

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 465**

51 Int. Cl.:

C08J 11/06 (2006.01)
B29B 17/00 (2006.01)
B29B 17/04 (2006.01)
B29K 21/00 (2006.01)
B29K 105/00 (2006.01)
B29C 47/60 (2006.01)
C08J 11/10 (2006.01)
B29K 105/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.06.2013** **PCT/FR2013/051329**
87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2013** **WO13182830**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2013** **E 13731402 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017** **EP 2859038**

54 Título: **Procedimiento de desvulcanización de un caucho vulcanizado**

30 Prioridad:

08.06.2012 FR 1255360

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.12.2017

73 Titular/es:

SOCIÉTÉ PLYMOUTH FRANÇAISE (100.0%)
21 Allée du Rhône
69320 Feyzin, FR

72 Inventor/es:

ARNAUD, DANIEL

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 645 465 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

Procedimiento de desvulcanización de un caucho vulcanizado.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de desvulcanización de un caucho vulcanizado.

En el marco de presente invención, se entiende por caucho vulcanizado un elastómero bruto (por ejemplo poliisopreno) que ha sido sometido a un procedimiento químico durante el cual ha sido formulado con unos aditivos de los cuales un agente vulcanizante (por ejemplo el azufre) permite la vulcanización, y ha sufrido un
10 tratamiento térmico de manera que crea unos puentes entre las macromoléculas de dicho elastómero para formar una red tridimensional.

Resulta de la vulcanización un material menos plástico, pero más elástico que el elastómero bruto de partida. A saber, bajo el efecto de una tensión apropiada, la red tridimensional se deforma. Vuelve al estado inicial cuando
15 se suprime la tensión, gracias a la presencia de los puentes formados durante la vulcanización que son modelizables por unos resortes.

La vulcanización es una transformación irreversible, realizada a unas temperaturas comprendidas generalmente entre 150 y 350°C, ya que más allá de este valor de 350°C, la mayoría de los elastómeros se degradarían. La degradación se traduciría por una evolución de las propiedades viscoelásticas del elastómero con, en general, un
20 aumento del componente viscoso y una disminución del componente elástico.

Después de la vulcanización, el caucho vulcanizado es infusible. En efecto, la vulcanización es la realización de enlaces químicos, generalmente a base de azufre, entre las cadenas macromoleculares del elastómero. Estos
25 enlaces químicos tienen por origen la ruptura de un doble enlace residual de una macromolécula. Es importante señalar que el elastómero vulcanizado posee también, en su núcleo, numerosos dobles enlaces residuales, que son sitios que pueden ser utilizados posteriormente para nuevas reacciones químicas.

El hecho de que el caucho vulcanizado sea infusible impide posteriormente cualquier conformación de un artículo
30 manufacturado en un material de este tipo que se pueda desear, por ejemplo, en el caso de la fabricación de un artículo no conforme o en el de un artículo en final de vida o también para el reciclaje de desechos de producción.

Es por eso que, en la actualidad, las únicas operaciones de reciclaje aplicadas habitualmente sobre unos
35 artículos manufacturados de caucho vulcanizado son la trituración o el molido para la obtención de un polvo, de una harina de goma o de un granulado de material elástico. El material elástico así obtenido se puede utilizar después como carga elástica o carga de dilución en diferentes productos. No puede, en ningún caso, unirse químicamente a una matriz de polímero.

A este respecto, se conoce la patente US nº 4.607.796, que describe un procedimiento de fabricación de polvo
40 (harina de goma) de caucho por pulverización. El producto final obtenido al final del procedimiento es un polvo con unas partículas de tamaño que no exceden 500 µm que está destinado a ser utilizado como cargas en mezclas gomosas. Este polvo no es un producto desvulcanizado.

Además, la publicación KHAIT, KLEMENTINA: "New solid-state shear extrusion pulverization process for used
45 tire rubber recovery", RUBBER WORLD, vol. 216, nº2, mayo de 1997, páginas 38-39, describe un procedimiento de fabricación de un polvo por pulverización de caucho vulcanizado. Este polvo no es un producto desvulcanizado.

Así, a la vista de las aplicaciones industriales limitadas del caucho vulcanizado triturado y sobre todo debido a
50 que la operación de conformado es imposible después de la vulcanización, se comprende fácilmente que el reciclaje de artículos manufacturados de caucho vulcanizado sigue siendo un problema técnico y económico de importancia mayor, frente al crecimiento permanente de la fabricación de tales artículos de caucho vulcanizado.

Ciertamente, se conoce someter a un tratamiento químico y térmico muy agresivo durante el cual la red
55 tridimensional del caucho vulcanizado se dismantela. Sin embargo, el producto obtenido al final de tal tratamiento, denominado "caucho regenerado" presenta unas propiedades físicas y mecánicas menos eficaces que el caucho vulcanizado de origen. Esto limita su uso en procedimientos de fabricación que necesitan unos materiales que deben ajustarse a exigencias drásticas. Es por ello que este método de reciclaje de caucho
60 vulcanizado no es totalmente satisfactorio.

Además, se han llevado a cabo varios trabajos científicos sobre unos procedimientos de degradación termomecánica parcial de un caucho vulcanizado, dicho de otra manera, unos "procedimientos de
65 desvulcanización parcial". Para ello, unas patentes describen unos procedimientos de este tipo que utilizan unas degradaciones parciales y controladas de un caucho vulcanizado bajo la acción simultánea de un cizallamiento importante y de una subida en presión.

A título de ejemplos, se puede citar la solicitud internacional WO 02/05965 A1 y la solicitud de patente francesa FR 2 947 555 A1 que, no obstante, indican procedimientos que necesitan una alta aportación de energía.

5 Además, las tecnologías presentadas en estas dos solicitudes de patente son delicadas de realizar y presentan una baja reproducibilidad debido a los fenómenos inherentes a un tratamiento termomecánico que inicia unas degradaciones parciales del elastómero.

10 En efecto, es conocido por el experto en la materia que los fenómenos de degradación de las cadenas macromoleculares conducen a la creación de radicales libres, cuya esperanza de vida es nula. Este principio, conocido bajo el nombre de Aproximación del Estado Casi Estacionario (abreviatura "AEQS") precisa que los radicales libres desaparecerán recombinándose casi instantáneamente con otros radicales libres presentes en su proximidad inmediata. Por lo tanto, hay creación de microdominios locales cuya estructura es aleatoria y no reproducible. Asimismo, esta reacción, que se inicia a alta temperatura, continuará según una cinética mucho
15 más baja a temperatura ambiente, conduciendo a una inestabilidad en el tiempo de las propiedades del caucho así desvulcanizado. Dicho de otra manera, el producto que resulta de este tratamiento termomecánico está químicamente degradado y es inestable y por lo tanto no resulta totalmente satisfactorio.

20 Por otra parte, la solicitud internacional WO 2012/017414 A1 describe un tratamiento termomecánico de partículas elementales de caucho en una extrusora de tipo de doble tornillo co-rotativa. La extrusora utilizada está equipada con largos tornillos, cuya relación de longitud entre los tornillos y el diámetro de los tornillos es superior a 64. El tratamiento térmico se realiza a una sola temperatura comprendida entre 35°C y 350°C, preferentemente del orden de 270°C. La forma de los diferentes elementos de tornillo permite hacer variar la tasa de cizallamiento y crear así localmente el auto-calentamiento necesario para la ruptura de los puentes
25 procedentes de la vulcanización.

Sin embargo, el procedimiento descrito en esta solicitud internacional WO 2012/017414 A1 no permite realizar una desvulcanización óptima. En efecto, adolece de los dos inconvenientes principales siguientes:

- 30 - debido a la topología del tratamiento aplicado (corte de los puentes de vulcanización por elevación de la tasa de cizallamiento en un recinto mantenido a una temperatura constante), no se puede considerar tener una homogeneización en temperatura del material cuando tiene lugar la operación de cizallamiento que permite su desvulcanización,
- 35 - asimismo, no es posible disminuir inmediatamente la temperatura del material después de la desvulcanización y bloquear así el principio de degradación térmica relacionado con la presencia local de una temperatura superior a la temperatura de degradación del caucho.

40 El material así obtenido no presenta una estructura química homogénea, sino unos microdominios degradados, haciendo cualquier operación de revulcanización posterior muy aleatoria.

45 Se debe señalar también que el material que sale de la extrusora está a una temperatura elevada que depende de la temperatura interna de la extrusora y del cizallamiento al que está sometido. Este material presenta así frecuentemente los inconvenientes de ser pegajoso y autoadherente. Si su temperatura es demasiado elevada (a saber superior a 250°C o 350°C según el caucho tratado), es susceptible de degradarse de manera irreversible.

50 Además, conviene señalar que los procedimientos de degradación termomecánica parcial, tales como los que son objeto de la solicitud internacional WO 2012/017414 A1, conducen a la ruptura de la mayoría de los enlaces procedentes de la vulcanización y de los dobles enlaces residuales antes citados, cuyo interés principal se ha detallado anteriormente, haciendo imposible así cualquier operación de re-vulcanización posterior.

Además, la solicitud EP 0 887 372 A1 describe un procedimiento de desvulcanización que comprende las etapas siguientes:

- 55 a) una pulverización de caucho vulcanizado;
- b) un calentamiento a una temperatura comprendida entre 180 y 350°C del caucho pulverizado y vulcanizado; y
- 60 c) la aplicación de una presión de cizallamiento sobre el caucho pulverizado vulcanizado.

El procedimiento de desvulcanización descrito en esta solicitud de patente europea no comprende ninguna etapa de mezclado ni de tratamiento mecánico.

65 Así, se muestra por la técnica anterior descrita anteriormente que ninguna de las tecnologías desarrolladas ha permitido encontrar una solución totalmente eficaz, económica y fácil de realizar para el reciclaje de artículos de

caucho vulcanizados.

La presente invención remedia el conjunto de los inconvenientes detallados anteriormente relativos al reciclaje de caucho vulcanizado, y muy particularmente los inherentes a la realización de un procedimiento de degradación termomecánica, proponiendo un procedimiento de desvulcanización de un caucho vulcanizado que permite obtener un material compuesto polimérico parcial o totalmente desvulcanizado y sobre todo, con diferencia de las tecnologías conocidas antes citadas, no degradado.

Así, la presente invención tiene como primer objeto un procedimiento de desvulcanización de un caucho vulcanizado tal como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las etapas siguientes:

- a) disponer de por lo menos un caucho vulcanizado;
- b) triturar en virutas o en granulados el caucho vulcanizado;
- c) mezclar el caucho triturado obtenido al final de la etapa b) con el fin de homogeneizarlo en forma y en temperatura.
- d) realizar un tratamiento mecánico no degradante sobre el caucho mezclado obtenido al final de la etapa c) para obtener un material compuesto polimérico.

Durante la etapa c) del procedimiento, las tensiones mecánicas acumuladas cuando tiene lugar la vulcanización del caucho son disipadas.

La etapa c) de mezclado se realiza ventajosamente sometiendo el caucho triturado obtenido al final de la etapa b) a una baja tasa de cizallamiento, a saber preferentemente comprendida entre 100 s^{-1} y 500 s^{-1} .

La etapa d) de tratamiento mecánico no degradante se realiza de tal manera que se rompen los enlaces de vulcanización y que los radicales libres procedentes de estas rupturas se recombinan preservando al mismo tiempo los dobles enlaces residuales de la vulcanización para obtener un material compuesto polimérico.

La etapa d) de tratamiento mecánico no degradante se realiza ventajosamente sometiendo el caucho mezclado obtenido al final de la etapa c) a una tasa de cizallamiento elevada, preferentemente comprendida entre 10^3 s^{-1} y 10^6 s^{-1} .

El material compuesto polimérico obtenido al final del procedimiento según la invención presenta, de manera muy ventajosa, debido a su estructura química particular, las posibilidades de unirse mediante enlaces de tipo covalente o iónico a otros materiales poliméricos, entre ellos los cauchos.

Este material compuesto polimérico es un producto completamente diferente de la harina de goma obtenida al final de un proceso de trituración y de molienda de artículos manufacturados de caucho vulcanizado que se ha mencionado anteriormente. La harina de goma es, en efecto, un triturado de caucho que permanece en estado vulcanizado, y por lo tanto, dicho de otra manera, no es un producto desvulcanizado.

Este material compuesto polimérico es flexible, poco elástico y tiene un aspecto comparable a un caucho o a una mezcla de cauchos no vulcanizados. Más precisamente, se presenta en forma de una pasta homogénea y no granulosa, cuya viscosidad se puede medir en función de la temperatura.

Además, este material compuesto polimérico obtenido al final del procedimiento de desvulcanización según la invención tiene como propiedad, como un caucho o una mezcla de cauchos no vulcanizados (dicho de otra manera, una mezcla de caucho crudo), hincharse significativamente más que el caucho vulcanizado utilizado como producto de partida de dicho procedimiento, cuando se sumerge en un disolvente como el ciclohexano.

Ahora bien, está perfectamente establecido que la tasa de hinchamiento de un caucho o de una mezcla de cauchos en el ciclohexano es inversamente proporcional a su tasa de reticulación. Dicho de otra manera: cuanto más importante sea la tasa de desvulcanización, más importante será la tasa de hinchamiento en el ciclohexano.

En el marco de la presente invención, se ha medido:

- la tasa de hinchamiento de una mezcla a base de caucho natural (NR) vulcanizado que procede de neumáticos de vehículos pesados. Era de 182,
- la tasa de hinchamiento del material compuesto polimérico obtenido al final del procedimiento de desvulcanización que se ha realizado a partir de esta mezcla a base de caucho natural (NR) vulcanizado. Era de 354.

Este aumento de la tasa de hinchamiento, a saber de 182 a 354, demuestra claramente que el material compuesto polimérico obtenido al final del procedimiento de desvulcanización según la invención es un material de caucho desvulcanizado.

5 Además, debido a especificidades del procedimiento de desvulcanización según la invención, el producto compuesto polimérico así obtenido posee también unos dobles enlaces residuales de caucho vulcanizado de partida que se ha desvulcanizado y que están disponibles cuando tiene lugar una operación de vulcanización sobre dicho compuesto polimérico.

10 El material compuesto polimérico se puede utilizar en una aleación con unos polímeros termoplásticos, pero también con unos cauchos vulcanizables. En este primer caso, el material compuesto polimérico está químicamente unido después de la vulcanización a la matriz formada por el caucho. Puede, en formulaciones de caucho, sustituir parcialmente una mezcla de caucho "virgen", y esto sin alteración ninguna de las propiedades mecánicas y fisicoquímicas resultantes de la mezcla de los diferentes constituyentes de dichas formulaciones de caucho.

15 Asimismo, debido a su aspecto pastoso y homogéneo que le confiere una cierta viscosidad, el material compuesto polimérico obtenido al final del procedimiento de desvulcanización según la invención presenta la ventaja de poder ser utilizado, como componente activo listo para ser revulcanizado en combinación con una mezcla en crudo en todas las tecnologías de transformación del caucho, que son en particular la extrusión, la inyección, el calandrado, sin modificación de aspecto o características mecánicas de las piezas terminadas.

20 Es por eso que se ha descrito un material termoplástico obtenido por aleación de por lo menos un polímero termoplástico con por lo menos un material compuesto polimérico obtenido según el procedimiento de la invención.

25 Se describe también una mezcla elastomérica que comprende aproximadamente del 1% al 50%, preferentemente del 10% al 50%, en peso del producto compuesto polimérico obtenido al final del procedimiento. Ventajosamente, la mezcla elastomérica comprende además aproximadamente del 1% al 50%, preferentemente del 10% al 50%, en peso de caucho vulcanizado triturado que puede presentarse en forma de una harina de goma.

30 De manera preferida, dicha mezcla elastomérica comprende por lo menos un elastómero seleccionado de entre el grupo constituido por el caucho poliisopreno (IR), el caucho natural (NR), el caucho isobutileno isopreno (IIR), los cauchos etilen-propilen-dieno monómero (EPDM), los cauchos estiren-butadieno (SBR), el caucho policloropreno (CR), el caucho nitrilo (NBR), el caucho butadieno acrilonitrilo hidrogenado (HNBR), el polietileno clorosulfonado (CSM), las siliconas, los poliuretanos, el caucho acrílico (ACM).

35 Se describe también un artículo manufacturado de caucho vulcanizado que comprende por lo menos un material compuesto polimérico obtenido según el procedimiento de la invención.

40 Finalmente, se menciona una instalación de desvulcanización de un caucho vulcanizado que utiliza el procedimiento según la invención y que se describirá más ampliamente después de la descripción detallada del procedimiento siguiente.

45 Según el procedimiento de la invención, el caucho vulcanizado a desvulcanizar se puede seleccionar de entre todos los tipos de caucho y sus mezclas que han sufrido un proceso de vulcanización. Puede tratarse por ejemplo de:

- 50 - caucho poliisopreno (IR),
- caucho natural (NR),
- caucho polibutadieno (BR),
- caucho etilen-propileno (EPR),
- caucho estiren-butadieno (SBR),
- 55 - caucho butadien-acrilonitrilo (NBR),
- caucho isobutileno isopreno (IIR),
- caucho butadieno acrilonitrilo hidrogenado (HNBR),
- caucho etilen-propilen-dieno monómero (EPDM),
- policloropreno (CR),
- 60 - poliuretanos,
- polietileno clorosulfonado (CSM),
- caucho acrílico (ACM),
- siliconas.

65 Entre todos estos tipos de cauchos antes citados, se distinguen dos grupos.

Un primer grupo que comprende los cauchos que no son resistentes a temperaturas elevadas del orden de 250°C. Dicho de otra manera, estos cauchos son conocidos por degradarse a partir de temperaturas del orden de 250°C. En este primer grupo aparecen:

- 5 - caucho natural (NR),
- caucho polibutadieno (BR),
- caucho poliisopreno (IR),
- caucho estiren-butadieno (SBR),
- 10 - los poliuretanos no resistentes a temperaturas superiores a 250°C.

Existe un segundo grupo que comprende los cauchos que son resistentes hasta temperaturas muy elevadas, del orden de 250°C a 350°C. Dicho de otra manera, estos cauchos son conocidos por no degradarse, incluso cuando están sometidos a temperaturas muy elevadas del orden de 250°C a 350°C. Por el contrario, más allá de 350°C, estos cauchos se degradarán también.

En este segundo grupo aparecen:

- caucho etilen-propileno (EPR),
- 20 - caucho butadien-acrilonitrilo (NBR),
- isobutileno isopreno (IIR),
- caucho butadieno acrilonitrilo hidrogenado (HNBR),
- caucho etilen-propilen-dieno monómero (EPDM),
- caucho policloropreno (CR),
- 25 - polietileno clorosulfonado (CSM),
- caucho acrílico (ACM),
- las siliconas,
- los poliuretanos que resisten a temperaturas de 250°C a 350°C.

Los poliuretanos pueden pertenecer al primer grupo y al segundo grupo según la estructura química del poliuretano considerado.

En el marco de la presente invención, es muy ventajoso e importante tener en cuenta estas propiedades de resistencia o no al calor de los cauchos que son sometidos a este procedimiento de desvulcanización.

En efecto, durante este procedimiento de desvulcanización, se busca optimizar el caudal y la velocidad de la máquina que realiza las etapas c) y d) del procedimiento. Esta optimización está favorecida por una subida de temperatura máxima que, no obstante, no debe superar la temperatura umbral a partir de la cual el caucho o la mezcla de cauchos que se someten al procedimiento de desvulcanización se degrada. Ahora bien, según los cauchos considerados, si pertenecen al primer grupo o al segundo grupo, esta temperatura máxima (o intervalo de temperaturas máximas) no será la misma.

Dicho de otra manera, para los cauchos del segundo grupo que son resistentes a temperaturas más elevadas que los cauchos del primer grupo, se puede permitir alcanzar, durante el procedimiento según la invención, unas temperaturas máximas más elevadas que con unos cauchos del primer grupo, y esto sin riesgo de degradación de la materia, y con la ventaja de una productividad más elevada.

Conviene por lo tanto conciliar bien los siguientes parámetros: el aumento de la productividad del procedimiento gracias a una realización de las etapas del procedimiento a temperaturas elevadas, teniendo cuidado al mismo tiempo de no superar las temperaturas de degradación de los cauchos sometidos a este procedimiento de desvulcanización, con el fin de no obtener un material compuesto polimérico desvulcanizado degradado, que sería mucho menos explotable en los ejemplos de utilización detallados anteriormente.

Por ello, en la descripción del procedimiento según la invención siguiente, se tienen en cuenta unas características de temperatura de degradación del caucho (o de la mezcla de cauchos) que se somete a este procedimiento, a saber que se distingue según que el caucho pertenece al primer grupo o al segundo grupo, con el fin de obtener la mejor productividad del procedimiento según el caucho a desvulcanizar considerado.

En el marco de la presente invención, el caucho vulcanizado a desvulcanizar puede estar constituido por unos artículos manufacturados no conformados, por unos desechos de producción, o bien por unos artículos al final de su vida útil que se han recuperado después de unas operaciones de selección efectuadas en unidades de clasificación de residuos. Así, el procedimiento según la invención es perfectamente apropiado para reciclar unos artículos manufacturados de caucho vulcanizado.

En la etapa a) del procedimiento según la invención, se dispone de por lo menos un caucho vulcanizado. Dicho de otra manera, puede tratarse de un caucho vulcanizado o de una mezcla de cauchos vulcanizados (habiendo sido la mezcla de caucho sometida a un procedimiento de vulcanización).

En la continuación de la descripción del procedimiento según la invención, se hablará de caucho vulcanizado. Por supuesto, será necesario entender que puede comportarse no solamente como un caucho vulcanizado (a saber un caucho que se ha mezclado con unos aditivos apropiados para permitir la vulcanización de este caucho), si no también como una mezcla de cauchos que se han vulcanizado (a saber varios cauchos que se han mezclado con unos aditivos apropiados para permitir la vulcanización de esta mezcla de cauchos).

Durante la etapa b) del procedimiento según la invención, el caucho vulcanizado a desvulcanizar se tritura en virutas o en granulados de bajas dimensiones, preferentemente del orden de 5 mm a 15 mm. El tamaño de las virutas o de los granulados no es un parámetro crítico para el procedimiento según la invención. Debe ser compatible con el dispositivo de alimentación en caucho vulcanizado que comprende el equipo que realiza el procedimiento según la invención.

Al final de la etapa b) de trituración, el caucho vulcanizado triturado se lleva preferentemente a temperatura ambiente, del orden de 25°C.

En un modo preferido de la invención, al final de la etapa b) de trituración y previamente a la etapa c) de mezcla, el caucho vulcanizado se somete en unos primeros utillajes a una temperatura comprendida:

- entre 25°C y 200°C, preferentemente de 25°C a 150°C, cuando el caucho vulcanizado es un caucho del primer grupo detallado anteriormente,
- entre 25°C y 350°C, cuando el caucho vulcanizado es un caucho del segundo grupo detallado anteriormente.

Estos primeros utillajes pueden consistir en una extrusora de doble tornillo co-rotativa cuya forma de tornillos corresponde, de manera preferida, a un segmento de transferencia de tipo SE o SK (elementos que permiten ejercer un empuje lateral sobre el material). La longitud de los tornillos está ventajosamente comprendida entre 4 y 8 veces el diámetro de los tornillos, preferentemente aproximadamente 4 veces el diámetro de los tornillos.

El perfil de los elementos de tornillos de la extrusora permite mantener constante el volumen de caucho vulcanizado suministrado, por ejemplo por un dosificador (en particular un dosificador gravimétrico o un dosificador volumétrico) colocado aguas arriba, y transportarlo hacia un segundo utillaje que consiste en el utillaje de mezclado descrito a continuación.

La etapa c) consiste en una puesta en temperatura sin tensiones, durante la cual se producen los fenómenos físicos siguientes:

- disipación de las tensiones mecánicas acumuladas en el caucho vulcanizado cuando tiene lugar su vulcanización, o dicho de otra manera una relajación de las tensiones del caucho vulcanizado,
- subida de la temperatura homogénea del caucho vulcanizado sin el inicio de una degradación térmica,
- homogeneización del caucho vulcanizado, con el fin de que la temperatura, la forma (a saber el tamaño de los granulados) y el nivel de estrés sean idénticos en cualquier punto del caucho vulcanizado.

En un modo de realización de la invención, la etapa c) de mezclado se realiza en un segundo utillaje, del cual:

- la temperatura del utillaje está comprendida entre 100°C y 250°C, preferentemente entre 125°C y 250°C, cuando el caucho vulcanizado es un caucho del primer grupo detallado anteriormente,
- la temperatura del utillaje está comprendida entre 100°C y 350°C cuando el caucho vulcanizado es un caucho del segundo grupo detallado anteriormente.

De manera ventajosa, el segundo utillaje consiste en una extrusora de doble tornillo co-rotativa.

En este modo de realización de la etapa c), la homogeneización de la temperatura dentro del caucho triturado, así como su conformado están entonces asegurados por el perfil de los tornillos.

Los elementos de tornillo son preferentemente unos segmentos de transferencia de tipo SE o SK, o unos elementos que permiten, por retro-bombeado, aumentar el tiempo de estancia del material en el utillaje. Estos elementos que permiten el retro-bombeado son conocidos bajo el nombre de CME ("Continuous Mixing Element").

Además, en este segundo utillaje, la longitud de los tornillos está comprendida ventajosamente entre 12 y 36 veces el diámetro de los tornillos, preferentemente aproximadamente 28 veces el diámetro de los tornillos.

La etapa d) del procedimiento según la invención permite aportar la energía suficiente para realizar la ruptura de los enlaces procedentes de la vulcanización que comprende el caucho vulcanizado y la recombinación de los radicales libres así formados por la formación de nuevos enlaces de baja energía, y esto gracias a unos mecanismos tales como sustituciones nucleófilas.

Las energías de enlace de las principales funciones químicas presentes en un caucho vulcanizado se recogen en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1 - Energía de enlace de los principales grupos presentes en un caucho vulcanizado

Enlace	Energía de enlace
C-C	376 kJ/mol
C-S	362 kJ/mol
S-S	272 kJ/mol
C-H	418 kJ/mol
S-H	364 kJ/mol
C-N	308 kJ/mol

Los enlaces más frágiles que son destruidos los primeros durante la etapa d) del procedimiento según la invención son unos enlaces -S-S- y C-N, ya que sus energías de enlace son las más débiles de las mencionadas en la tabla 1.

Ventajosamente, el tratamiento mecánico no degradante de la etapa d) consiste en un cizallamiento.

Como el cizallamiento conduce a un fuerte calentamiento interno del caucho vulcanizado tratado, por lo tanto, es muy importante tener en cuenta este fenómeno y regular específicamente la temperatura durante esta etapa d), con el fin de encauzar cualquier problema de degradación térmica relacionada con un auto-calentamiento excesivo del caucho vulcanizado tratado mediante el procedimiento de desvulcanización según la invención. Esta degradación tiene lugar para temperaturas superiores a 250°C o 350°C, según los tipos de cauchos o cuando el caucho vulcanizado sufre unos cizallamientos muy elevados (del orden de 10^5 s^{-1}). Por eso, es esencial que, al final de la etapa d), la temperatura del material compuesto polimérico que resulta del cizallamiento del caucho sea inferior a la temperatura de degradación del caucho.

Además, al final de esta etapa d), el material compuesto polimérico es flexible, poco elástico y comparable a una mezcla de caucho no vulcanizado.

En un modo de realización de la invención, la etapa d) consiste en un cizallamiento realizado en un utillaje, por ejemplo una extrusora de doble tornillo co-rotativa, que se lleva a una temperatura comprendida:

- entre 50°C y 175°C, cuando el caucho vulcanizado es un caucho del primer grupo detallado anteriormente,
- entre 50°C y 350°C, cuando el caucho vulcanizado es un caucho del segundo grupo detallado anteriormente.

En otro modo de realización de la invención, el tratamiento mecánico no degradante de la etapa d) comprende las etapas siguientes:

- d1) se realiza un primer tratamiento mecánico no degradante sobre el caucho mezclado obtenido al final de la etapa c);
- d2) se realiza un segundo tratamiento mecánico no degradante sobre el caucho obtenido al final de la etapa d1).

Durante la etapa d1) se produce el inicio de la ruptura de los enlaces de vulcanización. Durante la etapa d2) se produce la recombinación de los radicales libres procedentes de las rupturas de enlaces de la etapa d1).

Ventajosamente, el caucho se somete, durante la etapa d1), a una tasa de cizallamiento comprendida entre 10^4 s^{-1} y 10^6 s^{-1} , y durante la etapa d2) a una tasa de cizallamiento inferior a la de la etapa d1), comprendida preferentemente entre 10^3 s^{-1} y 10^5 s^{-1} .

La etapa d1) consiste ventajosamente en un cizallamiento y se realiza en un tercer utillaje llevado a una temperatura comprendida:

- entre 50°C y 250°C, preferentemente entre 100°C y 250°C, cuando el caucho vulcanizado es un caucho

del primer grupo detallado anteriormente,

- entre 50°C y 350°C, preferentemente entre 150°C y 350°C, cuando el caucho vulcanizado es un caucho del segundo grupo detallado anteriormente.

El tercer utillaje puede consistir en una extrusora de doble tornillo co-rotativa, cuya longitud de tornillo está comprendida entre 4 y 20 veces el diámetro de los tornillos, preferentemente aproximadamente 12 veces el diámetro de los tornillos.

Los elementos de tornillos utilizados son preferentemente de tipo SME (Screw Mixing Element), TME (Turbine Mixing Element) o ZME (Zahnmischelement).

La etapa d2) consiste, ventajosamente, en un cizallamiento y se realiza en un cuarto utillaje llevado a una temperatura comprendida:

- entre 50°C y 200°C, preferentemente entre 90°C y 175°C, cuando el caucho vulcanizado es un caucho del primer grupo detallado anteriormente,
- entre 50°C y 300°C, preferentemente entre 150°C y 300°C, cuando el caucho vulcanizado es un caucho del segundo grupo detallado anteriormente.

El cuarto utillaje puede consistir en una extrusora de doble tornillo co-rotativa, cuya longitud de tornillos está comprendida ventajosamente entre 4 y 16 veces el diámetro de los tornillos, preferentemente aproximadamente 8 veces el diámetro de los tornillos.

Los perfiles de los tornillos utilizados son principalmente de tipo KB (Kneading Block). Este tipo de elemento permite una distribución homogénea de las tensiones dentro del material.

Durante esta etapa d2), el caucho se mantiene a una temperatura en la que el movimiento browniano permite unas recombinaciones moleculares de los radicales libres formados en la etapa d1). Estas recombinaciones moleculares de los radicales libres permiten fijar la estructura del material compuesto polimérico que se obtendrá al final de esta etapa d2).

La aptitud para la formación de este material compuesto polimérico depende en gran medida de las estructuras moleculares formadas cuando tienen lugar estas recombinaciones moleculares.

De manera preferida, al final de la etapa d) y previamente a la etapa de enfriamiento que se describe con mayor detalle a continuación, el material compuesto polimérico se transporta y enfría en un quinto utillaje llevado a una temperatura comprendida entre 10°C y 60°C, preferentemente entre 10°C y 50°C, preferentemente del orden de 30°C. Esto permite bloquear todas las reacciones químicas que estaban en curso durante la etapa d). Si este enfriamiento es insuficientemente eficaz, podrían producirse unas recombinaciones moleculares no controladas y degradar en gran medida la aptitud para la reformulación del material compuesto polimérico.

El quinto utillaje puede consistir en una extrusora de doble tornillo co-rotativa cuya longitud de tornillos está comprendida entre 4 y 16 veces el diámetro de los tornillos, preferentemente aproximadamente 8 veces el diámetro de los tornillos.

Los perfiles de tornillos pueden ser análogos a los utilizados durante la etapa c), a saber unos segmentos de tipo SE, SK o CME.

El quinto utillaje comprende ventajosamente unos respiraderos para permitir la evacuación de los gases generados por las reacciones químicas realizadas en la etapa d2).

En un modo de realización ventajoso de la invención, las etapas c) y d) (dividiéndose la etapa d eventualmente en etapas d1) y d2)) del procedimiento de la invención se realizan en un único utillaje, preferentemente una extrusora de doble tornillo co-rotativa, cuyo perfil de tornillos está perfectamente adaptado para que se puedan efectuar las etapas de mezclado y de tratamiento mecánico no degradante del procedimiento según la invención.

Por eso, en este modo de realización de la invención, el primer, segundo, tercer, cuarto y quinto utillajes descritos anteriormente están reunidos en un solo utillaje que puede consistir en una extrusora de doble tornillo co-rotativa.

La relación entre la longitud de los tornillos y el diámetro de los tornillos se selecciona ventajosamente superior a 30.

En un modo de realización de la invención, esta relación es igual a 60, y los tornillos de la extrusora comprenden

las porciones siguientes:

- una primera porción para la cual la longitud de los tornillos es igual a aproximadamente 4 veces el diámetro de los tornillos;
- una segunda porción para la cual la longitud de los tornillos es igual a aproximadamente 28 veces el diámetro de los tornillos;
- una tercera porción para la cual la longitud de los tornillos es igual a aproximadamente 12 veces el diámetro de los tornillos;
- una cuarta porción para la cual la longitud de los tornillos es igual a aproximadamente 8 veces el diámetro de los tornillos;
- una quinta porción para la cual la longitud de los tornillos es igual a aproximadamente 8 veces el diámetro de los tornillos.

Así, el caucho vulcanizado solamente triturado se introduce en primer lugar en la primera porción, después se mezcla en la segunda porción (etapa c), después se somete a un primer cizallamiento (etapa d1) efectuado con una tasa de cizallamiento del orden de 10^4 s^{-1} a 10^6 s^{-1} en la tercera porción, seguido de un segundo cizallamiento (etapa d2) efectuado con una tasa de cizallamiento del orden de 10^3 s^{-1} a 10^5 s^{-1} en la cuarta porción y finalmente enfriado en la quinta porción de los tornillos de la extrusora.

De manera preferida, la etapa de mezclado del procedimiento según la invención se realiza en una extrusora de doble tornillo co-rotativa diseñada de manera que el perfil de los tornillos esté seleccionado para que la longitud de la porción de los tornillos dedicada a esta etapa de mezclado represente aproximadamente la mitad de la longitud total de los tornillos. En efecto, la etapa de mezclado es una etapa esencial del procedimiento según la invención.

Con el fin de poder regular precisamente la temperatura dentro de la extrusora de doble tornillo co-rotativa, los tornillos se alojan en un conducto y la extrusora comprende además:

- una abrazadera calentadora que rodea el conducto y que genera un calentamiento externo a una temperatura controlada;
- una pluralidad de canales distribuidos en el conducto y en los que circula agua a una temperatura controlada.

Además, con el fin de crear unas zonas de la extrusora sometidas a temperaturas variadas y controladas, se puede prever dividir la extrusora en una pluralidad de zonas (por ejemplo 15 zonas de longitud cada una igual a 4 veces el diámetro de los tornillos en el caso en el que la relación entre la longitud de los tornillos y la del diámetro de los tornillos es igual a 60), beneficiándose cada zona de un calentamiento externo y de una circulación de agua controlada para que la temperatura que reina dentro de la zona de la extrusora sea apropiada para la realización de la etapa del procedimiento según la invención que se realiza en esta zona de la extrusora.

La velocidad de rotación de los tornillos de la extrusora puede estar comprendida entre 15 y 300 rpm^{-1} , preferentemente del orden de 180 rpm^{-1} .

Por ejemplo, el caudal de la extrusora está, de manera preferida, comprendido entre 60 g/h y 150 kg/h. El caudal depende del tipo de extrusora.

Por supuesto, se pueden utilizar otros equipos totalmente al alcance del experto en la materia en lugar de una extrusora de doble tornillo co-rotativa tal como se ha descrito anteriormente para realizar las etapas c) y d) del procedimiento de desvulcanización de un caucho vulcanizado.

El procedimiento según la invención puede comprender además por lo menos una de las etapas siguientes:

- una etapa de enfriamiento, por ejemplo un enfriamiento en un recipiente lleno de agua a una temperatura comprendida entre aproximadamente 15°C y 35°C ;
- una etapa de tratamiento de superficie, por ejemplo un espolvoreado con talco, un depósito de jabón, una emulsión silicona, o un promotor de adhesión como un silano o un isociano bloqueado, o también una película polietileno de bajo punto de fusión, etc.), o también cualquier otro tratamiento de superficie perfectamente al alcance del experto en la materia.

El procedimiento según la presente invención necesita poca energía. El consumo global de energía es del orden

de 0,5 a 1 kWh/kg de caucho vulcanizado tratado.

La presente invención tiene también por objeto una instalación para la realización del procedimiento de desvulcanización de un caucho desvulcanizado descrito anteriormente.

En un modo de realización de la invención, esta instalación comprende por lo menos:

- un triturador;
- por lo menos una extrusora bi-tornillo co-rotativa.

Puede comprender además por lo menos uno de los equipos siguientes:

- una unidad de almacenamiento;
- una bomba de vacío o un equipo de transporte de granulados por aspiración o cualquier otro sistema equivalente;
- un dosificador;
- una unidad de enfriamiento;
- una unidad de aplicación de un tratamiento de superficie;
- una unidad de secado;
- una unidad de acondicionamiento.

La invención se entenderá mejor con la ayuda de la descripción detallada que se expone a continuación en referencia a los dibujos adjuntos que representan, a título de ejemplo no limitativo, una forma de realización de una instalación que utiliza el procedimiento según la invención y del conducto de una extrusora de doble tornillo co-rotativa utilizada durante este procedimiento.

La figura 1 representa, de manera esquemática, una instalación que utiliza el procedimiento según la invención.

La figura 2 es una vista en sección transversal del conducto de una extrusora de doble tornillo co-rotativa que se puede utilizar para el procedimiento de desvulcanización según la invención.

La instalación 10 comprende una primera unidad de almacenamiento 1 en la que se almacena el caucho vulcanizado a desvulcanizar según el procedimiento de la invención.

El caucho vulcanizado a desvulcanizar se lleva hasta una trituradora 2. Una vez triturado, se lleva hasta una segunda unidad de almacenamiento 3 y después, con la ayuda de una bomba de vacío 4, hasta un dosificador 5.

El dosificador 5 permite regular el volumen de caucho vulcanizado triturado que entra en la extrusora de doble tornillo co-rotativa 6 que se ha diseñado para que las etapas de mezclado y de cizallamiento del procedimiento de desvulcanización según la invención se realicen en ella.

A la salida de la extrusora de doble tornillo co-rotativa 6, se obtiene un material compuesto polimérico que se lleva hacia una unidad de enfriamiento y de aplicación de un tratamiento de superficie 7, regulada a una temperatura comprendida entre aproximadamente 15 y 35°C y en la que se transporta el material compuesto polimérico.

El tratamiento de superficie consiste en un depósito de talco o de una solución acuosa de jabón, etc.

Después, el material compuesto polimérico recubierto de talco o de jabón se dirige hacia una unidad de secado 8 que comprende unas láminas de aire. La temperatura del aire es del orden de 30 a 40°C. El material compuesto polimérico describe un recorrido complejo en esta unidad de secado 8 y su tiempo de secado es del orden de 45 a 50 minutos.

Al final del secado, el material compuesto polimérico se almacena en una unidad de acondicionamiento 9.

En la figura 2, se representa el conducto 13 de una extrusora 6 que comprende una abrazadera calentadora 11 que rodea el conducto 13, y en el que están alojados dos tornillos 14 y una pluralidad de canales 12. Los canales 12 están destinados a una circulación de agua para enfriar la extrusora 6.

Parte experimental:

El procedimiento de desvulcanización según la invención se ha realizado con los cauchos vulcanizados siguientes:

- 1) el poliisopreno (IR);
- 2) el caucho natural (NR);
- 3) el caucho etilen-propilen-dieno monómero EPDM) con una dureza de 80 ShA;
- 4) el caucho etilen-propilen-dieno monómero EPDM) con una dureza de 40 ShA;
- 5) el isobutileno isopreno (IIR).

El utillaje utilizado era una extrusora de doble tornillo co-rotativa cuya velocidad de tornillos se indica en la última línea de la tabla 2 siguiente en función del caucho 1) a 5) considerado.

Además, en esta tabla 2 se detallan, según el caucho 1) a 5) considerado, las temperaturas de la extrusora de doble tornillo co-rotativa en función del avance del procedimiento según la invención, a saber:

- antes de la etapa c);
- durante la etapa c);
- durante la etapa d1);
- durante la etapa d2).

Tabla 2: Temperaturas de las etapas del procedimiento según la invención y velocidad de tornillos según el caucho a desvulcanizar.

	Temperatura (°C) de la extrusora bi -tornillos				
	IR	NR	EPDM dureza 80ShA	EPDM dureza 40ShA	IIR
Antes de la etapa c)	90	160	280	270	100
Etapas c)	160	185	320	300	260
Etapas d1)	180	190	310	260	260
Etapas d2)	115	145	260	240	230
Velocidad de tornillos (rpm/min)	225	200	250	300	275

El ejemplo siguiente ilustra la utilización de aproximadamente el 20% en peso de un material compuesto polimérico obtenido a partir del procedimiento según la invención en una formulación de caucho.

Esta formulación de caucho correspondía a una formulación estándar de la gama de los cauchos vulcanizados comercializados por la compañía PLYMOUTH FRANCAISE.

El elastómero (o caucho) bruto de partida era un poliisopreno.

El material compuesto polimérico se obtuvo por aplicación del procedimiento según la invención a una muestra de la formulación A tal como se describe en la tabla 3 siguiente después de la vulcanización.

Para ello, se ha sometido una muestra de la formulación A al procedimiento de desvulcanización según la invención, que se ha realizado en una extrusora de doble tornillo co-rotativa, cuyas técnicas eran las siguientes:

La relación entre la longitud de los tornillos y el diámetro de los tornillos era igual a 60. La velocidad de rotación de los tornillos era de 185 rpm.

La extrusora comprendía las porciones siguientes:

- una primera porción para la cual la longitud de los tornillos era igual a 4 veces el diámetro de los tornillos;
- una segunda porción para la cual la longitud de los tornillos era igual a 28 veces el diámetro de los tornillos;
- una tercera porción para la cual la longitud de los tornillos era igual a 12 veces el diámetro de los tornillos;
- una cuarta porción para la cual la longitud de los tornillos era igual a 8 veces el diámetro de los tornillos;
- una quinta porción para la cual la longitud de los tornillos era igual a 8 veces el diámetro de los tornillos.

La muestra de la formulación se ha introducido en primer lugar en la primera porción de la extrusora que estaba

a una temperatura de 85°C.

Después, la muestra se mezcló en la segunda porción de la extrusora (etapa c)), cuya temperatura de entrada de esta segunda porción de la extrusora era de 200°C y la temperatura de salida de esta segunda porción de la extrusora era de 150°C.

Después, se ha sometido la muestra a un primer cizallamiento efectuado con una tasa de cizallamiento del orden de 10^4 s^{-1} a 10^6 s^{-1} en la tercera porción de la extrusora que estaba a una temperatura de 165°C (etapa d1), seguido de un segundo cizallamiento efectuado con una tasa de cizallamiento del orden de 10^3 s^{-1} a 10^5 s^{-1} en la cuarta porción de la extrusora que estaba a una temperatura de 125°C (etapa d2).

La muestra se enfrió finalmente en la quinta porción de la extrusora que estaba a una temperatura de 30°C con el fin de obtener un material compuesto polimérico.

La formulación B, que contenía 35 pcr (por ciento de caucho) de este material compuesto polimérico así obtenido, presentaba una composición ponderal idéntica a la formulación A.

Las condiciones de mezclado, de conformado y de vulcanización utilizadas para la "formulación A" y para la "formulación B" fueron estrictamente idénticas.

Sin embargo, para obtener exactamente los mismos rendimientos mecánicos con las formulaciones A y B, se han podido ajustar el sistema de vulcanización (aceleradores + azufre) y la tasa de carga.

La tabla 3 siguiente resume:

- las composiciones de respectivamente:
 - o 2ª columna: la formulación A;
 - o 3ª columna: la formulación B que comprende 35,25 g de material compuesto polimérico;
 - o 4ª columna: la formulación B pero expresada distribuyendo los constituyentes de los 35,25 g del material compuesto polimérico en los diferentes constituyentes del caucho de la formulación A.
- la proporción expresada en % de azufre/elastómero para las formulaciones A y B.
- la proporción expresada en % de acelerador/elastómero para las formulaciones A y B.
- la proporción expresada en % de cargas/elastómero para las formulaciones A y B.

Tabla 3: composiciones de las formulaciones A y B.

	Formulación A (g)	Formulación B con material compuesto polimérico (g)	Formulación B con distribución de los constituyentes del material compuesto polimérico (g)
Elastómero	100,00	76,92	97,21
Material compuesto polimérico		35,25	
Cargas y aditivos	50,00	38,46	52,67
Azufre	1,25	0,96	1,26
Aceleradores	1,50	1,15	1,62
Total	152,75	152,75	152,75
% Proporción azufre/elastómero	1,25%	-	1,30%
% Proporción acelerador/elastómero	1,50%	-	1,67%
% Proporción cargas/elastómero	5,00%	-	5,42%

Sobre las formulaciones A y B se ha realizado un envejecimiento que se compone de los 3 ciclos siguientes: lavado en lavadora a 90°C; seguido de un secado en horno de 6 horas a 120°C.

Se han efectuado las mediciones siguientes sobre las formulaciones A y B:

- la medición del módulo al 100%;
- la medición del alargamiento a la ruptura;

- la medición del porcentaje de pérdida de módulo después de un envejecimiento tal como se ha detallado anteriormente.
- la medición del porcentaje de resistencia al desgarro.

La tabla 4 siguiente presenta las características mecánicas comparadas de las dos formulaciones A y B:

Tabla 4: caracterización de las formulaciones A y B

Características	Formulación A	Fórmula B
Módulo al 100%	1,1 MPa	1,1 MPa
Alargamiento ruptura	650% mínimo	650% mínimo
% de pérdida del módulo después del envejecimiento	30% máximo	10% a 30% máximo
% de resistencia al desgarro	400% mínimo	400% mínimo

Se desprende de la tabla 4 que las características físicas del módulo al 100%, de alargamiento a la ruptura y el porcentaje de resistencia al desgarro son similares para las formulaciones A y B. En lo que se refiere al porcentaje de pérdida del módulo después del envejecimiento, el de la formulación B (a saber, según la invención) es incluso un poco mejor que el de la formulación A.

Asimismo, las resistencias a los UV de las dos formulaciones A y B se han evaluado para ser comparadas: son también similares.

Así, estos resultados demuestran que la sustitución de una mezcla de caucho virgen por un material compuesto polimérico obtenido según el procedimiento de la invención en una formulación de caucho destinada a ser vulcanizada, y esto a hasta 20% en peso, no cambia nada las propiedades físicas del caucho final vulcanizado.

En otras palabras, este ejemplo demuestra el hecho de que el material compuesto polimérico obtenido según el procedimiento de la invención que constituye un procedimiento de reciclaje de un caucho vulcanizado se puede utilizar sustituyendo una mezcla de caucho virgen en una nueva mezcla a vulcanizar, y eso sin alteración de las propiedades mecánicas y físicas del producto final realizado.

Además, se ha podido poner en evidencia que el poder de amortiguación y la resistencia a la compresión de una formulación de caucho vulcanizado no se modificaban por la introducción de 30 a 40 pcr de material compuesto polimérico obtenido según el procedimiento de la invención en dicha formulación.

El material compuesto polimérico según la invención posee también, debido a su estructura molecular, una fuerte aptitud a la incorporación de las cargas como harina de caucho. Es así posible aumentar la tasa de incorporación del material compuesto polimérico y de la harina de goma en una formulación de caucho. La incorporación de esta harina de caucho permite disminuir significativamente el coste de las materias primas.

La tabla 5 siguiente presenta dos formulaciones cuyas propiedades mecánicas y elásticas (módulo, alargamiento a la ruptura, envejecimiento, resistencia a los UV, dureza, etc.) son similares.

La formulación C se ha realizado con unas mezclas de cauchos vírgenes.

La fórmula D integra 70 pcr del material compuesto polimérico obtenido según el procedimiento de la invención y 42 pcr de harina de caucho.

Tabla 5: composición de las formulaciones C y D.

Componente	Formulación C	Formulación D con material compuesto polimérico y harina de goma	Formulación D con repartición de los constituyentes del material compuesto polimérico
Caucho natural	42,00	26,90	35,65
SBR	14,00	8,97	11,88
Material compuesto polimérico		25,12	
Harina de goma		15,07	15,07
Azufre	1,40	0,90	1,19
Acelerador	0,85	0,54	0,71
Carga y aditivos	41,75	22,50	35,50
Total	100,00	100,00	100,00
Proporción azufre/elastómero	2,50%	-	2,45%
Proporción acelerador/elastómero	1,52%	-	1,50%

ES 2 645 465 T3

Componente	Formulación C	Formulación D con material compuesto polimérico y harina de goma	Formulación D con repartición de los constituyentes del material compuesto polimérico
Proporción carga/ elastómero	74,6%	-	106,4%

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de desvulcanización de un caucho vulcanizado que comprende las etapas siguientes:

- a) se dispone de por lo menos un caucho vulcanizado;
- b) se tritura en virutas o en granulados el caucho vulcanizado;
- c) se mezcla a una baja tasa de cizallamiento comprendida entre 100 s^{-1} y 500 s^{-1} el caucho triturado obtenido al final de la etapa b) de manera que se homogeneice en tamaño de granulados y en temperatura;
- d) se realiza un tratamiento mecánico no degradante que consiste en un cizallamiento a una tasa de cizallamiento elevada comprendida entre 10^3 s^{-1} y 10^6 s^{-1} sobre el caucho mezclado obtenido al final de la etapa c) para obtener un material compuesto polimérico flexible, poco elástico, que tiene un aspecto comparable a un caucho o a una mezcla de cauchos no vulcanizada y que se presenta en forma de una pasta homogénea y no granulosa.

2. Procedimiento de desvulcanización según la reivindicación 1, caracterizado por que el caucho vulcanizado pertenece a un primer grupo constituido por los cauchos que se degradan a partir de temperaturas del orden de 250°C .

3. Procedimiento de desvulcanización según la reivindicación 1, caracterizado por que el caucho vulcanizado pertenece a un segundo grupo constituido por los cauchos que no se degradan cuando se someten a temperaturas del orden de 250°C a 350°C .

4. Procedimiento de desvulcanización según la reivindicación 2 o 3, caracterizado por que al final de la etapa b) de trituración y previamente a la etapa c) de mezclado, el caucho vulcanizado se somete en un primer utillaje a una temperatura comprendida:

- entre 25°C y 200°C , cuando el caucho vulcanizado es un caucho del primer grupo,
- entre 25°C y 350°C , cuando el caucho vulcanizado es un caucho del segundo grupo.

5. Procedimiento de desvulcanización según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por que la etapa c) de mezclado se realiza en un segundo utillaje del cual:

- la temperatura del utillaje está comprendida entre 100°C y 250°C , cuando el caucho vulcanizado es un caucho del primer grupo,
- la temperatura del utillaje está comprendida entre 100°C y 350°C , cuando el caucho vulcanizado es un caucho del segundo grupo.

6. Procedimiento de desvulcanización según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado por que la etapa d) se realiza en un utillaje llevado a una temperatura comprendida:

- entre 50°C y 175°C , cuando el caucho vulcanizado es un caucho del primer grupo,
- entre 50°C y 350°C , cuando el caucho vulcanizado es un caucho del segundo grupo.

7. Procedimiento de desvulcanización según la reivindicación 6, caracterizado por que la etapa d) comprende las etapas siguientes:

- d1) se realiza un primer tratamiento mecánico no degradante sobre el caucho mezclado obtenido al final de la etapa c) sometiéndolo en un tercer utillaje a una tasa de cizallamiento comprendida entre 10^4 s^{-1} y 10^6 s^{-1} y cuya temperatura del tercer utillaje está comprendida:
 - o entre 50°C y 250°C , preferentemente entre 100°C y 250°C , cuando el caucho vulcanizado es un caucho del primer grupo,
 - o entre 50°C y 350°C , preferentemente entre 150°C y 350°C , cuando el caucho vulcanizado es un caucho del segundo grupo.
- d2) se realiza un segundo tratamiento mecánico no degradante sobre el caucho obtenido al final de la etapa d1) sometiéndolo en un cuarto utillaje a una tasa de cizallamiento comprendida entre 10^3 s^{-1} y 10^5 s^{-1} y cuya temperatura del cuarto utillaje está comprendida:
 - o entre 50°C y 200°C , preferentemente entre 90°C y 175°C , cuando el caucho vulcanizado es un caucho

del primer grupo,

- entre 50°C y 300°C, preferentemente entre 150°C y 300°C, cuando el caucho vulcanizado es un caucho del segundo grupo.

5

8. Procedimiento de desvulcanización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que al final de la etapa d), el material compuesto polimérico se transporta y se enfría en un quinto utillaje llevado a una temperatura comprendida entre 10°C y 60°C.

10

9. Procedimiento de desvulcanización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que comprende además por lo menos una de las etapas siguientes:

- una etapa de enfriamiento;

15

- una etapa de tratamiento de superficie seleccionado de entre el grupo constituido por el espolvoreado con talco, el depósito de jabón, de una emulsión silicona, o de un promotor de adhesión, o de una película de polietileno de bajo punto de fusión.

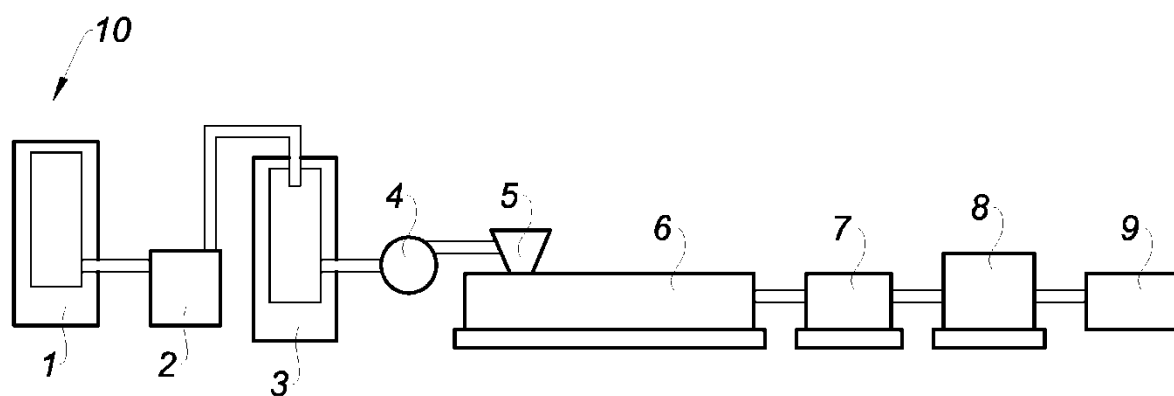


Fig. 1

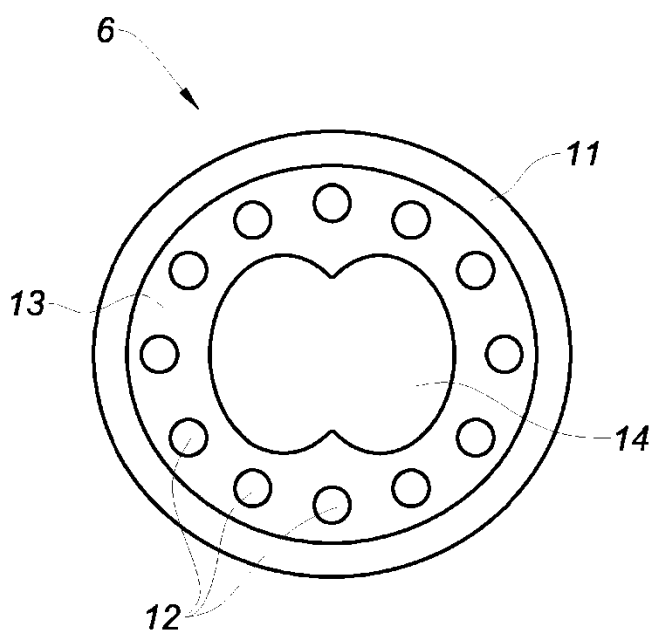


Fig. 2