GMA y MAH (polímeros de poliolefina injertados), caucho natural epoxidado, trans-poliocetenámero (TOR) y mezclas de los mismos; cuando el aditivo desvulcanizante consiste en aducto y peróxido, siendo dicho aditivo añadido en una cantidad que oscila entre el 0,5 y el 5% en peso con respecto al peso del elastómero a desvulcanizar, siendo el aducto añadido en una cantidad que oscila entre el 0,4 y el 4,5% en peso y siendo el peróxido añadido en una cantidad que oscila entre el 0,1 y el 3% en peso con respecto al peso del elastómero a desvulcanizar; cuando el aditivo desvulcanizante consiste en aducto, peróxido y compatibilizador, siendo dicho aditivo añadido en una cantidad que oscila entre el 1 y el 20% en peso con respecto al peso del elastómero a desvulcanizar, siendo el aducto añadido en una cantidad que oscila entre el 0,5 y el 4,5% en peso, siendo el peróxido añadido en una cantidad que oscila entre el 0,1 y el 3% en peso y siendo el compatibilizador añadido en una cantidad que oscila entre el 0,4 y el 19,4% en peso con respecto al peso del elastómero a desvulcanizar;

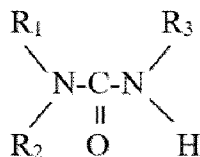
- ii) calentamiento opcional de la mezcla así obtenida, preferentemente a una temperatura que oscila entre 20 y 80 °C;
- iii) compresión y estiramiento mecánico, en particular en mezclador abierto o cerrado;
- iv) repetición de la etapa de compresión y estiramiento mecánico iv) durante un número de veces que oscila entre 0 y 40.

14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que las etapas iv) y v) se efectúan controlando la temperatura que oscila entre 20 y 110 °C:

15. Un procedimiento para la desvulcanización de cauchos vulcanizados con azufre, de manera continua, que comprende las siguientes etapas:

i) mezclar el aditivo desvulcanizante que consiste en:

un aducto ácido-base obtenido a partir de un ácido orgánico dicarboxílico que tiene un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 18 y de urea o derivados mono-, di- o tri-sustituídos de urea que tienen la siguiente fórmula:



en la que R₁, R₂ y R₃, iguales o diferentes entre sí, pueden ser hidrógeno, cadenas de alquilo lineales que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, y un peróxido, estando dicho peróxido posiblemente mezclado y absorbido sobre un relleno inorgánico inerte, tal como sílices, carbonatos de calcio, caolines, silicatos de aluminio y arcillas, preferentemente absorbido sobre sílice, carbonato de calcio, silicatos de aluminio, caolín o mezclas relativas, más preferentemente sobre sílice, carbonato de calcio o mezclas relativas; con el elastómero vulcanizado a desvulcanizar; siendo el aducto ácido-base obtenido a partir del ácido orgánico dicarboxílico y de urea o derivados mono-, di- o tri-sustituídos de urea, en una relación molar que oscila entre 1:1 y 1:2; con la posible adición de un compatibilizador seleccionado entre copolímero de etileno-acetato de vinilo, dimetilacrilato de zinc, NR-g-PDMMMP (copolímero injertado de caucho natural (NR) y poli(dimetil(metacrililoiloximetil)fosfonato (PDMMMP)), caucho de copolímero de butadieno-isopreno líquido, GMA y MAH (polímeros de poliolefina injertados), caucho natural epoxidado, trans-polioctenámero (TOR) y mezclas de los mismos; cuando el aditivo desvulcanizante consiste en aducto y peróxido, siendo dicho aditivo añadido en una cantidad que oscila entre el 0,5 y el 5% en peso con respecto al peso del elastómero a desvulcanizar, siendo el aducto añadido en una cantidad que oscila entre el 0,4 y el 4,5% en peso y siendo el peróxido añadido en una cantidad que oscila entre el 0,1 y el 3% en peso con respecto al peso del elastómero a desvulcanizar; cuando el aditivo desvulcanizante consiste en aducto, peróxido y compatibilizador, siendo dicho aditivo añadido en una cantidad que oscila entre el 1 y el 20% en peso con respecto al peso del elastómero a desvulcanizar, siendo el aducto añadido en una cantidad que oscila entre el 0,5 y el 4,5% en peso, siendo el peróxido añadido en una cantidad que oscila entre el 0,1 y el 3% en peso y siendo el compatibilizador añadido en una cantidad que oscila entre el 0,4 y el 19,4% en peso con respecto al peso del elastómero a desvulcanizar;

ii) calentamiento opcional de la mezcla así obtenida, preferentemente a una temperatura que oscila entre 20 y 80 °C;

iii) extrusión del producto desvulcanizado.

16. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, que proporciona el uso en las etapas i) y ii) de un aditivo desvulcanizante de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 2 a 12.

17. Un producto desvulcanizado obtenido con el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, apto para ser utilizado como materia prima en mezclas con elastómeros vírgenes para la obtención de cauchos vulcanizados con azufre, en un porcentaje que oscila entre el 5% y el 100%, preferentemente entre el 20% y el 60% en peso, con respecto al peso de la mezcla.

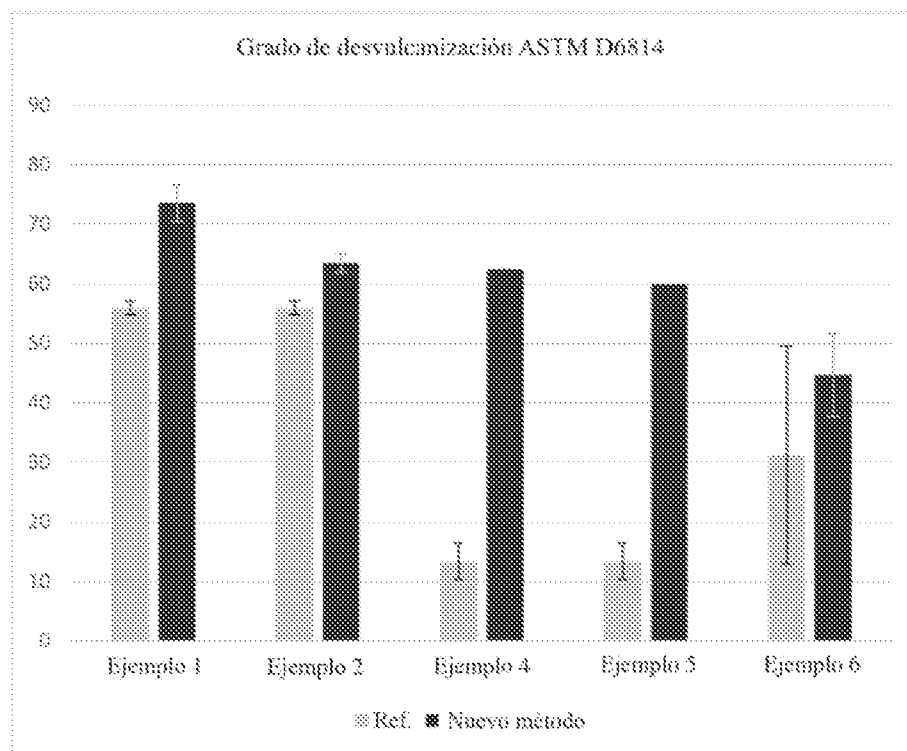


Figura 1

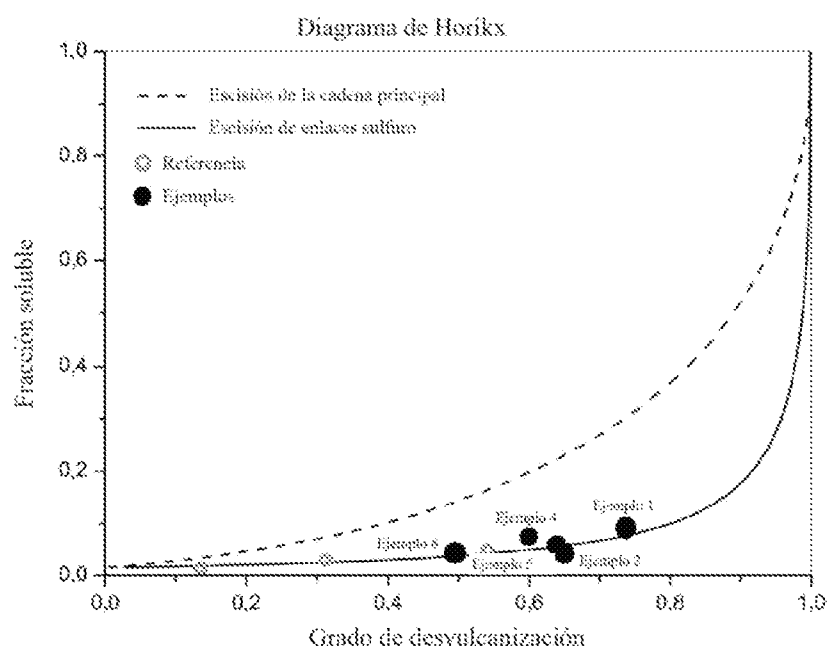


Figura 2

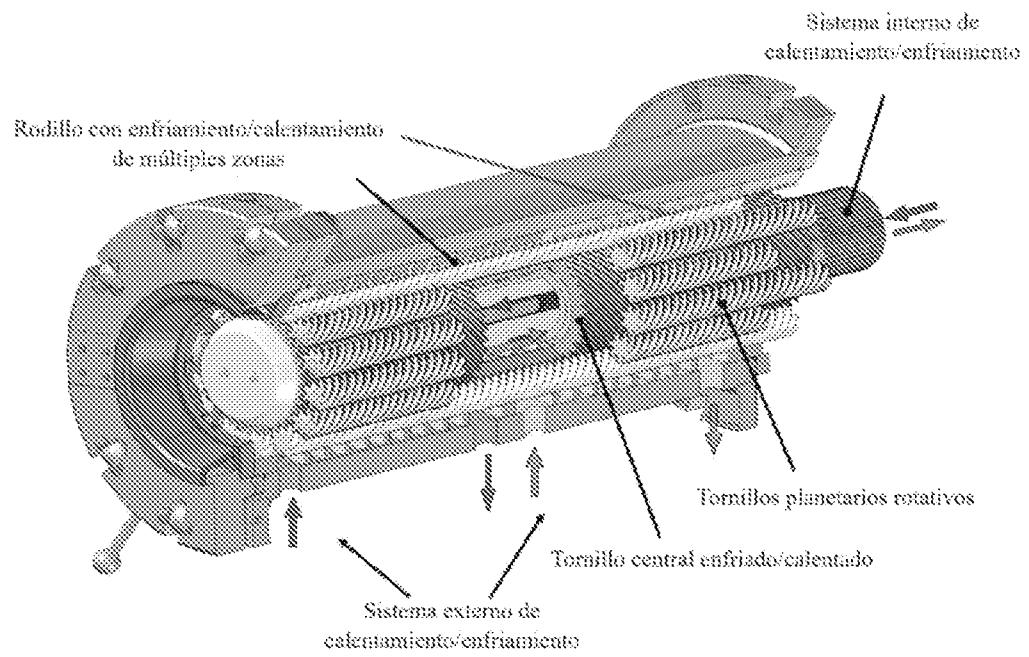


Figura 3

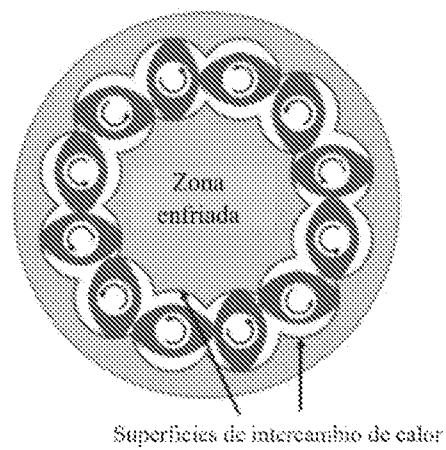


Figura 4

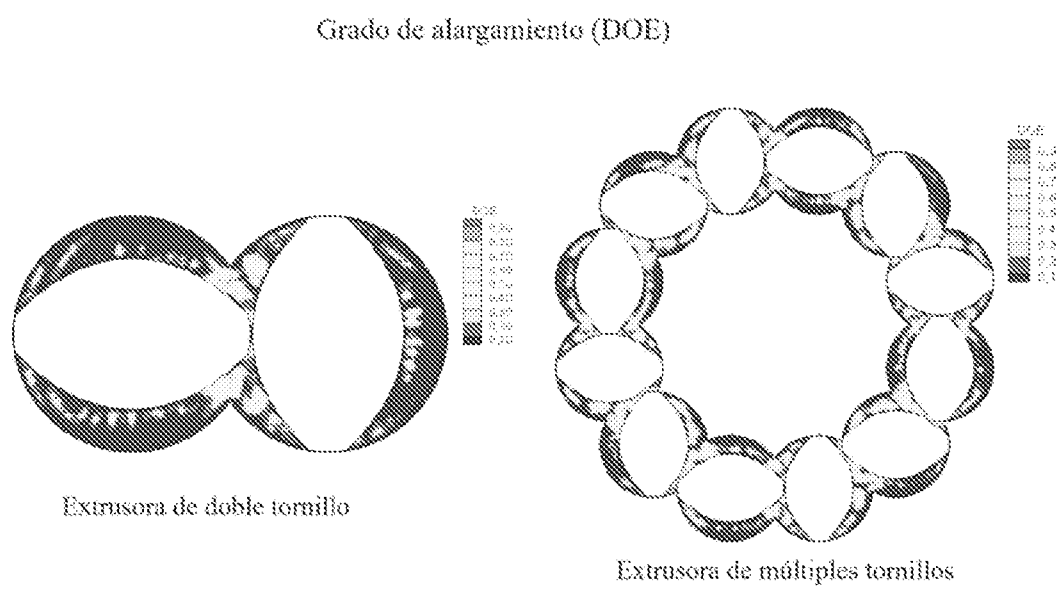


Figura 5

Normalizado a 100 - Artículo Técnico "Buje" - Desvirtuado al 17% en peso con respecto a la mezcla base											
Propiedad	Dureza	Kapura por tensión	Alargamiento ca ruptura	M200	Desgare	Rebote	Conjunta de compresión	G' dinámica	Mooney	Quemadura (TS2)	El de C urado (199)
Unidad de medición (no normalizada)	Shore A	Mpa	%	Mpa	Nmm	%	%	Mpa	MU	min	min
Procedimiento	ASTM D2240	ASTM D412	ASTM D412	ASTM D412	ASTM D624	UNI 716	ASTM D395	ASTM D2982	ASTM D1646	ASTM D5289	ASTM D5289
1	Mecha base	189	166	180	166	168	166	180	106	168	102
2	Unia-acido oxalico	181	70	91	98	170	97	105	110	124	99
3	Esa patente	99	75	85	115	190	95	104	110	113	107

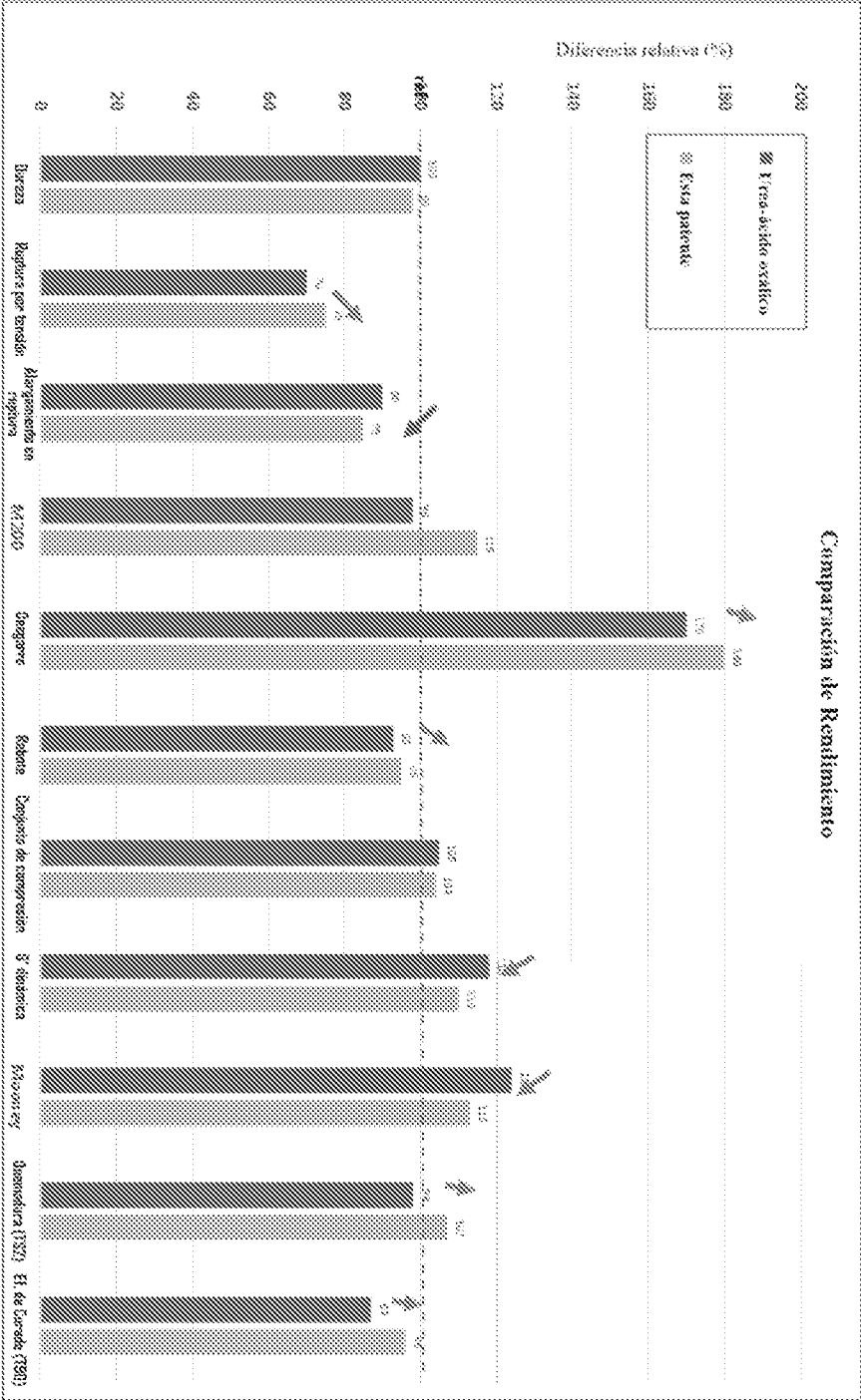


Figura 6

Normalizado a 100 = Cantidad Premium - Descontado al 10% en peso con respecto a la mezcla base											
Propiedad	Dereza	Rugosidad por tracción	Alargamiento en tracción	MD60	Dureza	Rotura	Resistencia (TRAF)	Resistencia (TRAF)	Abrasion	Mooney	Quemadura (TS2) El. de Curado (TS2)
Unidad de medición de normalización	Shore A	Mpa	%	Mpa	Brinell	%	Mpa	Mpa	mm ³	MPa	min
Procedimiento	ASTM D2240	ASTM D412	ASTM D412	ASTM D412	ASTM D252	USAF75	ASTM D412	USAF75	ASTM D105	ASTM D1606	ASTM D2033
1 Mezcla base	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2 Eteno-ácido oxalico	112	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
3 Eteno-ácido	100	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

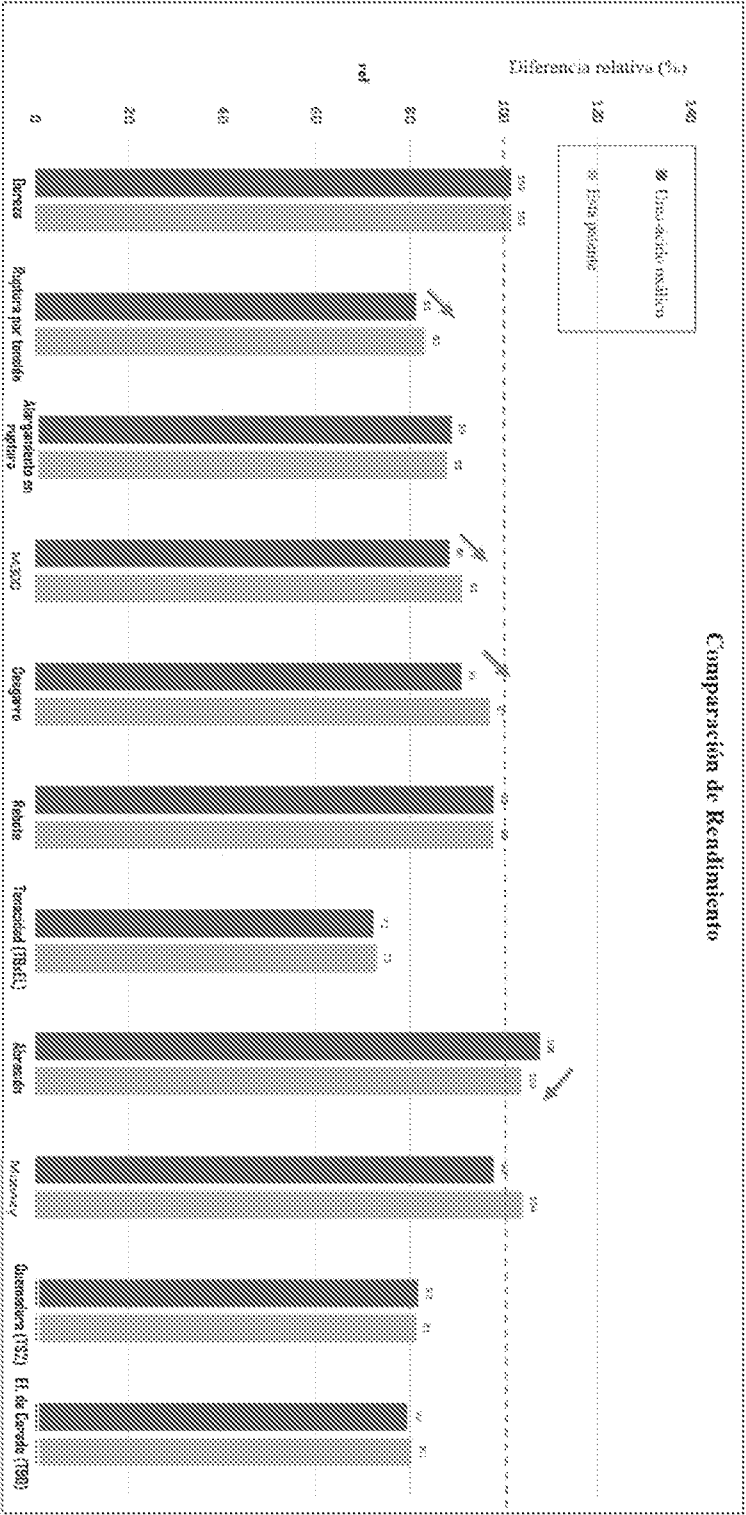


Figura 7

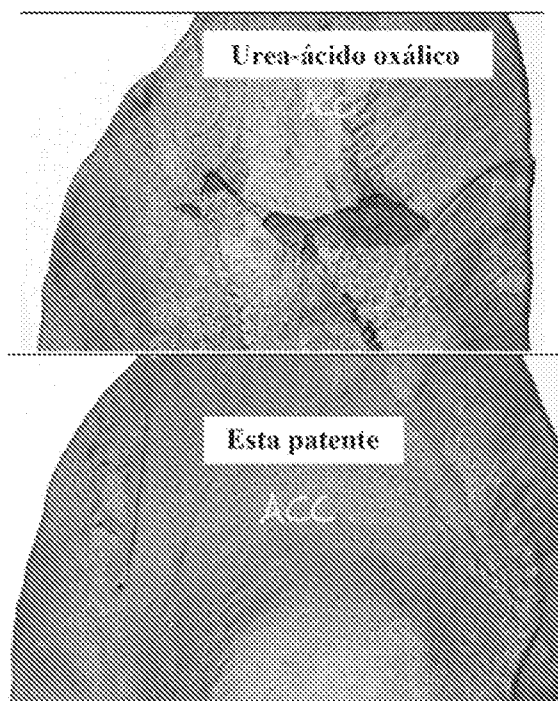


Figura 8

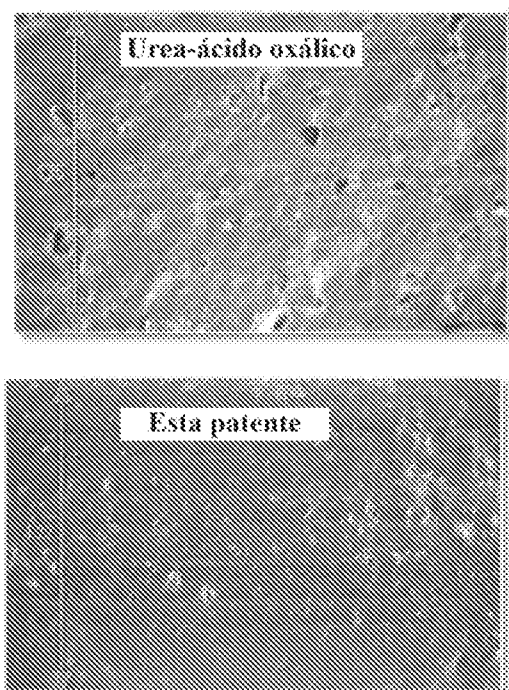


Figura 9

Normalizado a 100 – Normalizado para Pesajeros – Desnormalizado al 10% en peso con respecto a la muestra base												
Propiedad	Dureza	Ruptura por tensión	Alargamiento en ruptura	Módulo	Desgarrar	Resorte	Tenacidad (Tb x El)	Abrasión	Mooney	Quemadura (TS2)	Ef. de Curado (T90)	
1	Shore A	Mpa	%	Mpa	Mpa	Mpa	Rpa * %	mm3	RLI	mm	min	
2	Procedimiento	A 5 TM D2240	A 5 TM D412	A 5 TM D412	A 5 TM D412	A 5 TM D624	ISO 7716	A 5 TM D412	ISO 163	A 5 TM D1646	A 5 TM D2528	A 5 TM D2628
3	Muestra base	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
4	Después de la extracción	99	97	97	100	100	100	99	99	100	100	100
5	En la práctica	98	93	93	100	97	100	98	98	100	100	100

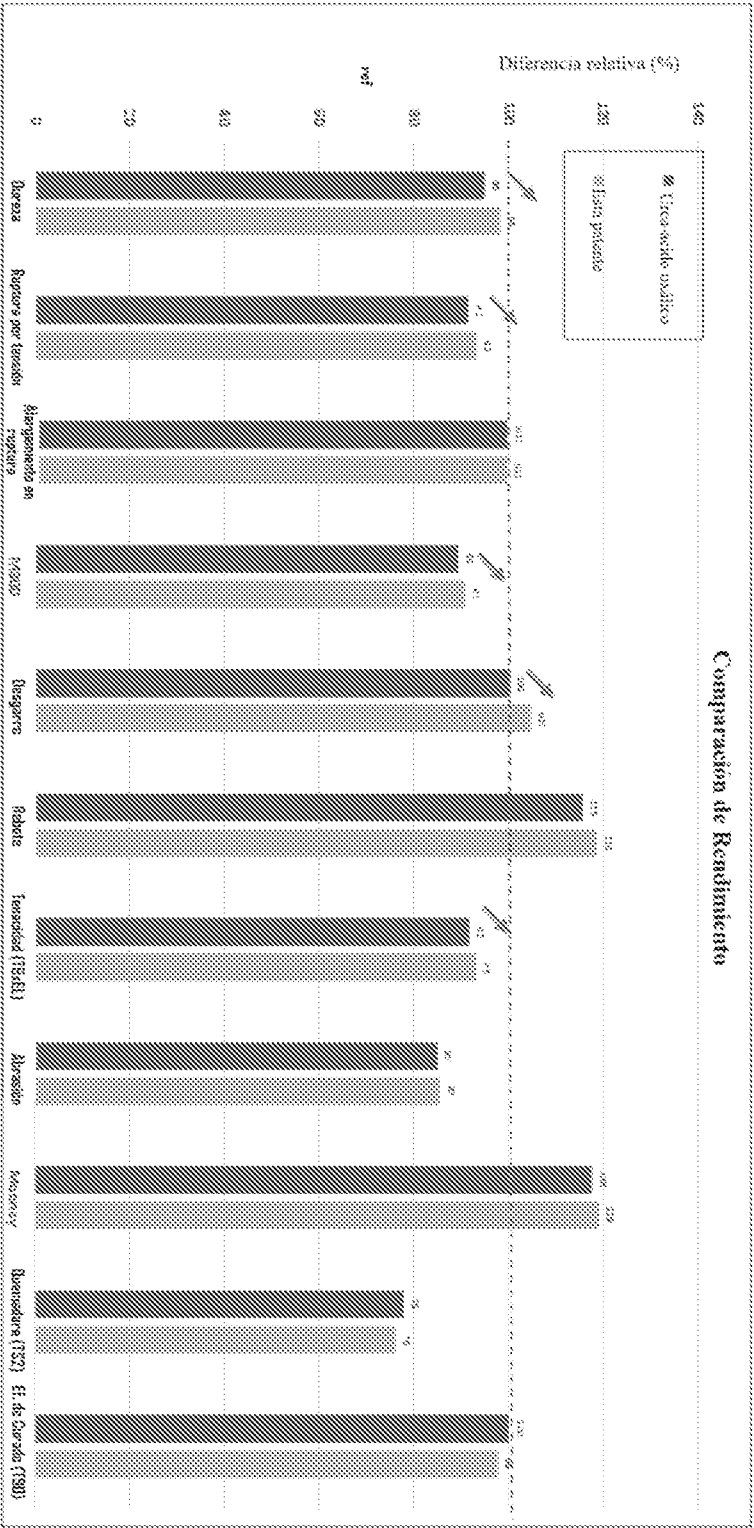


Figura 10