

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 986**

51 Int. Cl.:

<b>B29B 17/04</b>	(2006.01)
<b>B01J 3/00</b>	(2006.01)
<b>B29B 9/12</b>	(2006.01)
<b>B29K 21/00</b>	(2006.01)
<b>B29B 7/74</b>	(2006.01)
<b>B29B 7/40</b>	(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2016 PCT/EP2016/080148**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.06.2017 WO17097859**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2016 E 16809764 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 3386621**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de polvo fino de caucho**

30 Prioridad:

**09.12.2015 FR 1562084**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**26.05.2020**

73 Titular/es:

**COMPAGNIE GÉNÉRALE DES  
ETABLISSEMENTS MICHELIN (50.0%)  
23 place des Carmes-Déchaux  
63000 Clermont-Ferrand, FR y  
ASSOCIATION POUR LA RECHERCHE ET LE  
DÉVELOPPEMENT DES MÉTHODES ET  
PROCESSUS INDUSTRIELS (ARMINES) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MERINO LOPEZ, JOSE;  
PIALOT, FRÉDÉRIC;  
COSTE, NATHALIE;  
LETOURNEAU, JEAN-JACQUES;  
FAGES, JACQUES y  
SAUCEAU, MARTIAL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 762 986 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 fabricación de polvo fino de caucho

La invención se refiere a la fabricación de polvo fino de caucho (en inglés «rubber crumb» a partir de materiales de caucho usados y su utilización en la fabricación de neumáticos.

5 El reciclado de los materiales de caucho al término de su duración, más particularmente el de los neumáticos usados constituye un desafío industrial importante. La valoración de los neumáticos usados es actualmente principalmente energética, pero la reutilización del caucho vulcanizado puede conducir a importantes economías de material. El material así reutilizado se encuentra en forma de polvo fino de caucho.

10 Los polvos finos de caucho son granulados, de preferencia micropartículas con dimensiones inferiores a 1 mm. Los mismos son generalmente obtenidos por triturado de neumáticos usados y se utilizan típicamente como material de relleno en composiciones de caucho, particularmente para neumáticos.

Se conocen diferentes procedimientos de obtención de polvo fino de caucho a partir de neumáticos usados desmenuzados.

15 Entre estos procedimientos se recuerda el triturado criogénico, tal como se describe en el documento WO-2005/049656. Así, después de haber retirado el metal y las fibras, los fragmentos de neumáticos son enfriados con la ayuda de nitrógeno líquido para llevarlos por debajo de la temperatura de transición vítrea del caucho antes de ser finamente triturados. Además de las numerosas etapas de separación y triturado, un procedimiento de este tipo necesita una gran cantidad de nitrógeno líquido para tratar el caucho y se muestra por este motivo caro y consumidor de energía.

20 Otro ejemplo de triturado de fragmentos de caucho se describe en el documento EP-2471642 en el cual se realiza una micronización de las partículas de caucho haciéndolas pasar entre dos discos troncocónicos rotativos, siendo uno de los discos, además, oscilante. Este procedimiento proporciona no obstante partículas bastante gruesas, presentando las partículas obtenidas un valor medio de sus dimensiones de aproximadamente 425 µm, para un rendimiento energético bastante bajo.

25 Ahora bien, se ha observado que las propiedades de las composiciones de caucho que utilizan un polvo fino de relleno se mejoran con la disminución del tamaño de estas partículas. Por otro lado, la cantidad de polvo fino de relleno que puede ser añadida a la mezcla base, sin alterar las propiedades de éste, aumenta con la disminución del tamaño de estas partículas. Así, con el fin de reducir el coste de materias que constituyen un neumático y, consecuentemente, el precio del neumático, es necesario obtener en gran cantidad partículas de polvo fino de caucho de tamaño muy pequeño.

30 Con este objetivo, el documento US-6680110 propone la utilización del dióxido de carbono supercrítico que es apto para penetrar en el interior de las partículas de caucho, particularmente añadiéndole aditivos, tales como agentes tensioactivos para favorecer el remojo. El dióxido de carbono en el estado supercrítico se pone en contacto con las partículas de caucho el tiempo necesario para el hinchamiento de las partículas a presión elevada y luego la presión se baja brutalmente para provocar la exposición de estas partículas. Se obtienen así partículas de polvo fino de caucho de dimensiones más pequeñas, siendo su dimensión media de aproximadamente 180 µm, pero, además del tiempo de remojo que es bastante largo, este procedimiento utiliza igualmente aditivos.

35 La invención tiene por objetivo paliar al menos uno de los inconvenientes de los procedimientos de obtención de polvo fino de caucho que acaban de ser descritos y proponer un procedimiento que permita obtener un polvo fino de caucho con una granulometría aún más fina.

40 A este respecto, la invención propone un procedimiento de fabricación de polvo fino de caucho según la reivindicación 1, que incluye las etapas siguientes:

- a) poner en suspensión granulados de caucho con un tamaño dado en una autoclave conteniendo un fluido en estado supercrítico bajo presión;
- 45 b) agitar la mezcla durante un tiempo predeterminado;
- c) realizar una expansión isentálpica de la mezcla de la etapa b) pulverizándola a través de una tobera.

50 Los polvos finos de caucho (en inglés «rubber crumbs») son generalmente obtenidos a partir del triturado de neumáticos usados. Los mismos se presentan generalmente en forma de granulados cuyo tamaño es de varios centenares de micrómetros. Los polvos finos comprenden todos los constituyentes que entran en una formulación de una composición para neumático, como por ejemplo los elastómeros particularmente diénicos, las cargas reforzantes, las cargas no reforzantes, los plastificantes, los aditivos de vulcanización, los agentes de protección. Los polvos finos de caucho comprenden también los productos formados por las reacciones que experimentan estos constituyentes en

el transcurso de las diferentes etapas de fabricación de la composición del neumático, particularmente en el transcurso de la etapa de vulcanización y durante la vida del neumático.

Los polvos finos de caucho (en inglés «rubber crumbs») son granulados. El polvo fino de caucho está constituido por una composición de caucho reticulada a base de un elastómero y de una carga.

- 5 Un fluido cuya temperatura es llevada más allá de su temperatura crítica y cuya presión es superior a la de su presión crítica es llamado en lo que sigue, fluido supercrítico. Un fluido supercrítico presenta un comportamiento y unas propiedades intermedias entre el estado gaseoso y el estado fluido, es por consiguiente denso y comprimible. Por este motivo, presenta varias ventajas: tiene un bastante buen poder disolvente que se puede regular ajustando los parámetros de presión y/o de temperatura del fluido, y constituye un buen agente de transporte de partículas.
- 10 Según la invención, se agita la mezcla durante un tiempo predeterminado a presión y temperatura constantes con el fin de alcanzar el equilibrio termodinámico de la mezcla en el interior de la autoclave. Seguidamente, se realiza una expansión brutal de la mezcla haciéndola pasar a través de una tobera de atomización. Por brutal se comprende una expansión donde la mezcla al paso por la tobera alcanza una velocidad del orden de los 100 metros por segundo y en todos los casos superior a 10 metros por segundo. Se trata de la diferencia de presión entre río arriba y río abajo de
- 15 la tobera la que provoca esta expansión. Como por otro lado esta tobera está aislada térmicamente para evitar cualquier intercambio térmico de la mezcla con el medio exterior, la expansión es isentálpica. Esta expansión provoca una caída de temperatura del fluido por efecto Joule-Thomson y por consiguiente una caída de temperatura de las partículas transportadas que pasan por la tobera. La temperatura de las partículas baja por debajo de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del caucho.
- 20 La temperatura de transición vítrea  $T_g$  del caucho, donde por caucho se comprende una mezcla elastomérica que comprende un polímero elastómero y al menos una carga, es una característica física usual e intrínseca del material. La temperatura de transición vítrea es la temperatura a la cual la mezcla elastomérica pasa de un estado cauchutoso deformable a un estado vítreo rígido. La temperatura de transición vítrea  $T_g$  de una mezcla elastomérica es determinada generalmente durante la medición de las propiedades dinámicas de la mezcla elastomérica, en un
- 25 viscoanalizador (Metravib VA4000), según la norma ASTM D 5992-96. La medición de las propiedades dinámicas se realiza sobre una muestra de mezcla elastomérica vulcanizada, es decir cocida hasta un porcentaje de conversión de al menos un 90%, presentando la muestra la forma de una pieza de ensayo cilíndrica con un espesor igual a los 2 mm y una sección igual a los 78,5 mm<sup>2</sup>. Se registra la respuesta de la muestra de la mezcla elastomérica a una sollicitación sinusoidal en cizallamiento simple alterno, con una amplitud cresta-cresta igual a 0,7 MPa y una frecuencia igual a 10
- 30 Hz. Se realiza un barrido en temperatura a velocidad de subida en temperatura constante de + 1.5°C/min. Los resultados explotados son generalmente el módulo complejo de cizallamiento dinámico  $G^*$ , que comprende una parte elástica  $G'$  y una parte viscosa  $G''$ , la pérdida dinámica  $tg\delta$ , igual a la relación  $G'/G''$  y la parte viscosa del módulo de cizallamiento  $G''$ . La temperatura de transición vítrea  $T_g$  es la temperatura a la cual la parte viscosa del módulo de cizallamiento  $G''$  alcanza un máximo durante el barrido en temperatura.
- 35 La temperatura de transición vítrea de las mezclas elastoméricas reticuladas utilizadas en la fabricación de los neumáticos está comprendida entre -75°C y -5°C a 10 Hz. Así, las partículas de caucho reticulado cuya temperatura en el momento del paso por la tobera de atomización es sustancialmente igual a la temperatura de transición vítrea, se estiran y se rompen fácilmente durante el paso por la tobera, haciendo que su tamaño se reduzca entonces. Además, durante la pulverización, las partículas son sollicitadas a elevada frecuencia lo cual produce una rigidificación
- 40 dinámica de las partículas. En efecto, se ha establecido que, en el caso de los ensayos periódicos, el efecto de la frecuencia de sollicitación sobre las magnitudes viscoelásticas de un polímero o mezclas de polímeros es inverso al de la temperatura, lo cual es conocido como el principio de equivalencia tiempo-temperatura. La relación empírica William Landel Ferry (ley de WLF) asociada con el principio de equivalencia tiempo-temperatura permite resumir las variaciones de la viscosidad límite de los polímeros para temperaturas próximas a la temperatura de transición vítrea
- 45  $T_g$ . Por este motivo, un aumento de la frecuencia de sollicitación de las partículas de caucho tiene un mismo efecto sobre su comportamiento que una caída de su temperatura. Así, el paso por la tobera de atomización equivale a una caída de temperatura hasta aproximadamente -100°C (debiéndose una caída de aproximadamente 30°C al efecto equivalente en temperatura relacionado con la ley WLF), lo cual hace su comportamiento muy quebradizo y permite su fragmentación durante el paso por la tobera de atomización.
- 50 En un modo de realización de la invención, el procedimiento comprende después de la etapa c) una etapa d) en la cual se separan las partículas de polvo fino de caucho del fluido supercrítico. En este modo de realización el fluido supercrítico se encuentra en el estado de hielo en la etapa c) y una etapa suplementaria de separación de los dos sólidos es realizada.
- Ventajosamente, los granulados de la etapa a) tienen un tamaño igual o inferior a 2 mm.
- 55 De preferencia, la expansión tiene lugar en un recipiente de recogida situado a presión atmosférica.

Ventajosamente, la etapa c) tiene lugar en un recipiente de recogida provisto de un saco filtrante. Esto permite recoger el polvo fino triturado y en separarlo del dióxido de carbono.

De preferencia, el indicado fluido supercrítico es el dióxido de carbono.

5 Se podría utilizar como fluido supercrítico: el dinitrógeno, o el dióxido de carbono. Se prefiere este último pues es fácil de obtener, de forma económica, siendo su temperatura crítica de 31,1°C y su presión crítica de 7,4 MPa. Por otro lado, no es inflamable, no tóxico, es relativamente poco caro y se presta fácilmente a la recuperación y al reciclado.

Ventajosamente, los granulados de caucho son mezclados con el fluido supercrítico para proporcionar una mezcla con un contenido en polvo fino que llega hasta el 50% en volumen.

10 De preferencia, durante la etapa b) la presión está comprendida entre 10 MPa y 30 MPa, y superior a la presión crítica del fluido. En un ejemplo preferido de realización de la invención, la presión en la etapa c) es de aproximadamente 14 MPa y la temperatura de aproximadamente 50°C.

Ventajosamente, durante la etapa c) se mantiene la presión en la autoclave entre 10 y 20 MPa para mantener una expansión brutal de la mezcla.

15 De preferencia, el fluido supercrítico que sale del recipiente de recogida es reutilizado para fabricar polvo fino de caucho. El fluido es recuperado, descomprimido, purificado y refrigerado para pasar al estado líquido, luego es bombeado y comprimido para ser llevado al estado supercrítico y luego reinyectado en la autoclave, para obtener un procedimiento aún más económico.

Ventajosamente, se utiliza el polvo fino obtenido en la etapa c) en lugar de los granulados de la etapa a). Se aplica seguidamente el tratamiento al polvo fino para reducir aún más su tamaño.

20 Las partículas obtenidas con el procedimiento de la invención son utilizadas en una composición de caucho para neumáticos.

Otras características y ventajas de la invención aparecerán en la descripción que sigue. Esta descripción se refiere a los dibujos acompañados en anexo y en los cuales:

- 25
- la figura 1 representa un diagrama de canalización y de instrumentación de una instalación de realización del procedimiento de la invención;
  - la figura 2 ilustra el diagrama de fase del dióxido de carbono utilizado con el procedimiento de la invención;
  - la figura 3 ilustra un diagrama de distribución en número del tamaño de las partículas obtenidas con el procedimiento de la invención.

30 El diagrama de la figura 1 ilustra esquemáticamente una instalación de puesta en práctica del procedimiento de la invención. El fluido supercrítico utilizado es el dióxido de carbono.

35 El dióxido de carbono en el estado líquido llega por un conducto 11 procedente de un depósito donde se encuentra en estado de equilibrio líquido-vapor, es almacenado en un depósito 7 a una presión de aproximadamente 5 MPa. Se pone en circulación en el seno de la instalación por una bomba 10. A título de ejemplo, la bomba 10 es del tipo de membrana y apta para proporcionar un caudal máximo de aproximadamente 35 kg/hr. El dióxido de carbono procedente del depósito 7 pasa a través de un condensador 8 antes de ser aspirado por la bomba 10. El condensador 8 permite subenfriar el líquido antes de su llegada a la bomba 10 para evitar cualquier aparición de gas en la bomba 10. El dióxido de carbono comprimido a una presión de aproximadamente 10 MPa e inferior a 35 MPa, y pasa seguidamente a un intercambiador de calor 9 que eleva su temperatura a aproximadamente 315 K y superior a la temperatura crítica del fluido. A la salida del intercambiador 9 el fluido es supercrítico.

40 Una autoclave 1 de mezclado recibe una cantidad predeterminada de granulados de caucho. Los granulados de caucho introducidos en la autoclave 1 han sido obtenidos por un triturado previo y tienen un tamaño D50 (en número) comprendido entre 20 y 200 µm. La autoclave está prevista con este fin con una abertura cerrada de forma estanca por una tapa (no visible en los dibujos. Unos portillos 12 permiten visualizar el interior de la autoclave. Un conducto de entrada 2 al depósito permite introducir en él el fluido en estado supercrítico. Los granulados de caucho son mezclados con el fluido supercrítico para proporcionar una mezcla con un contenido en polvo que llega hasta un 50% en volumen.

45 Un conducto de salida 3 permite la salida de la mezcla formada por los granulados de caucho 13 (cuya presencia es indicada por un flecha en la fig. 1) y el fluido supercrítico en dirección a una válvula 16 que lo conecta con un depósito colector 6. Un agitador 4 de palas de mezclado 5 está previsto en el interior de la autoclave de mezclado 1 y permite uniformizar la dispersión de los gránulos de caucho en el fluido. El agitador 4 es de preferencia del tipo magnético y acciona las palas del agitador en el sentido de las flechas en el diagrama de la fig. 1. La autoclave 1 está dotada de

50 ventanas de zafiro 12 a través de las cuales se puede observar el estado de la mezcla.

5 Cuando la válvula 16 instalada a la salida de la autoclave es abierta, la mezcla de fluido supercrítico y de granulados de polvo fino que sale por el conducto 3 se pulveriza con la ayuda de una tobera 20 en un depósito de polvo fino de 6. La tobera 20 está aislada térmicamente con el fin de evitar cualquier intercambio de calor con el medio exterior. El polvo fino obtenido es recogido en el interior de una bolsa 15 porosa realizada en fibras de PTFE. El fluido, el dióxido de carbono en este caso, deja el depósito 6 por un conducto de salida 14 y es liberado a la atmósfera. En una variante de la invención, se recicla el dióxido de carbono que sale captándolo a la salida para descomprimirlo, purificarlo y refrigerarlo para pasar al estado líquido y se la introduce de nuevo en la instalación de la invención.

Se explicará en lo que sigue el procedimiento de obtención de partículas de polvo fino de caucho con la instalación de la invención.

10 Los granulados de caucho con un diámetro medio igual o inferior a los 200  $\mu\text{m}$  se introducen en la autoclave de mezclado 1. La válvula 16 se cierra. Se inyecta seguidamente dióxido de carbono en estado supercrítico en el interior de la autoclave 1 hasta un valor de la presión de aproximadamente 21 MPa. Se pone seguidamente en funcionamiento el agitador 4 a una velocidad de aproximadamente 500 rpm por un tiempo de aproximadamente 10 min en condiciones preestablecidas y constantes de presión y de temperatura. Eso permite asegurar que los granulados de caucho están bien dispersados en el fluido supercrítico y también que el dióxido de carbono y los gránulos de caucho han interactuado, actuando este último en esta fase como disolvente para eliminar las impurezas (tales como los aceites) situadas en la superficie de los gránulos de caucho. Las condiciones de temperatura en el interior de la autoclave, así como las de la velocidad y tiempo de agitación son gestionadas por una unidad de control (no representada).

20 Se abre seguidamente la válvula 16 con el fin de permitir la salida de la mezcla de la autoclave 1 en dirección a la tobera de pulverización 20. Esto tiene por efecto hacer caer bruscamente la presión en la autoclave. Al mismo tiempo, se dispone para aumentar el caudal de la bomba 10 con el fin de compensar la caída de presión en la autoclave 1. Se pretende mantener una presión sustancialmente constante en el interior de la autoclave 1 durante la pulverización de la mezcla por la tobera de atomización 20 con el fin de obtener una caída de presión a nivel de la tobera suficiente para lograr el efecto esperado. Esta presión es de aproximadamente 14 MPa, o más generalmente comprendida entre 10 y 20 MPa durante la pulverización. La pulverización se realiza a una velocidad de aproximadamente 100 m/s por un tiempo de aproximadamente 1 a 2 min. Durante la pulverización, la presión en el depósito de recogida 6 es igual a la presión atmosférica. Esta presión que es inferior a 0,5 MPa, que es la presión del punto triple del dióxido de carbono, produce la aparición de nieve carbónica durante la pulverización y la temperatura de equilibrio sólido-vapor es entonces de aproximadamente  $-77^{\circ}\text{C}$  (fig. 2). El saco 15, que tiene un umbral de corte de 5  $\mu\text{m}$ , se llena rápidamente de partículas de polvo fino y de nieve carbónica. El saco es seguidamente vaciado para recuperar el polvo fino.

30 En el ejemplo descrito, la tobera de atomización 20 es del tipo SK-MFP y SK Series de la Sociedad Spraying Systems Co® y tiene un diámetro nominal (se comprende el diámetro interno del orificio de pulverización) comprendido entre 340 y 400  $\mu\text{m}$ .

35 La figura 2 ilustra el diagrama de fase del dióxido de carbono puro en coordenadas entalpia-presión. Durante la expansión, el dióxido de carbono experimenta un cambio notable. Río arriba de la tobera 20, el dióxido de carbono se presenta como fluido supercrítico a una presión de 14 MPa y una temperatura de 320K. La expansión es isentálpica, pues no se aporta ni potencia útil ni aporte de calor con el exterior. Así, esta expansión se materializa para el dióxido de carbono por una vertical en el diagrama. La presión a la salida es de 0,1 MPa. Se observa que partiendo de este punto existe generación de nieve carbónica y la temperatura de salida cae a 196 K.

40 En una variante, se puede realizar la expansión a una temperatura más elevada con el fin de evitar la formación de nieve carbónica. Así, se establece río arriba de la tobera 20, la presión del dióxido de carbono a 14 MPa y su temperatura a aproximadamente 355 K para obtener entonces a la salida una temperatura de aproximadamente 200 K.

45 El gráfico de la figura 3 ilustra la distribución en número del tamaño (por tamaño se comprende el diámetro de esfera equivalente a una partícula) de las partículas obtenidas con el procedimiento de la invención. La curva A ilustra una distribución en número de las partículas para la cuales la media D50 es de 24  $\mu\text{m}$  y la curva B ilustra la misma distribución para D50 igual a aproximadamente 8  $\mu\text{m}$ . Los otros valores de la distribución son visibles en la tabla dada a continuación.

	Número de registro	Nombre de la muestra	Dx(10) (µM)	Dx(50) (µM)	Dx(90) (µM)	D [4,3] (µM)	D [3,2] (µM)	Span (anchura de distribución)
Media	81	A	14.4	23.7	102	154	122	3.680
1xDiferencia tipo	85	B	5.51	7.70	27.5	142	96.6	2.852
			9.95	15.7	64.5	148	109	3.266
1xRSD			6.27	11.3	52.3	8.92	18.0	0,585
			63.1	72.0	81.2	6.02	16.5	17.919

5 El procedimiento ha permitido pasar de una distribución ilustrada por la curva A a la de la curva B. El tamaño es aquí expresado en términos de diámetro medio o mediano D50 que representa el diámetro para el cual el 50% en número de partículas de polvo tienen un diámetro superior (o de forma equivalente, inferior) a este valor.

10 El estudio granulométrico demuestra que el procedimiento de la invención ha conducido de forma sorprendente a una disminución importante del tamaño de las partículas: la distribución granulométrica expresada en número refleja un claro desplazamiento del pico principal hacia las finas partículas (el diámetro medio expresado en número pasa de 24,1 en la curva A a 7,7 µm en la curva B). Las imágenes tomadas con la ayuda de un microscopio electrónico de tipo MEB confirman que el tamaño de las partículas es 1 vez y media a 2 veces más pequeño después de su tratamiento con el procedimiento de la invención.

15 La disminución del tamaño de las partículas se debe principalmente a tensiones mecánicas que las mismas experimentan durante el paso por la tobera. El paso rápido a través de un orificio calibrado provoca un estiramiento de la partícula de caucho que está por debajo de la temperatura de transición vítrea del caucho y se rompe fácilmente. Además, el fuerte enfriamiento producido por la brusca caída de la temperatura al paso por la tobera es natural que favorezca un criotriturado por impactos entre las partículas. El efecto acumulado de estos dos fenómenos hace que el tamaño de las partículas de polvo fino de caucho recogido en el saco 15 se reduzca significativamente con relación al inicial de los granulados de caucho. Además, el dióxido de carbono ha actuado como disolvente de las sustancias orgánicas que rodeaban los granulados de caucho durante la etapa b) de puesta en contacto y agitación de la mezcla.

20 Por este motivo, el polvo fino obtenido está exento de cualquier materia orgánica en la superficie y es un polvo fino seco. Las partículas de polvo fino así obtenidas no forman aglomerados y el polvo fino se mezcla fácilmente con la composición elastómera de un neumático nuevo.

25 En un ejemplo de realización de la invención, se ha utilizado una cantidad de 100 g de polvo fino de caucho. Los granulados introducidos en la autoclave 1 tenían un tamaño de aproximadamente D50 de 24 µm. Se añadió dióxido de carbono supercrítico para obtener una mezcla con un 20 a un 30% en volumen de polvo. La mezcla se puso en agitación por un tiempo de 10 min a una velocidad de 500 rpm, a una presión de 21 MPa y a una temperatura de 50°C. A continuación, se abrió la válvula 16 y se pulverizó la mezcla a través de una tobera 20 que es una tobera SK-MFP de la Sociedad Spraying Systems Co® cuyo diámetro del orificio de pulverización es de 340 µm, el ángulo de pulverización de 51° aislada térmicamente en un recipiente situado a la presión atmosférica. Después de 90 segundos

30 de pulverización, se obtuvo un polvo fino seco de partículas de caucho con un tamaño cuya distribución es tal como la descrita en lo que sigue en referencia a la figura 3 en el saco 15.

El tamaño de las partículas de polvo fino depende de la presión y de la temperatura durante el paso a través de la tobera de atomización, así como del diámetro y de la forma de esta tobera.

35 Otras variantes de la invención pueden ser consideradas sin salir del marco de estas reivindicaciones. Así, se puede realizar una micronización en cascada haciendo pasar los polvos finos por varias toberas sucesivamente, pudiendo el tamaño del orificio de pulverización de las toberas reducirse progresivamente.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de fabricación de polvo fino de caucho que incluye las etapas siguientes:
  - a) poner en suspensión granulados de caucho con un tamaño dado en una autoclave (1) conteniendo un fluido supercrítico;
  - b) agitar la mezcla durante un tiempo predeterminado a presión y temperatura constantes;
  - c) realizar una descompresión isentálpica de la mezcla de la etapa b) pulverizándola a través de una tobera (20).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende después de la etapa c) una etapa d) en la cual se sepan las partículas de polvo fino de caucho del fluido supercrítico.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que los granulados de la etapa a) tienen un tamaño igual o inferior a 2mm.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la expansión tiene lugar en un recipiente de recogida (6) situado a presión atmosférica.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa c) tiene lugar en un recipiente de recogida (6) provisto de un saco filtrante (15).
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los granulados de caucho son mezclados con el fluido supercrítico para proporcionar una mezcla con un contenido en polvo fino que llega hasta un 50% en volumen.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el indicado fluido supercrítico es el dióxido de carbono.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que durante la etapa b) la presión está comprendida entre 10 MPa y 30 MPa, y superior a la presión crítica del fluido.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado por que, durante la etapa c) se mantiene la presión en la autoclave a un valor comprendido entre 10 y 20 MPa.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el fluido supercrítico que sale del recipiente de recogida (6) se reutiliza para fabricar polvo fino de caucho.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se utiliza polvo fino obtenido en la etapa c) en lugar de los granulados de la etapa a).
12. Procedimiento de fabricación de una composición de caucho para neumáticos, caracterizado por que se fabrican partículas de polvo fino de caucho mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11 luego se utilizan las indicadas partículas de polvo fino de caucho en la mencionada composición de caucho.
13. Procedimiento de fabricación de una composición de caucho según la reivindicación 12, caracterizado por que las partículas de polvo fino de caucho tienen una dimensión inferior a 30  $\mu\text{m}$ .
14. Procedimiento de fabricación de un neumático, caracterizado por que se fabrica una composición de caucho según el procedimiento de las reivindicaciones 12 o 13 y se utiliza la mencionada composición de caucho para fabricar un neumático.

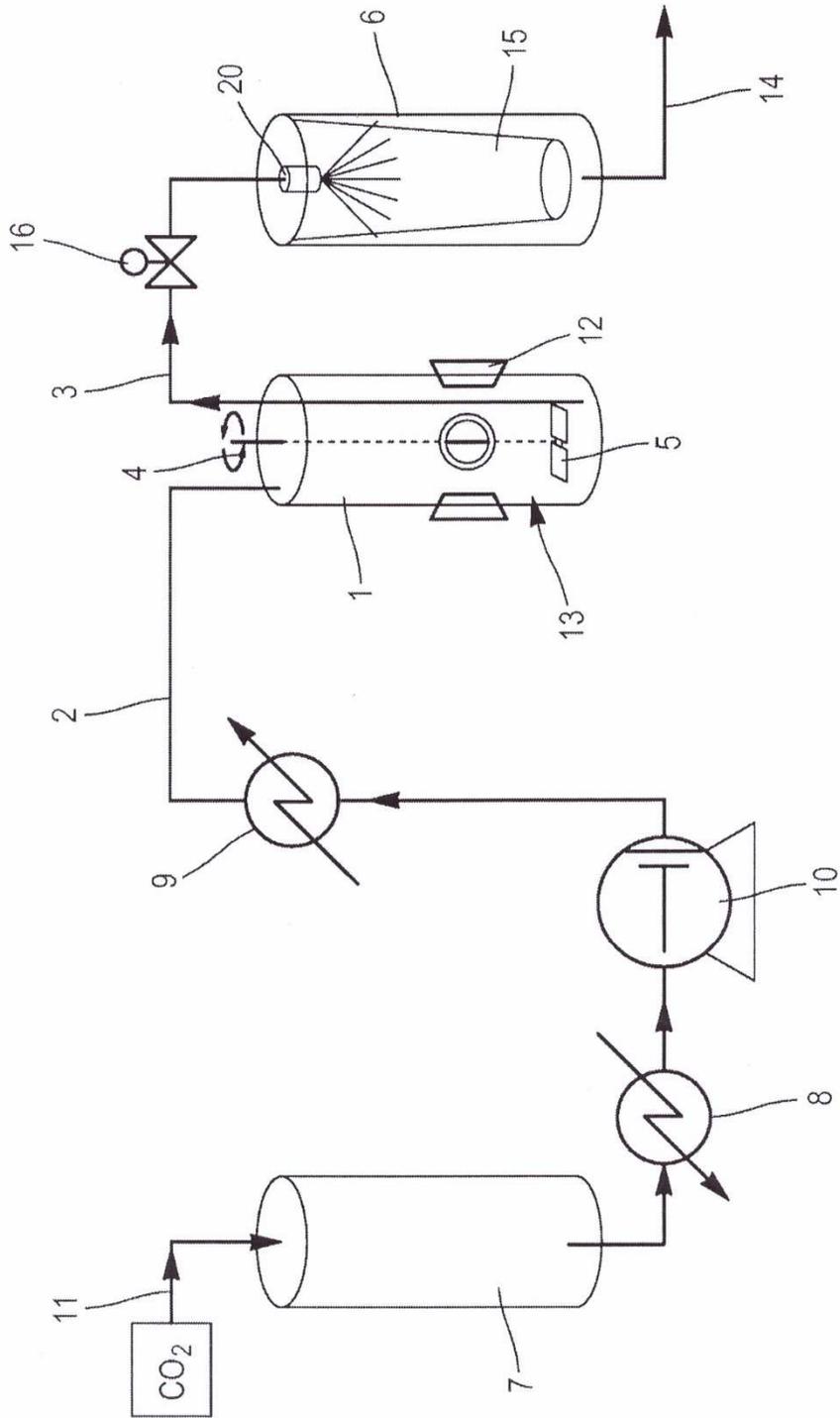


FIG. 1

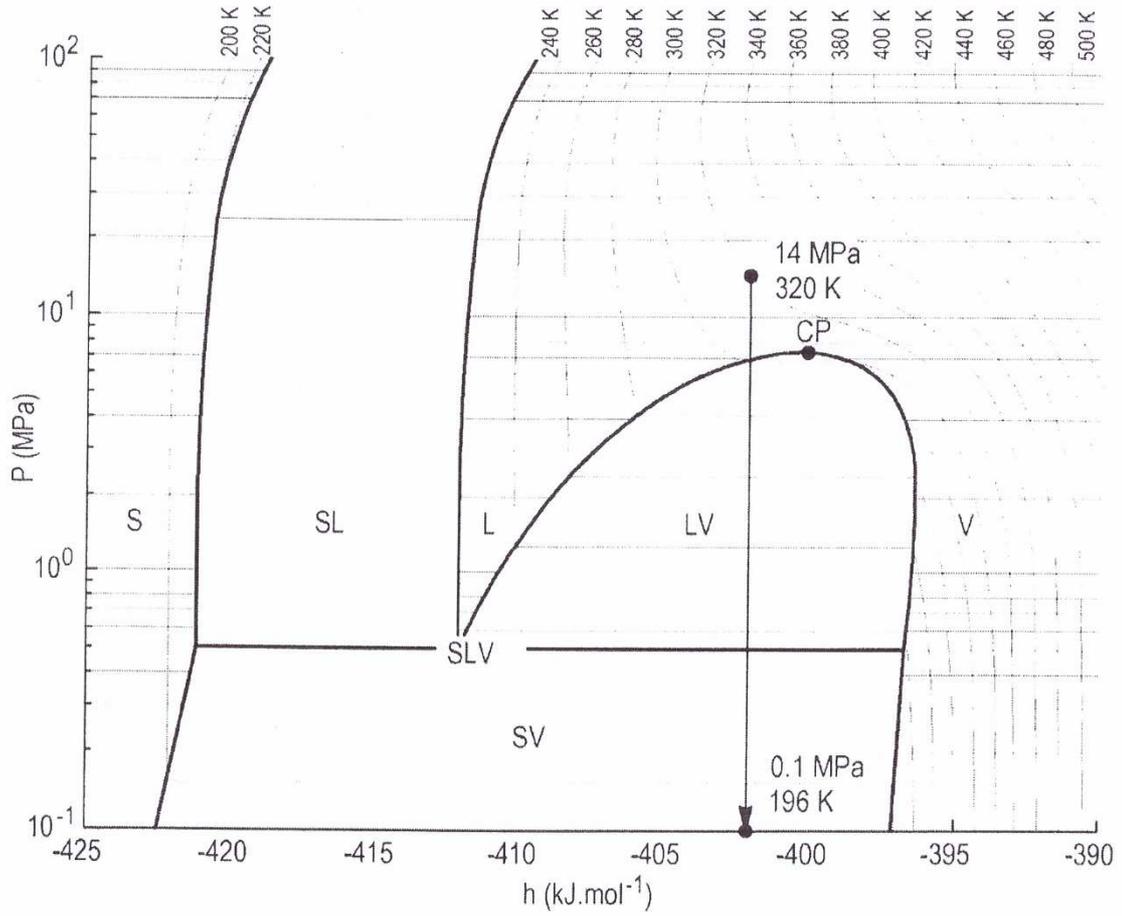


FIG. 2

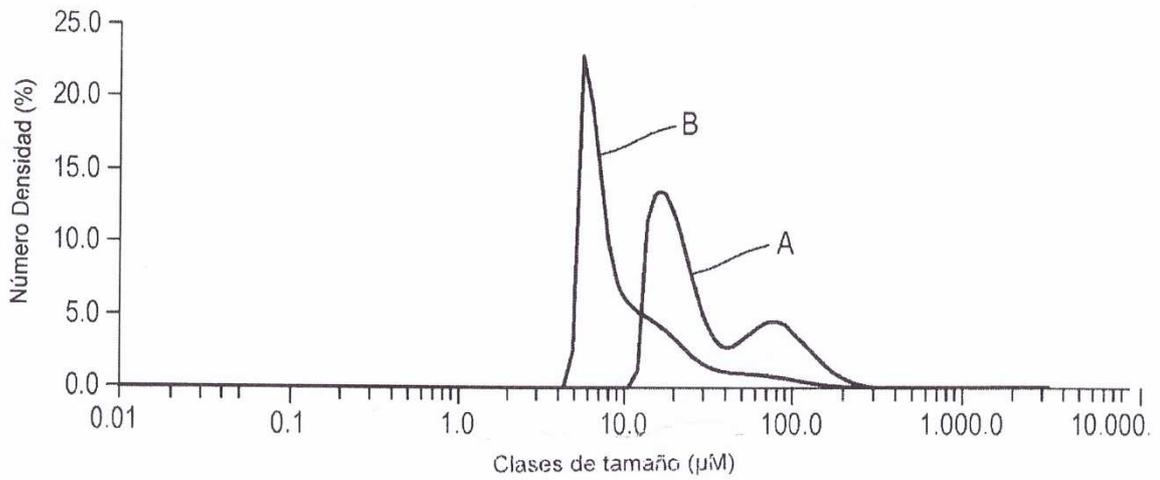


FIG. 3