

(12) BREVET D'INVENTION

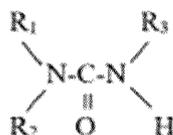
- (11) N° de publication : **MA 62123 B1** (51) Cl. internationale : **B29B 7/46; C08C 19/08; C08K 5/21; C08J 11/28; C08K 5/14; C08J 11/22**
- (43) Date de publication : **28.06.2024**

-
- (21) N° Dépôt : **62123**
- (22) Date de Dépôt : **03.06.2022**
- (30) Données de Priorité : **04.06.2021 IT 202100014606**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/IB2022/055186 03.06.2022**
- (71) Demandeur(s) : **Rubber Conversion S.r.l., Via della Meccanica, 17 37139 Verona (IT)**
- (72) Inventeur(s) : **FOCHESATO COLOMBANI, Filippo**
- (74) Mandataire : **SABA & CO., TMP**
- (86) N° de dépôt auprès de l'organisme de validation :22728298.5

-
- (54) Titre : **ADDITIF DE DÉVULCANISATION, PROCÉDÉ DE DÉVULCANISATION ASSOCIÉ ET PRODUIT DÉVULCANISÉ**
- (57) Abrégé : L'invention concerne un additif de dévulcanisation pour élastomères vulcanisés, ledit additif présentant une efficacité et une sélectivité améliorées, ainsi qu'un procédé de dévulcanisation associé, en continu et en discontinu, et le produit dévulcanisé obtenu au moyen dudit procédé de dévulcanisation d'élastomères vulcanisés.

REVENDEICATIONS

1. Additif de dévulcanisation pour des élastomères vulcanisés, en particulier des caoutchoucs vulcanisés au soufre, consistant en
- un adduit acide-base obtenu à partir d'un acide organique dicarboxylique ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 2 à 18 et de l'urée ou de dérivés mono-, di- ou tri-substitués de l'urée ayant la formule suivante



- dans lequel R_1 , R_2 et R_3 , identiques ou différents l'un de l'autre, peuvent être de l'hydrogène, des chaînes alkyles linéaires ayant de 2 à 18 atomes de carbone, de préférence de 2 à 10 ;
- un peroxyde, ledit peroxyde étant éventuellement mélangé et absorbé sur une charge inorganique inerte, telle que des silices, des carbonates de calcium, des kaolins, des silicates d'aluminium et des argiles, de préférence absorbé sur de la silice, du carbonate de calcium, des silicates d'aluminium, du kaolin ou des mélanges relatifs, plus préférentiellement sur de la silice, du carbonate de calcium ou des mélanges relatifs ; et
 - éventuellement, un agent de compatibilité choisi parmi le copolymère éthylène-acétate de vinyle, le diméthylacrylate de zinc, le

NR-g-PDMMMP (copolymère greffé de caoutchouc naturel (NR) et de poly(diméthyl(méthacryloyloxyméthyl)phosphonate (PDMMMP)), le caoutchouc copolymère butadiène-isoprène liquide, le GMA & MAH (polymères polyoléfiniques greffés), le caoutchouc naturel époxydé, le trans-polyocténamère (TOR) et leurs mélanges, dans lequel l'adduit acide-base est obtenu à partir d'un acide dicarboxylique organique et d'urée ou de dérivés mono, di ou trisubstitués de l'urée, dans un rapport molaire compris entre 1:1 et 1:2.

2. Additif selon la revendication 1, dans lequel l'adduit acide-base est obtenu à partir d'un acide organique dicarboxylique ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 2 à 10, et de l'urée ou de dérivés mono, di- ou tri-substitués de l'urée, dans un rapport molaire de préférence égal à 1:2.

3. Additif selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, dans lequel l'additif de dévulcanisation est un solide, de préférence sous forme de poudre.

4. Additif selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, dans lequel l'acide dicarboxylique organique est choisi parmi l'acide oxalique, l'acide tartrique, l'acide malique, et est de préférence l'acide oxalique, et dans lequel la base est l'urée.

5. Additif selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes,

dans lequel l'adduit acide-base est un adduit acide oxalique-urée dans un rapport molaire de 1:2.

6. Additif selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, dans lequel le peroxyde est choisi parmi un peroxyde organique ou inorganique, de préférence un peroxyde organique choisi parmi le peroxyde de dicumyle, le 1,3-1,4-bis (tert-butylperoxyisopropyl) benzène, le 2,5-diméthyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane, le peroxyde de tert-butylcumyl, le 2,5-diméthyl-2,5-di(tertbutylperoxy)hex-3-ine, le n-butyl-4,4-di(tert-butylperoxy) valériate, le 1,1-di(tert-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane, le peroxyde de di(2,4-dichloro-benzoyle), et leurs mélanges, éventuellement avec une protection contre la brûlure, et est plus préférentiellement choisi parmi le peroxyde de dicumyle et le 1,1-di(tert-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane, et est encore plus préférentiellement le peroxyde de dicumyle.

7. Additif selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, dans lequel le peroxyde est mélangé et absorbé sur une charge inorganique inerte, telle que les silices, les carbonates de calcium, les kaolins, les silicates d'aluminium et les argiles, de préférence absorbé sur la silice, le carbonate de calcium, les silicates d'aluminium, le kaolin ou des mélanges relatifs, plus préférentiellement sur la silice, le carbonate de calcium ou des mélanges relatifs.

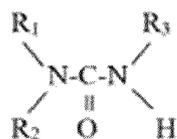
- 8.** Additif selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, dans lequel le peroxyde est du peroxyde de dicumyle absorbé sur du carbonate de calcium et de la silice.
- 9.** Additif selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, dans lequel l'agent de compatibilité est un trans-polyocténamère (TOR).
- 10.** Additif selon la revendication 9, dans lequel le trans-polyocténamère (TOR) est une poudre ou un granulé pur.
- 11.** Utilisation d'un additif selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes 1 à 8, pour la dévulcanisation de caoutchoucs vulcanisés au soufre, dans laquelle, lorsque l'additif de dévulcanisation est constitué d'un adduit et d'un peroxyde, ledit additif est ajouté en une quantité allant de 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids de l'élastomère à dévulcaniser, l'adduit étant ajouté en une quantité allant de 0,4 à 4,5 % en poids et le peroxyde étant ajouté en une quantité allant de 0,1 à 3 % en poids par rapport au poids de l'élastomère à dévulcaniser.
- 12.** Utilisation d'un additif selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes 9 à 10, pour la dévulcanisation de caoutchoucs vulcanisés au soufre, dans laquelle, lorsque l'additif de dévulcanisation est constitué d'un adduit, d'un peroxyde et d'un agent de compatibilité, ledit additif est ajouté en une quantité allant

de 1 à 20 % en poids par rapport au poids de l'élastomère à dévulcaniser, l'adduit étant ajouté en une quantité allant de 0,5 à 4,5 % en poids, le peroxyde étant ajouté en une quantité allant de 0,1 à 3 % en poids et l'agent de compatibilité étant ajouté en une quantité allant de 0,4 à 19,4 % en poids par rapport au poids de l'élastomère à dévulcaniser.

13. Procédé de dévulcanisation de caoutchoucs vulcanisés au soufre, par lots, comprenant les étapes suivantes :

i) mélanger l'additif de dévulcanisation composé de

- un adduit acide-base obtenu à partir d'un acide organique dicarboxylique ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 2 à 18 et de l'urée ou de dérivé mono-, di- ou tri-substitué de l'urée ayant la formule suivante



dans lequel R_1 , R_2 et R_3 , identiques ou différents l'un de l'autre, peuvent être de l'hydrogène, des chaînes alkyles linéaires ayant de 2 à 18 atomes de carbone, et

un peroxyde, ledit peroxyde étant éventuellement mélangé et absorbé sur une charge inorganique inerte, telle que des silices, des carbonates de calcium, des kaolins, des silicates d'aluminium et des argiles, de préférence absorbé sur de la silice, du carbonate de

calcium, des silicates d'aluminium, du kaolin ou des mélanges relatifs, plus préférentiellement sur de la silice, du carbonate de calcium ou des mélanges relatifs ;

avec l'élastomère vulcanisé à dévulcaniser ;

l'adduit acide-base étant obtenu à partir de l'acide organique dicarboxylique et de l'urée ou des dérivés de l'urée mono-, di- ou tri-substitués, dans un rapport molaire allant de 1:1 à 1:2 ;

avec l'ajout éventuel d'un agent de compatibilité choisi parmi le copolymère éthylène-acétate de vinyle, le diméthylacrylate de zinc, le NR-g-PDMMMP (copolymère greffé de caoutchouc naturel (NR) et de poly(diméthyl(méthacryloyloxyméthyl)phosphonate (PDMMMP)), le caoutchouc copolymère butadiène-isoprène liquide, le GMA & MAH (polymères polyoléfiniques greffés), le caoutchouc naturel époxydé, le trans-polyocténamère (TOR) et les mélanges de ceux-ci ;

lorsque l'additif de dévulcanisation est constitué d'un adduit et d'un peroxyde, ledit additif étant ajouté en une quantité allant de 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids de l'élastomère à dévulcaniser, l'adduit étant ajouté en une quantité allant de 0,4 à 4,5 % en poids et le peroxyde étant ajouté en une quantité allant de 0,1 à 3 % en poids par rapport au poids de l'élastomère à dévulcaniser ;

lorsque l'additif de dévulcanisation est constitué d'un adduit, d'un

peroxyde et d'un agent de compatibilité, ledit additif étant ajouté en une quantité allant de 1 à 20 % en poids par rapport au poids de l'élastomère à dévulcaniser, l'adduit étant ajouté en une quantité allant de 0,5 à 4,5 % en poids, le peroxyde étant ajouté en une quantité allant de 0,1 à 3 % en poids et l'agent de compatibilité étant ajouté en une quantité allant de 0,4 à 19,4 % en poids par rapport au poids de l'élastomère à dévulcaniser ;

ii) chauffer facultativement le mélange ainsi obtenu, de préférence à une température allant de 20 à 80°C ;

iii) comprimer et étirer mécaniquement, notamment dans un mélangeur ouvert ou fermé ;

iv) répéter l'étape iv) de compression et d'étirement mécanique pendant un nombre de fois allant de 0 à 40.

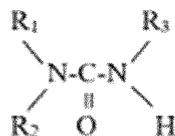
14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel les étapes iv) et v) sont effectuées en contrôlant la température qui varie de 20 à 110°C.

15. Procédé de dévulcanisation de caoutchoucs vulcanisés au soufre, m en continu, comprenant les étapes suivantes :

i) mélanger l'additif de dévulcanisation composé de

- un adduit acide-base obtenu à partir d'un acide organique dicarboxylique ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 2 à 18 et de l'urée ou de dérivés mono-, di- ou tri-substitués de l'urée

ayant la formule suivante



dans lequel R_1 , R_2 et R_3 , identiques ou différents l'un de l'autre, peuvent être de l'hydrogène, des chaînes alkyles linéaires ayant de 2 à 18 atomes de carbone, et

un peroxyde, ledit peroxyde étant éventuellement mélangé et absorbé sur une charge inorganique inerte, telle que des silices, des carbonates de calcium, des kaolins, des silicates d'aluminium et des argiles, de préférence absorbé sur de la silice, du carbonate de calcium, des silicates d'aluminium, du kaolin ou des mélanges relatifs, plus préférentiellement sur de la silice, du carbonate de calcium ou des mélanges relatifs ;

avec l'élastomère vulcanisé à dévulcaniser ;

l'adduit acide-base étant obtenu à partir de l'acide organique dicarboxylique et de l'urée ou des dérivés de l'urée mono-, di- ou tri-substitués, dans un rapport molaire allant de 1:1 à 1:2 ;

avec l'ajout éventuel d'un agent de compatibilité choisi parmi le copolymère éthylène-acétate de vinyle, le diméthylacrylate de zinc, le NR-g-PDMMMP (copolymère greffé de caoutchouc naturel (NR) et de poly(diméthyl(méthacryloyloxyméthyl)phosphonate (PDMMMP)), le caoutchouc copolymère butadiène-isoprène liquide, le GMA &

MAH (polymères polyoléfiniques greffés), le caoutchouc naturel époxydé, le trans-polyocténamère (TOR) et les mélanges de ceux-ci ;

lorsque l'additif de dévulcanisation est constitué d'un adduit et d'un peroxyde, ledit additif étant ajouté en une quantité allant de 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids de l'élastomère à dévulcaniser, l'adduit étant ajouté en une quantité allant de 0,4 à 4,5 % en poids et le peroxyde étant ajouté en une quantité allant de 0,1 à 3 % en poids par rapport au poids de l'élastomère à dévulcaniser ;

lorsque l'additif de dévulcanisation est constitué d'un adduit, d'un peroxyde et d'un agent de compatibilité, ledit additif étant ajouté en une quantité allant de 1 à 20 % en poids par rapport au poids de l'élastomère à dévulcaniser, l'adduit étant ajouté en une quantité allant de 0,5 à 4,5 % en poids, le peroxyde étant ajouté en une quantité allant de 0,1 à 3 % en poids et l'agent de compatibilité étant ajouté en une quantité allant de 0,4 à 19,4 % en poids par rapport au poids de l'élastomère à dévulcaniser ;

ii) chauffer facultativement le mélange ainsi obtenu, de préférence à une température allant de 20 à 80°C ;

iii) extruder un produit dévulcanisé.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, qui prévoit l'utilisation aux étapes i) et ii) d'un additif de dévulcanisation

selon l'une ou plusieurs des revendications 2 à 12.

17. Produit dévulcanisé obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, pouvant être utilisé comme matière première dans des mélanges avec des élastomères vierges pour obtenir des caoutchoucs vulcanisés au soufre, dans un pourcentage allant de 5 % à 100 %, de préférence de 20 % à 60 %, en poids, par rapport au poids du mélange.