

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 333**

51 Int. Cl.:

C08J 11/10 (2006.01)

C08J 11/06 (2006.01)

C08L 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.08.2011 PCT/IB2011/053503**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2012 WO2012017414**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2011 E 11755134 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2016 EP 2601249**

54 Título: **Proceso para reciclado y desvulcanización de caucho**

30 Prioridad:

05.08.2010 IT TO20100681

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

16.06.2017

73 Titular/es:

**F.LLI MARIS S.P.A. (100.0%)
Corso Moncenisio, 22
10090 Rosta (Torino), IT**

72 Inventor/es:

MARIS, GIANFRANCO

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 617 333 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para reciclado y desvulcanización de caucho

5 La presente invención se refiere a un proceso para reciclado desvulcanización de y caucho, constituido en particular por rechazos de fabricación industrial y/o por artículos que han llegado al final de su ciclo de vida útil y se originan en centros de recogida especializados y/o los vertederos.

10 Las cadenas moleculares de caucho vulcanizado están típicamente unidas por medio de enlaces químicos que evolucionan a través de puentes de átomos de azufre, que los unen transversalmente. Por consiguiente, el caucho vulcanizado tiene una estructura que es análoga a la de un polímero termoendurecible, y por lo tanto no se puede reutilizar como tal en el ciclo productivo.

15 Por lo tanto, un proceso de reciclado tiene que hacer que sea posible romper los enlaces químicos creados por el azufre, de manera tal que el material elastomérico vuelva al estado físico/químico original antes del tratamiento de vulcanización y esté listo para ser reutilizado en el ciclo productivo.

20 Ya se han propuesto muchos procesos de desvulcanización, tanto continuos como discontinuos, en los que la energía necesaria para romper los enlaces creados por el azufre se suministra en forma térmica, mecánica, acústica (ultrasonido) y/o electromagnética (microondas), a veces también haciendo uso de aditivos químicos.

25 Mohammad Karrabi et al., "A Study of EPDM Devulcanization in a Co-rotating Twinscrew Extruder", Iranian Polymer Journal 16 (5), 2007, 327-335, describe un proceso para la desvulcanización de un caucho particular -es decir EPDM- en una extrusora de doble husillo co-rotativo que tiene una relación L/D de 40. Este estudio vincula la eficacia de los resultados, únicamente a la desvulcanización de un caucho específico, EPDM, meramente al contenido de agente de desvulcanización, a la velocidad de rotación de los husillos y a la temperatura de proceso, sin mencionar la posibilidad de tratar cauchos de diferente naturaleza.

30 El documento US 2009/0082475 describe un proceso la desvulcanización de caucho en una extrusora de doble husillo co-rotativo, en la que un polímero termoplástico tiene que ser añadido a las partículas de caucho que tienen un tamaño comprendido entre 150 micras y 5 mm, y dichas partículas tienen que ser tratadas en una extrusora que tenga una relación L/D de 24 a 60, preferiblemente 32 a 48, con los husillos que giran a una velocidad comprendida entre 300 y 1600 rpm, preferiblemente entre 800 y 1000 rpm. El producto desvulcanizado extruido se enfría a continuación con agua.

35 El documento JP 2002337213 describe un proceso para la des-vulcanización de caucho en una extrusora de doble husillo que tiene una relación L/D de 52,5.

40 El documento JP 6210633 describe un proceso para la desvulcanización de caucho en una extrusora de un solo husillo.

45 Los procesos conocidos tienen una serie de inconvenientes debido a su especificidad, que permite que sólo ciertos tipos de material elastomérico vulcanizado sean tratados, al alto consumo de energía por unidad de material de desvulcanizado producido y al alto grado asociado de desgaste de la maquinaria utilizada, así como al hecho de que producen un caucho desvulcanizado con un olor muy fuerte y acre, que tiene una fuerte influencia sobre las posibilidades de reutilización.

50 Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso que esté libre de las desventajas mencionadas anteriormente.

Según la invención, este objeto se consigue mediante un proceso para el reciclado y desvulcanización de caucho vulcanizado, que comprende las etapas de:

55 - moler dicho caucho en un molino con el fin de triturar en partículas que tienen un tamaño sustancialmente comprendido entre 5 y 15 mm (estando excluidos posiblemente los valores extremos del intervalo),

- introducir dichas partículas en una sección inicial de una extrusora de doble husillo co-rotativo que tiene una longitud de 64 veces o más el diámetro exterior de los husillos,

60 - mezclar dichas partículas dentro de la extrusora, que se mantiene a una temperatura comprendida entre 35 y 350 °C, debido a la rotación del husillo a una velocidad comprendida entre 15 y 300 rpm (estando excluidos posiblemente los valores extremos del intervalo), y

65 - obtener un producto extruido formado por caucho desvulcanizado.

El proceso de la invención es muy flexible en términos de los materiales de partida a tratar y, en principio, hace que

sea posible desvulcanizar todos los tipos de caucho vulcanizado o mezclas de los mismos, tales como por ejemplo caucho natural (NR), caucho de butadieno (BR), caucho de etileno-propileno (EPR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de nitrilo (NBR), caucho monomérico de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de isopreno (IR) y caucho de cloropreno (CR).

5 Además, no tienen que añadirse otras sustancias. tales como materiales termoplásticos o aditivos de proceso, a dichos cauchos, y esto da como resultado una reducción en los costes de proceso, así como en el impacto medioambiental relacionado con el uso de los mismos.

10 La extrusora que se puede utilizar en el proceso de la invención es de tipo convencional y se proporciona, por ejemplo, con husillos equipados con elementos de mezcla, que tienen un perfil externo reducido, como se describe en el documento EP-1 136 228 B1, y que hacen posible el control de las tensiones de cizallamiento impartidas en el material que está siendo fabricado y, por lo tanto, la energía específica absorbida por este último.

15 En general, el proceso de la invención hace que sea posible romper los puentes de azufre presentes entre las cadenas del caucho sin degradar el último, debido a la administración gradual tanto de energía térmica - a causa del calentamiento del cilindro extrusor - como energía mecánica - a causa de la tensión de cizalladura ejercida por los husillos rotativos - al material en partículas que tiene la granulometría mencionada anteriormente.

20 Debe señalarse que las partículas de caucho vulcanizado pueden ser tanto regulares como irregulares, siempre que el tamaño máximo de las mismas, en particular el diámetro si están implicadas partículas esféricas, esté comprendido entre 5 y 15 mm, y preferiblemente entre 10 y 15 mm (estando excluidos posiblemente los valores extremos de estos intervalos). La posibilidad de utilizar partículas de este tamaño otorga una importante ventaja tecnológica en el proceso de la invención, debido a que la reducción en el tamaño de las mismas llevada a cabo convencionalmente mediante molienda en molinos o aparatos similares conocidos, requiere un gasto importante de energía. A modo de ejemplo, la reducción de un tamaño de partícula de 15 a 5 mm requiere una potencia específica de aproximadamente 0,045 kW/kg y la posterior reducción a partir de 5 mm en polvo - que se lleva a cabo usualmente en un segundo paso - requiere una potencia específica de aproximadamente 0,16 kW/kg.

30 El proceso de la invención es particularmente ventajoso en términos del balance de energía, ya que la potencia mecánica suministrada por el motor principal de la extrusora para el caucho vulcanizado tratado en la misma está comprendida entre 0,1 y 0,4 kW/kg de caucho desvulcanizado producido. En comparación, los valores correspondientes para los procesos convencionales llevados a cabo en extrusoras de doble husillo son del orden de 0,6-0,8 kW/kg.

35 En realizaciones preferidas de la invención, el agua se introduce en al menos una sección de la extrusora situada a una distancia de al menos 48 veces el diámetro exterior de los husillos aguas abajo de la sección inicial y, además, se aspiran los gases formados dentro de la extrusora por medios de desgasificación, en particular aberturas de extracción dotadas, por ejemplo, de válvulas mecánicas. Esto último mantiene una sobrepresión constante en el interior de la extrusora y hace posible expulsar los gases y/o vapores formados durante el proceso de desvulcanización al exterior. El uso de estos últimos dispositivos hace que sea posible disminuir el olor del producto final extruido, cuya calidad aumenta así adicionalmente y proporciona un intervalo sustancialmente ilimitado de posibilidades de reutilización.

45 De nuevo preferiblemente, la extrusora puede tener una longitud comprendida entre 64 y 80 veces el diámetro exterior de los husillos, que están hechos para girar a una velocidad comprendida entre 15 y 150 rpm.

Ventajas y características adicionales de la presente invención se pondrán de manifiesto a partir de la siguiente realización ejemplar no limitante.

50 Los trozos de caucho vulcanizado del tipo EPDM, obtenidos a partir de los artículos que son rechazados y/o han llegado al final de su vida útil, se trituran en un molino hasta que se obtienen partículas que tienen un tamaño comprendido entre 5 y 15 mm. Estas partículas se cargan en una extrusora de doble husillo del tipo co-rotatorio e inter-penetrante, que tiene una longitud de 64 veces el diámetro de los husillos. La extrusora se mantiene a una temperatura de aproximadamente 270 °C, y los husillos se hacen girar en la misma dirección a una velocidad de aproximadamente 150 rpm. Se extruye desde la extrusora un producto formado por caucho desvulcanizado, que se suministra con una potencia mecánica específica del orden de 0,25 kW/kg por el motor principal de la extrusora durante el tratamiento. Las características del producto extruido son sustancialmente similares a las del caucho virgen antes de que fuera vulcanizado; en particular, la viscosidad Mooney del mismo difiere como máximo en $\pm 5\%$ con respecto a la de caucho de partida virgen. El producto extruido puede mezclarse con caucho virgen y se somete a un nuevo ciclo de vulcanización, de manera ventajosa en una cantidad comprendida entre 30 y 50 partes por 100 partes en peso de la mezcla.

65 Claramente, sin salir del principio de la invención, los detalles de construcción y las realizaciones pueden diferir considerablemente de los descritos puramente a modo de ejemplo, sin salir por ello del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para reciclado y desvulcanización de caucho vulcanizado, que comprende las etapas de:
- 5 - moler dicho caucho en un molino con el fin de triturarlo en partículas que tienen un tamaño sustancialmente comprendido entre 5 y 15 mm,
- introducir dichas partículas en una sección inicial de una extrusora de doble husillo co-rotativo que tiene una longitud de 64 veces o más el diámetro exterior de los husillos,
- 10 - mezclar dichas partículas dentro de la extrusora, que se mantiene a una temperatura comprendida entre 35 y 350 °C, debido a la rotación del husillo a una velocidad comprendida entre 15 y 300 rpm, y
- obtener un producto extruido formado por caucho desvulcanizado.
- 15 2. Proceso según la reivindicación 1, en el que el agua se introduce en dicha extrusora en al menos una sección situada a una distancia de al menos 48 veces el diámetro exterior de los husillos aguas abajo de dicha sección inicial.
- 20 3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, en el que la extrusora está provista de medios para la expulsión de gases y/o vapores formados dentro de la misma.
4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichos husillos rotan a una velocidad comprendida entre 15 y 150 rpm.
- 25 5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha extrusora tiene una longitud comprendida entre 64 y 80 veces el diámetro exterior de los husillos.
- 30 6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la potencia mecánica suministrada por el motor principal de la extrusora al caucho vulcanizado tratado en la misma está comprendido entre 0,1 y 0,4 kW/kg de caucho desvulcanizado producido.
- 35 7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que no tienen que ser añadidas otras sustancias, tales como materiales termoplásticos o aditivos de proceso, a dicho caucho vulcanizado antes de que se someta a dichas etapas de proceso.
8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho caucho vulcanizado se tritura en partículas que tienen un tamaño sustancialmente comprendido entre 10 y 15 mm.