

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102012902028965A1

Publication Date

20130906

Applicant

DOTT. VIOLA & PARTNERS CHEMICAL RESEARCH S.R.L.

Title

PROCEDIMENTO PER LA DEVULCANIZZAZIONE DI FLUOROELASTOMERI
VULCANIZZATI, FLUOROELASTOMERI COSI' OTTENUTI E LORO IMPIEGO

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un procedimento per la devulcanizzazione di fluoroelastomeri vulcanizzati, in particolare di scarti di lavorazione di fluoroelastomeri vulcanizzati, a dare materiali polimerici fluorurati non vulcanizzati utilizzabili nuovamente, in toto o in parte, per la preparazione di mescole adatte alla preparazione di prodotti finiti con caratteristiche tecnologiche allineate alle specifiche richieste per le differenti applicazioni.

Per la definizione di “elastomeri fluorurati”, vedi ad esempio Albert L. Moore in *Fluoroelastomers Handbook - The Definitive User's Guide and Databook*, 2006 Publisher William Andrew Publishing/Plastics Design Library, ISBN: 978-0-8155-1517-3.

Con il termine “fluoroelastomeri vulcanizzati” si intendono i fluoroelastomeri che presentano legami trasversali tra le catene polimeriche di polimeri elastomerici fluorurati; i suddetti legami trasversali, ottenuti facendo reagire il fluoroelastomero non vulcanizzato con opportuni agenti vulcanizzanti eventualmente in presenza di sostanze che accelerano la reazione di vulcanizzazione, garantiscono il mantenimento delle proprietà tecnologiche nel tempo quali ad esempio la stabilità dimensionale in manufatti anche sottoposti a forze di compressione ad elevata temperatura. La natura chimica di detti legami trasversali è caratterizzata dal presentare una notevole stabilità chimica, stabilità che permette l'impiego dei fluoroelastomeri anche in condizioni gravose; risulta pertanto, allo stato dell'arte, una impossibilità pratica di recuperare i fluoroelastomeri vulcanizzati mediante una rottura mirata di detti legami trasversali, anche considerando che condizioni estreme possono determinare estese

degradazioni del materiale con conseguente totale perdita di ogni caratteristica elastomerica.

La presente invenzione consiste in un procedimento per la eliminazione dei suddetti legami trasversali che uniscono le catene molecolari di elastomeri fluorurati, detti legami trasversali essendo ottenuti mediante un complesso di reazioni che prevedono la deidrofluorurazione della catena polimerica in posizioni caratterizzate da una particolare disposizione dei comonomeri, seguita da una reazione di vulcanizzazione generalmente ottenuta, per quanto compete alla presente invenzione, mediante l'impiego o di ammine o di polifenoli in presenza di sali basici.

Gli elastomeri fluorurati derivano principalmente dalla copolimerizzazione mediante polimerizzazione radicalica in emulsione di un numero ristretto di monomeri fluorurati, in particolare il fluoruro di vinilidene ($\text{CF}_2=\text{CH}_2$, indicato con VDF), l'esafluoropropene (C_3F_6 , $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_3)$ indicato con HFP), il tetrafluoroetilene ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$, indicato con TFE) ed i perfluorovinil etere ($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}_f$ ove $\text{R}_f = \text{CF}_3-$, CF_3-CF_2- , oltre agli omologhi superiori, tutti indicati con la sigla generica PMVE).

I co- e ter-polimeri (oltre un eventuale quarto co-monomero funzionale) ottenuti a partire da questi monomeri possono essere suddivisi in tre categorie.

La prima categoria di polimeri (Tipo 1) è costituita dai copolimeri VDF-HFP contenenti il $66\pm 2\%$ in peso di fluoro, i quali possono essere vulcanizzati o con sistemi a base di ammine, di cui a titolo di esempio si ricorda la esametilen diammina carbammato e la bis-cinnamilidene esametilen diammina, oppure, più generalmente, con uno o più composti aventi almeno due gruppi idrossilici, particolarmente i bisfenoli, di cui si ricorda a titolo di esempio il 2,2-bis(4-

idrossifenil)esafluoropropano, previa deidrofluorurazione della macromolecola ottenuta mediante l'impiego di sali ammonio o fosfonio quaternari, di cui si ricorda, a titolo di esempio, il benziltrifenilfosfonio cloruro, in presenza di sali basici. Poiché questo tipo di copolimeri, in particolare quando vulcanizzati a bisfenolo, presentano una ottima combinazione delle proprietà di resistenza termica e meccaniche long term tra cui la più importante è il compression set, ossia la deformazione irreversibile percentuale come definita da ASTM D395-89, essi risultano particolarmente adatti per la costruzione di O-ring e, più in generale, di tenute resistenti all'azione di fluidi aggressivi, di solventi, di oli e benzine additivate.

La seconda categoria di co-polimeri (Tipo 2) è costituita dai terpolimeri VDF-HFP-TFE con contenuto in fluoro variabile tra il 68 ed il 71% in funzione della richiesta di una maggiore o minore resistenza a solventi e a benzine contenenti prodotti ossigenati, terpolimeri che possono essere anch'essi vulcanizzati con bisfenolo, seppure con differenti quantità di bisfenolo e sali quaternari di ammonio o di fosfonio differenti da quelli di Tipo 1, causa la minore quantità di siti sulla catena polimerica suscettibili ad essere deidrofluorurati. Come detto, questi vulcanizzati, seppure adatti, a titolo di esempio, per costruire manufatti che vanno in contatto con combustibili ricchi di composti ossigenati, a causa del maggior contenuto di fluoro presentano temperature di transizione vetrosa più alte, peggiore resistenza termica, e, in genere, peggiori valori dei compression set rispetto al Tipo 1. I polimeri di Tipo 2 possono essere vulcanizzati anche con perossidi; in questo caso i polimeri contengono un quarto co-monomero funzionale, generalmente bromurato, in quantità comprese tra l'1 ed il 3% in peso. I relativi vulcanizzati presentano una migliore resistenza chimica rispetto al Tipo

1, ma una peggiore resistenza alle alte temperature e peggiori valori del compression set rispetto ai vulcanizzati a bisfenolo; nel caso della vulcanizzazione mediante perossidi può essere evitata la fase di post-curing, necessaria nel caso della vulcanizzazione mediante polifenoli.

La terza categoria di co-polimeri (Tipo 3) è costituita dai terpolimeri VDF-TFE-PMVE con un contenuto in fluoro pari al $64\% \pm 1\%$, i quali sono usualmente vulcanizzati con perossidi. Questa famiglia di terpolimeri presenta ottime proprietà a bassa temperatura, ma inferiore resistenza alle alte temperature e peggiori valori di compression set rispetto al Tipo 1; anche in questo caso, il tipo di vulcanizzazione permette di evitare la fase di post-curing.

Dal punto di vista tecnologico i fluoro elastomeri appartenenti ai tipi suddetti sono principalmente caratterizzati dal valore della cosiddetta “viscosità Mooney”, espressa in unità Mooney, che a seconda del valore individua famiglie di polimeri che, a parità di composizione chimica, vengono utilizzati preferenzialmente in differenti tipi di applicazioni; a titolo di esempio per mescole adatte ad essere estruse si utilizzeranno fluoro elastomeri aventi viscosità Mooney compresa nell’intervallo tra 10 e 30, mentre per la produzione di manufatti a cui siano richieste particolari proprietà meccaniche si preferiscono fluoro elastomeri con viscosità Mooney maggiore di 50; i gradi intermedi (30-50) trovano largo impiego per la produzione di manufatti con proprietà non specializzate in quanto rappresentano un buon compromesso tra proprietà di scorrimento e di caratteristiche meccaniche. La viscosità Mooney, normalmente utilizzata e conosciuta con questo nome nel mondo della gomma, in realtà non è una viscosità, ma il valore numerico di un momento di forza torcente misurato come riportato in ASTM D1646.

In termini generali, quindi, gli elastomeri fluorurati appartenenti ai tipi sopracitati, per garantire l'ottenimento delle caratteristiche fisiche richieste dalle applicazioni ed il loro mantenimento nel tempo, devono essere vulcanizzati mediante gli opportuni reagenti adatti a determinare la formazione di un reticolo elastico stabile; questi sistemi vulcanizzanti possono essere di due tipi e sono noti ai tecnici del ramo come a) sistema di vulcanizzazione ionico e b) sistema di vulcanizzazione a perossido.

Il procedimento della presente invenzione si applica agli elastomeri fluorurati vulcanizzati con sistemi di vulcanizzazione ionici che utilizzano agenti di reticolazione scelti fra composti organici contenenti due gruppi idrossilici e/o uno o due gruppi amminici in presenza o meno di opportuni agenti acceleranti o coadiuvanti la reazione di vulcanizzazione.

In questo caso l'elastomero fluorurato viene sottoposto ad un ciclo di lavorazione durante il quale viene aggiunta una quantità compresa tra 1 e 4.5 phr (parti per cento parti di gomma) di una miscela costituita da un accelerante e da un agente di reticolazione, l'accelerante essendo costituito da un composto organico recante una carica positiva (onio) mentre l'agente di reticolazione è costituito da una molecola recante due gruppi ossidrilici. Nel caso di un agente vulcanizzante costituito da una sostanza recante gruppi amminici non viene utilizzato l'agente accelerante costituito, come sarà detto nel seguito, da sali di fosfonio o di ammonio quaternari. Segue l'aggiunta di cariche inorganiche, nero di carbonio, ossidi ed idrossidi di metalli appartenenti al I e II Gruppo della Tabella Periodica degli elementi; questa fase è generalmente effettuata in un mescolatore chiuso.

Preferenzialmente il composto "onio" usato come accelerante appartiene alla classe dei sali quaternari di fosfonio contenenti almeno un atomo di fosforo legato

attraverso quattro legami covalenti a quattro radicali organici questi ultimi contenenti da 1 a 30 atomi di carbonio preferibilmente da 2 a 8, l'anione essendo costituito da un alogenuro. I radicali organici possono essere lineari, ramificati e ciclici eventualmente contenenti insaturazioni aromatiche. Tra i preferiti il trifenilbenzilfosfonio cloruro ed il tetrabuttilfosfonio cloruro.

Gli acceleranti sono descritti ad esempio nel brevetto US-A-4,259,463 (aminofosfonio), e US- 3,712,877 (sali quaternari di fosfonio).

Nella forma di attuazione preferita l'agente reticolante è costituito da composti aventi la formula generale HO-fenil-R-fenil-OH dove il gruppo fenilico può essere variamente sostituito e R può contenere tra 1 e 9 atomi di carbonio e dove gli atomi di idrogeno possono essere in parte o in toto sostituiti da atomi di fluoro; tra gli agenti reticolanti preferiti vengono utilizzati il bisfenolo A ed il bisfenolo AF.

In alternativa ad un composto aventi due ossidrili possono essere utilizzati differenti tipi di ammine, diammine alifatiche e cicloalifatiche quali ad esempio la butilamina, la dibutilamina, la piperidina; normalmente utilizzate sono la esametildiammina carbammato, e la N,N'-dicinnamilidene-1,6,- esan-diammina.

È necessario evidenziare le differenti caratteristiche e quindi la differente reattività del legame trasversale che lega due catene macromolecolari in funzione del differente sistema di vulcanizzazione adottato; nel caso si utilizzi un sistema di vulcanizzazione ionico, a titolo di esempio a bisfenolo, il nodo del reticolo elastico è costituito da una unità del tipo $C_p-O-Ar-O-C_p$, mentre utilizzando un sistema di vulcanizzazione a perossido il nodo del reticolo elastico è costituito da una unità del tipo $C_p-C-X-C-C_p$, dove con C_p si indicano atomi di carbonio facenti

parte di due differenti catene polimeriche, Ar un generico gruppo aromatico, eventualmente costituito da più gruppi aromatici tra loro legati, ad esempio mediante gruppi metilenici eventualmente sostituiti, ed X un nucleo generico polifunzionale, eventualmente recante eteroatomi, legato ad atomi di carbonio capaci, a loro volta, di legarsi ad atomi di carbonio facenti parte di due differenti catene molecolare.

Risulta pertanto che nei polimeri fluorurati vulcanizzati a perossido non sono presenti legami di tipo C-O-Ar, ma solamente legami -C-C-, oltre alla assenza di residui basici.

Esaminando più nel dettaglio il sistema di vulcanizzazione mediante sistemi ionici, risulta che i bisfenoli rappresentano, al momento, gli agenti di vulcanizzazione dei fluoroelastomeri più utilizzati; il loro utilizzo fu sviluppato alla fine degli anni '60 e, progressivamente, ha sostituito l'impiego di sistemi a base di ammine per una serie di vantaggi relativi sia alla fase di preparazione delle mescole che di proprietà del vulcanizzato finale, con particolare riferimento alla stabilità chimica del reticolo elastico; come detto, tra i polifenoli il più utilizzato risulta essere il bisfenolo AF [2,2-bis(4-idrossifenil) esafluoropropano], mentre altri, come gli idrochinoni sostituiti e i bis fenoli 4,4-disostituiti, hanno un impiego limitato a particolari applicazioni.

Il meccanismo di vulcanizzazione, mediante il quale si vengono a formare legami trasversali, si sviluppa lungo tre stadi successivi: a) un primo stadio in cui avviene la eliminazione di HF con formazione di un doppio legame, b) una riorganizzazione del doppio legame e c) una somma nucleofila da parte dell'anione bisfenolato sul doppio legame. Gli agenti di vulcanizzazione, tra cui

principalmente il bisfenolo AF, richiedono degli acceleranti affinché la reazione di somma nucleofila avvenga con ragionevole rapidità.

In maggiore dettaglio le ripetute reazioni di deidrofluorurazione, avvengono su una unità di tipo HFP/VDF/HFP, a cui segue la formazione, mediante un meccanismo di isomerizzazione, di un sistema dienico suscettibile di attacco nucleofilo da parte dell'anione bisfenolato. Le specie attive, alla base di questo complesso meccanismo, sono le basi forti $R_4P^+-OArOH$ o $R_4N^+-OArOH$ risultanti dalla reazione dei sali di ammonio o di fosfonio quaternari con gli anioni fenossidici.

Il meccanismo di formazione di legami trasversali è riportato da Schmiegel [(1978) *Kaut Gum Kunst* 31:137, (1979) e *Angew Makromol Chem* 76/77:39], Logothetis [(1989) *Progress in Polymer Science* 14:251] e più recentemente da A. Taguet, B. Ameduri e B. Boutevin in *Crosslinking of Vinylidene Fluoride-Containing Fluoropolymers* [*Adv Polym Sci* (2005) 184: 127–211].

Tutti gli elastomeri fluorurati di cui sopra (individuati dalla norma ASTM D1418 con la sigla FKM e FFKM, FPM secondo ISO 1629) appartengono alla classe dei cosiddetti “thermosetting materials” e, quindi, il vulcanizzato non è riprocessabile a causa della esistenza di legami chimici irreversibili che garantiscono le buone caratteristiche di stabilità del reticolo elastico.

Come detto, le tipiche tecnologie di trasformazione dei fluoroelastomeri sono la formatura per compressione, la formatura per iniezione, la calandratura e la formatura per estrusione. Nei primi tre casi si generano elevati volumi di sfridi di lavorazione che generalmente rappresentano più del 30% in peso del materiale originario; per pezzi di dimensioni ridotte si può arrivare anche oltre il 40% in peso; esiste quindi un serio problema connesso alla bassa resa di trasformazione

che, considerando l'elevato valore della gomma fluorurata e della mescola accelerata, incide negativamente sul prezzo del prodotto finito.

È quindi particolarmente sentita dagli operatori del settore l'esigenza di trovare una tecnologia che permetta di riutilizzare il materiale vulcanizzato fatalmente prodotto insieme al prodotto finito o, in seconda istanza, la possibilità di riutilizzare il materiale che costituisce il manufatto alla fine del suo ciclo di vita, considerando l'elevato valore del fluoroelastomero e la sua complessa preparazione. Nel caso si vogliano recuperare i residui di lavorazione risultanti dalla trasformazione delle mescole accelerate di fluoroelastomero in prodotti finiti e, quindi anche essi vulcanizzati avendo subito tutte le fasi di trasformazione, la tecnica anteriore insegna solamente una semplice macinazione criogenica secondo la quale detti residui vengono macinati a temperature inferiori alla temperatura di transizione vetrosa dei fluoro elastomeri, utilizzando azoto liquido per raffreddare il materiale elastomerico al di sotto della sua temperatura di transizione vetrosa. In maniera del tutto analoga possono essere trattati i prodotti finiti realizzati in fluoroelastomero alla fine del proprio ciclo di utilizzo. In questo modo si ottiene del materiale finemente macinato noto col nome di "polverino" che viene aggiunto alla gomma vergine in fase di preparazione della mescola in quantità generalmente inferiore al 30% in peso, in funzione delle caratteristiche finali richieste al prodotto vulcanizzato. È comunque noto che la presenza di tale polverino, che va a sostituire una parte della gomma vergine, peggiora le caratteristiche meccaniche del vulcanizzato se paragonate a quelle di una mescola formulata con la sola gomma vergine; le ragioni di questo sono da ricercarsi nel fatto che il polverino si comporta come una carica (filler) inerte, non legato cioè alla matrice gommosa.

La tecnica anteriore non fornisce documenti o insegnamenti sulla cui base sia possibile devulcanizzare rapidamente e con elevate velocità di trasformazione elastomeri fluorurati vulcanizzati ottenendo materiali polimerici fluorurati devulcanizzati utilizzabili nuovamente in toto o in parte per la preparazione di mescole adatte alla fabbricazione di prodotti finiti con caratteristiche tecnologiche allineate alle specifiche richieste per le differenti applicazioni.

Oggetto della presente invenzione è l'aver individuato un metodo di devulcanizzazione dei fluoro elastomeri vulcanizzati che consente di orientare la scissione del reticolo elastico nei punti di vulcanizzazione sfruttando la loro inferiore resistenza chimica, nel contempo minimizzando in toto o in parte le reazioni di scissione della catena polimerica.

Varie tecnologie sono state impiegate per cercare di ottenere, a partire da gomme vulcanizzate come ad esempio i copolimeri stirene butadiene (SBR), i copolimeri etilene-propilene-diene (EPDM), i copolimeri etilene-propilene (EPR), i copolimeri acrilonitrile-butadiene (NBR) e le gomme siliconiche vulcanizzate, materiali elastomerici reimpiegabili in miscela con polimeri vergini. Ad esempio l'impiego di generatori di ultrasuoni posizionati sulla testa di un estrusore attraverso cui viene forzata a passare un elastomero vulcanizzato viene descritto da Isayev in US 5,284,625 e US 5,258,413 come un sistema capace di devulcanizzare il materiale così trattato che, addizionato in quantità minoritaria non eccedente il 20-30% in peso rispetto al suo equivalente vergine, può essere utilizzato per la preparazione di articoli tecnici di buona qualità. La funzione degli ultrasuoni è quella di sottoporre il reticolo elastico del materiale elastomerico vulcanizzato ad una sollecitazione equivalente ad una trazione meccanica capace di determinarne la rottura in punti statistici. Il risultato è una degradazione non

orientata sui legami trasversali generati dalla vulcanizzazione; quindi questo trattamento modifica in maniera sostanziale la struttura del polimero originario a favore di una struttura che risulta essere più vicina a quella di un micro gel piuttosto che a quella di un polimero sostanzialmente lineare come il materiale di partenza.

La presente invenzione si propone di risolvere gli inconvenienti sopra descritti mediante un processo di devulcanizzazione di elastomeri fluorurati vulcanizzati mirata sui siti di vulcanizzazione, processo la cui attuazione permette di preparare polimeri fluorurati rigenerati di sufficientemente elevato peso molecolare riutilizzabili per la preparazione di mescole adatte, dopo vulcanizzazione, alla preparazione di articoli in gomma fluorurata con ottime proprietà meccaniche.

In generale gli elastomeri fluorurati vulcanizzati sono costituiti da catene polimeriche sature, termicamente molto stabili, unite da legami trasversali che, in particolari condizioni, possono subire reazioni molto selettive; in altre parole per questi tipi di elastomeri esistono le condizioni per una rottura mirata dei legami trasversali con conseguente rigenerazione delle caratteristiche del polimero originario.

Come precedentemente descritto, nel caso di sistemi vulcanizzati a base di bisfenoli o ammine variamente strutturate, il meccanismo di vulcanizzazione prevede la deidrofluorurazione di particolari posizioni nella catena polimerica seguita da una reazione nucleofila a carico dell'anione fenolato (reazione di Michael) o da parte dell'ammina.

Questo complesso meccanismo di deidrofluorurazione e successiva reazione di Michael è effettuato a caldo; tipicamente la reazione di vulcanizzazione è effettuata per circa 10' alla temperatura di 180°C garantendo una pressione di

almeno 110 kPa, a cui segue una successiva fase di post vulcanizzazione in stufa alla temperatura di 230°C per almeno 24 ore.

La quantità dei reagenti, con particolare riferimento agli ossidi ed agli idrossidi dei metalli del I o II gruppo, preferibilmente Ca e Mg, nonché la quantità di sale di ammonio quaternario e di bisfenolo è generalmente elevata come viene riportato nella tabella 1 che riporta, a titolo di esempio non limitativo, una formulazione adatta per la costruzione di elementi di tenuta elastica in FKM vulcanizzata. In realtà, stante l'elevato numero di differenti applicazioni in cui sono impiegati i fluoroelastomeri vulcanizzati con sistemi ionici e, quindi l'ampio spettro di caratteristiche meccaniche e di resistenza sia chimica che ai solventi richieste, esiste una vasta gamma di differenti formulazioni con cui questi elastomeri possono essere utilizzati, fatto salvo che questo non modifica la natura dei legami trasversali, ma solamente il loro numero, numero che determina e definisce la cosiddetta densità di reticolazione strettamente correlata alle caratteristiche meccaniche (sia a breve che a lungo termine) dell'elastomero vulcanizzato.

È altresì noto che gli elastomeri fluorurati vulcanizzati con sistemi ionici presentano una limitata stabilità all'ambiente chimico (la stabilità minore è presentata dai vulcanizzati ad ammine), con particolare riferimento a sistemi acquosi in cui siano disciolte basi forti. In condizioni di temperature sufficientemente elevate e tempi di esposizione sufficientemente lunghi, i fluoroelastomeri vulcanizzati con sistemi ionici subiscono un processo di "invecchiamento" e progressiva perdita di proprietà. La chimica alla base di questo processo di invecchiamento, riportata ad esempio da Susanta Mitraa ed altri in "Chemical degradation of fluoroelastomer in an alkaline environment",

Polymer Degradation and Stability 83 (2004) 195–206, consiste nell'occorrenza contemporanea di due reazioni l'una di idrolisi del legame trasversale che unisce due catene polimeriche, l'altra di deidrofluorurazione della catena polimerica a cui, per ulteriore attacco nucleofilo, segue una reazione di scissione della catena polimerica. Ne consegue la contemporaneità delle reazioni di devulcanizzazione e di scissione della catena polimerica che, in condizioni di non controllo della operazione di devulcanizzazione, porta alla diminuzione del peso molecolare medio numerale e ad allargamenti della distribuzione dei pesi molecolari nella zona dei bassi pesi molecolari.

Oggetto della presente invenzione è l'aver trovato delle condizioni per le quali si massimizza la reazione di scissione dei legami trasversali (siti di crosslink) dei fluoroelastomeri vulcanizzati riducendo od eliminando le reazioni secondarie che portano alla scissione della catena molecolare costituente il polimero.

In accordo con ciò, oggetto della presente invenzione è un procedimento per la devulcanizzazione di elastomeri fluorurati vulcanizzati aventi un contenuto di fluoro da 62% a 74% peso e vulcanizzati con sistemi ionici, preferibilmente scelti tra il bisfenolo A ed il bisfenolo AF, ossia il 2,2-bis(4-idrossifenil)esafluoropropano, detto procedimento essendo caratterizzato dal fatto di comprendere uno stadio di riscaldamento dei suddetti elastomeri fluorurati vulcanizzati in presenza di una composizione idrolitica che consiste di uno o più composti scelti tra acqua, alcoli idrosolubili e glicoli idrosolubili e relative miscele ad una temperatura da 350°C a 430°C, preferibilmente da 370°C a 410°C. I sistemi di vulcanizzazione di tipo ionico sono stati precedentemente descritti; trattasi di sistemi di vulcanizzazione che utilizzano agenti di reticolazione scelti

tra composti organici contenenti due idrossili e/o uno o due gruppi amminici in presenza o meno di acceleranti o coadiuvanti la reazione di vulcanizzazione.

In altri termini, sono esclusi dal procedimento della presente invenzione i fluoroelastomeri vulcanizzati con perossido.

Un tipico esempio di alcol idrosolubile è l'etanolo, mentre un tipico esempio di glicole idrosolubile è il glicole etilenico. Nella forma di attuazione preferita la composizione idrolitica è costituita da acqua e da miscele di acqua ed etanolo. La quantità di sostanza idrolitica necessaria alla degradazione controllata dipende dal sistema adottato per il trattamento termochimico dell'elastomero vulcanizzato ed è strettamente correlata al tempo di riscaldamento a cui l'elastomero è sottoposto. In altre parole poiché la reazione di scissione dei legami trasversali dei vulcanizzati è in concorrenza con la reazione di deidrofluorurazione la quale, a sua volta, precede la reazione di scissione molecolare, risulta importante individuare mediante prove preliminari il giusto rapporto tra tempi e temperature di trattamento, nonché il rapporto ottimale tra vulcanizzato e composizione idrolitica.

Nel caso si operi la devulcanizzazione utilizzando una autoclave nella quale vengono caricati il fluoroelastomero vulcanizzato e la composizione idrolitica, particolarmente acqua, è sufficiente utilizzare acqua in quantità da 0.2 a 100 grammi per chilogrammo di elastomero vulcanizzato, preferibilmente da 0.5 a 50 grammi per chilogrammo di elastomero vulcanizzato.

Per quanto riguarda il tempo necessario per effettuare il processo di devulcanizzazione in accordo con la presente invenzione, esso è usualmente compreso da 1 a 40 minuti, preferibilmente da 5 a 40 minuti, in funzione anche della tecnologia utilizzata per effettuare il suddetto processo (vedi più avanti nella

parte sperimentale). Ad esempio, utilizzando un estrusore bivate a 395-410°C, è sufficiente un tempo di permanenza di 4 minuti, utilizzando un forno a nastro forato si ottengono buoni risultati a 380-400°C con un tempo di permanenza di 20-40 minuti. Questi tempi si riferiscono a gomme tagliate in modo grossolano, ad esempio con un diametro medio compreso tra 1 e 15 mm, preferibilmente tra 3 e 10 mm. Granulometrie superiori a questi valori possono causare un rallentamento sensibile della velocità di devulcanizzazione, mentre granulometrie inferiori possono essere ottenute solamente mediante processi molto onerosi.

E' da rilevare che, ove la composizione idrolitica sia costituita da due o più composti chimici e nel caso si usino estrusori o forni a nastro, i composti chimici di cui sopra possono essere alimentati separatamente oppure in forma miscelata.

La parte sperimentale evidenzierà il ruolo fondamentale della composizione idrolitica nel ridurre la depolimerizzazione del vulcanizzato mediante rottura selettiva dei legami trasversali, consentendo in tal modo di ottenere devulcanizzati successivamente riutilizzabili.

La resa in materiale devulcanizzato è molto elevata rispetto al materiale vulcanizzato (vedi parte sperimentale), potendo arrivare a valori di conversione pressoché quantitativi. Il processo della presente invenzione consente quindi di recuperare con ottime rese sia gli scarti di lavorazione di gomma fluorurata vulcanizzata (i cosiddetti sfridi) sia prodotti finiti a base di elastomeri fluorurati vulcanizzati al termine della loro vita di utilizzo.

Come detto il procedimento oggetto della presente può essere effettuato utilizzando apparecchiature di vario tipo.

Si può caricare la miscela di fluoroelastomero vulcanizzato, macinato in modo grossolano, e della composizione idrolitica (nel rapporto in peso sopra definito),

in una autoclave che viene riscaldata alla temperatura desiderata e per il tempo desiderato.

In alternativa si possono utilizzare forni a nastro in cui il riscaldamento avviene per irraggiamento con resistenze elettriche e il tempo di riscaldamento dipende dalla velocità del nastro.

Infine si possono usare estrusori monovite o bivate corotanti e controrotanti riscaldati elettricamente od altri assetti di macchina reperibili sul mercato.

In una forma di attuazione il processo della presente invenzione viene realizzato utilizzando un estrusore bivate.

Rispetto al monovite, gli estrusori bivate presentano migliori caratteristiche di rinnovo del contatto gomma parete (attraverso cui viene riscaldata la massa di gomma all'interno dell'estrusore) ed un miglior controllo della distribuzione dei tempi di stazionamento all'interno dell'estrusore.

Si evidenzia che il controllo dei tempi di stazionamento è importante per evitare che accanto a materiale molto degradato sia presente materiale ancora non devulcanizzato o parzialmente devulcanizzato. Particolarmente utile è l'utilizzo di viti autopulenti anche in questo caso per minimizzare la quantità di materiale eventualmente residente per tempi troppo lunghi.

L'utilizzo di un estrusore bivate permette un ulteriore vantaggio rispetto ad un monovite. Infatti con l'estrusore bivate si ha, rispetto al monovite, un aumento della superficie di scambio gomma/vapore della composizione idrolitica grazie al rinnovo continuo della superficie ed alla possibilità di essere utilizzati anche con riempimento parziale, oltre alla possibilità di controllare indipendentemente la quantità di prodotto alimentato e la velocità dei rotori. Differenti assetti possono

essere provati dipendentemente dal tipo di gomma da devulcanizzare e dal livello di devulcanizzazione che si vuole raggiungere.

L'estrusore bivate corotante utilizzato in regimi di rotazione compresi tra 50 e 500 r.p.m e con un rapporto lunghezza/diametro compreso tra 25 e 50 garantisce, alle temperature comprese tra 350 e 410°C, uno shear stress sufficientemente basso per non indurre modifiche della distribuzione dei pesi molecolari dovute a scissioni molecolari indotte meccanicamente. La configurazione delle viti dell'estrusore comprende gli elementi che costituiscono la zona di alimentazione, la zona di compressione e la zona di dosaggio mantenuta ad una temperatura prefissata ed ottenuta mediante riscaldamento con resistenze elettriche dove viene, quando effettuata, l'alimentazione della composizione idrolitica. Segue una zona di degasaggio ed un trasporto finale in cui il materiale subisce una parziale raffreddamento. In tutti i casi, fissata la temperatura o le temperature lungo l'asse dell'estrusore, il regime ottimale di rotazione dipende dalla geometria dell'estrusore il cui dimensionamento, in particolare la lunghezza del medesimo, la forma delle viti e l'assetto geometrico nonché la potenza applicata correlata alla quantità di materiale trattata nell'unità di tempo è nota all'arte; ad esempio si veda *Reactive Extrusion Principles and Practice*, Ed. Marino Xanthos, Polymer processing Institute at Steven Institute of Technology, 1992, (ISBN 3-446-15677 Carl Hanser Verlag, Munich, ISBN 0-19-520951-6 Oxford University Press N.Y., e relativi riferimenti bibliografici.

Il procedimento della presente invenzione consente di ottenere un materiale devulcanizzato con distribuzione dei pesi molecolari simile a quello di partenza suscettibile di essere utilizzato in mescole tecniche in quantità comprese tra il 5% ed il 100% in peso del totale della carica elastomerica, preferibilmente da 5% a

70% peso, l'eventuale complemento a 100 essendo costituito da fluoroelastomero vergine, con viscosità Mooney compresa tra 10 a 60, a seconda delle caratteristiche richieste per il prodotto finito.

Il fluoroelastomero devulcanizzato ottenibile con il processo sopra descritto presenta tuttavia due differenze rispetto al fluoroelastomero vulcanizzato di partenza.

Infatti il fluoroelastomero devulcanizzato evidenzia delle insaturazioni di tipo olefinico non riscontrabili nel vulcanizzato di partenza. L'insaturazione totale viene quantificata mediante la determinazione del numero di iodio, successivamente descritta nella parte sperimentale, che è compreso tra 3 e 50, preferibilmente da 4.2 a 13.

Inoltre il devulcanizzato ottenibile con il processo della presente invenzione presenta una frangia di bassi polimeri fluorurati aventi un peso molecolare inferiore a 20 kDalton, usualmente da 5 kDalton a 15 kDalton, valutabile in una quantità da 5 a 20% rispetto alla sua somma con il fluorurato a maggiore peso molecolare.

Costituisce quindi un ulteriore oggetto della presente invenzione una composizione elastomerica fluorurata devulcanizzata ottenibile secondo il procedimento della presente invenzione caratterizzata dal fatto di comprendere un fluoroelastomero con un contenuto in fluoro da 62% a 74% peso che consiste di una miscela di:

a) un primo polimero fluorurato avente le seguenti caratteristiche:

** peso molecolare medio ponderale (Mw) compreso tra 120 e 20 kDalton;

** un indice di polidispersività, definito come il rapporto tra il peso molecolare medio ponderale (M_w) e il peso molecolare medio numerale (M_n), $I = M_w/M_n$ compreso tra 1,8 e 3;

b) un secondo polimero fluorurato avente un peso molecolare inferiore a 20 kDalton, preferibilmente da 5 a 15 kDalton;

il % peso di (a) rispetto alla somma di (a) + (b) essendo da 95% a 80%, preferibilmente da 90% a 85%;

la suddetta composizione elastomerica fluorurata devulcanizzata essendo ulteriormente caratterizzata da un numero di iodio da 3 a 50, preferibilmente da 4.2 a 13.

Come sopra accennato, la composizione elastomerica fluorurata ottenibile con il processo della presente invenzione può essere utilizzata per la preparazione di mescole. La presenza di frange a basso peso molecolare nella quantità sopra riportata non costituisce uno svantaggio, bensì incrementa la lavorabilità delle mescole senza deteriorare le relative proprietà meccaniche; in particolare l'operazione di estrusione risulta molto favorita dalla presenza di questa frazione di bassi pesi molecolari con particolare riferimento alla velocità di estrusione e alla regolarità superficiale dell'estruso.

Va ricordato inoltre che la composizione elastomerica della presente invenzione contiene ancora residui non idrolizzabili inizialmente presenti nel vulcanizzato, particolarmente nero di carbonio e ossidi di metalli alcalino-terrosi. Ne consegue che si possono ridurre le quantità dei suddetti composti nelle formulazioni fluoroelastomeriche che utilizzano la composizione elastomerica fluorurata della presente invenzione.

Sorprendentemente è stato riscontrato (vedi parte sperimentale) che la vulcanizzazione di mescole a base di fluoroelastomero devulcanizzato, eventualmente miscelato con fluoroelastomero vergine, necessita di una minore quantità di accelerante (particolarmente trifenilbenzilfosfonio cloruro), pur in presenza delle stesse quantità di reticolante. Infatti (vedi tabella 8) si possono utilizzare quantità di reticolante sino a 0.15 phr, contro le 0.6 phr usualmente impiegate. Ciò consente un notevole vantaggio economico che va a sommarsi al vantaggio di riutilizzare i filler e gli idrossidi di metalli alcalini e alcalino-terrosi ancora presenti nel devulcanizzato.

La composizione elastomerica fluorurata devulcanizzata della presente invenzione può essere utilizzata per la preparazione di mescole e di vulcanizzati in presenza di reticolante e di accelerante.

Si rivendica altresì l'uso della composizione elastomerica fluorurata devulcanizzata ottenuta secondo la rivendicazione 1, per la preparazione di mescole accelerate e dei relativi vulcanizzati in presenza di:

- (i) un agente reticolante scelto tra i composti aventi la formula generale HO-fenil-R-fenil-OH dove il gruppo fenilico può essere variamente sostituito da gruppi alchilici e R può contenere da 1 e 9 atomi di carbonio e dove gli atomi di idrogeno possono essere in parte o in toto sostituiti da atomi di fluoro, l'agente reticolante preferito essendo scelto tra bisfenolo A e bisfenolo AF; il suddetto agente reticolante essendo utilizzato nelle quantità comprese tra 0,5 e 4 phr, preferenzialmente tra 1 e 2 phr;
- (ii) un agente accelerante, preferibilmente scelto tra i sali quaternari di fosfonio contenenti almeno un atomo di fosforo legato attraverso quattro legami covalenti a quattro radicali organici questi ultimi contenenti da 1 a 30 atomi di

carbonio preferibilmente da 2 a 8, l'anione essendo costituito da un alogenuro, i suddetti radicali organici potendo essere lineari, ramificati o ciclici eventualmente contenenti insaturazioni aromatiche, i preferiti agenti acceleranti essendo scelti tra trifenilbenzilfosfonio cloruro e tetrabuttilfosfonio cloruro,

il suddetto agente accelerante (ii) essendo utilizzato in una quantità tale che il rapporto tra agente reticolante e agente accelerante sia compreso tra 2 e 30 preferenzialmente tra 2 e 20 ancora più preferenzialmente tra 4,5 e 20.

La composizione elastomerica fluorurata devulcanizzata ottenibile secondo il procedimento della presente invenzione può essere utilizzata in miscela con gomma fluorurata vergine per la preparazione di manufatti vari.

Costituisce un ulteriore oggetto della presente invenzione l'uso della composizione elastomerica fluorurata devulcanizzata secondo la rivendicazione 1 e di gomma fluorurata vergine, il rapporto in peso tra la composizione elastomerica fluorurata devulcanizzata e la gomma fluorurata vergine essendo da 95:5 a 5:95, preferibilmente da 60:40 a 5:95 per la costruzione di lastre, guarnizioni e manufatti ottenibili per formatura mediante compressione, iniezione in forme, estrusione e calandratura.

Infine un ulteriore oggetto della presente invenzione riguarda lastre, O-ring, guarnizioni e manufatti ottenibili a partire da una miscela comprendente la composizione elastomerica devulcanizzata della presente invenzione e fluoroelastomero vergine, il rapporto in peso tra i due essendo da 95:5 a 5:95, preferibilmente da 60:40 a 5:95.

Gli esempi sperimentali descrivono la preparazione e la valutazione di mescole preparate utilizzando fluoroelastomero vergine (di confronto), composizione elastomerica fluorurata della presente invenzione e relative miscele.

I seguenti esempi sono riportati per una migliore comprensione della presente invenzione.

ESEMPI

Gli esempi 1-20 si riferiscono a prove effettuate in autoclave.

Gli esempi 21-32 si riferiscono a prove effettuate utilizzando un forno a nastro.

Gli esempi 33-38 si riferiscono a prove effettuate con estrusore bivite.

Gli esempi 39 – 46 si riferiscono alla preparazione e alla valutazione di mescole preparate con fluoroelastomero vergine, con fluoro elastomero devulcanizzato e loro miscele.

Metodi analitici.

***** *Grado di insaturazione (numero di iodio)***

La insaturazione totale viene determinata mediante titolazione in solvente polare (THF) mediante aggiunta di una quantità in eccesso della soluzione di Hanus (una soluzione di BrI) a cui segue un trattamento con ioduro di potassio per la riduzione dell'eccesso di BrI in iodio elementare. La concentrazione di iodio è quindi misurata mediante titolazione con tiosolfato di sodio. Il risultato viene riportato come quantità in milligrammi di iodio per 100 grammi di polimero (numero di iodio). I metodi standard di riferimento sono ASTM D1959-97 e DIN 53241.

***** *Frazione insolubile***

La frazione di materiale insolubile viene determinata come residuo insolubile dopo estrazione. Una aliquota di circa 50 g di materiale trattato termicamente e tagliato in piccoli pezzi viene pesato su bilancia analitica (P_1) e posta in un ditale Soxhlet di cui viene determinato il peso (P_2) quindi sottoposto ad estrazione con 250 cc di THF per 6 ore. Il ditale contenente il residuo all'estrazione veniva

quindi essiccato e pesato (P_3); tutte le pesate erano effettuate con l'approssimazione di 0,001 g. La quantità di materiale non estraibile viene indicata con la dizione “% insolubile” e quantificata sulla base della seguente relazione:

$$\% \text{ insolubile} = (P_3 - P_2) \times 100 / P_1$$

**** Distribuzione delle masse molecolari (MWD).**

La determinazione dell'andamento della distribuzione delle masse molecolari (il peso molecolare medio numerale M_n ed il peso molecolare medio ponderale M_w) insieme al loro rapporto (l'indice di polidispersività $I = M_w/M_n$) viene effettuata mediante cromatografia di eluizione su gel (GPC) nota anche come cromatografia di esclusione (SEC). L'analisi viene effettuata utilizzando una pompa Waters modello 590, THF a 30°C, ed una serie di colonne Ultrastyrigel 10^3 , 10^4 , 10^5 e 10^6 angstrom, ed un rivelatore ad indice di rifrazione RI HP 1047A. La determinazione delle masse molecolari viene effettuata secondo il metodo della Calibrazione Universale usando i seguenti valori dei parametri dell'equazione di Mark-Houwink $k = 1,82 \cdot 10^{-4}$ e $\alpha = 0,69$ ricavati da P. Maccone, M. Apostolo, *Macromolecules* 2000, 33,1656-1663.

***** Materiali impiegati**

Le prove di devulcanizzazione sono state effettuate a partire da un lotto omogeneo di sfridi di lavorazione industriale ricavati dalla lavorazione di una miscela di FKM con viscosità Mooney di 22 vulcanizzata mediante bisfenolo AF e sale di fosfonio la cui composizione è di seguito riportata:

Tabella 1

Componenti	phr	% in peso
FKM viscosità Mooney 22	100	69,7%

MgO	3	2,09
Ca(OH)₂	6	4,18
Nero di carbonio N990	30	20,90
Bisfenolo AF	1,9	1,32
Sale di fosfonio (trifenilbenzil fosfonio cloruro)	0,6	0,42
Cere	2	1,39
totale	143,5	100
Frazione del vulcanizzato non estraibile in THF		27,3%

La misura della distribuzione dei pesi molecolari della gomma FKM utilizzata forniva i seguenti valori: $M_n = 74,3\text{kD}$, $M_w = 134,3\text{ kD}$ ed un indice di polidispersività $I = M_w/M_n = 1,807$.

***** Esempi 1 – 10 al di fuori dell'invenzione (effetto dell'assenza di sostanze idrolitiche)**

Si usa un recipiente cilindrico di acciaio inossidabile con un volume totale di due litri capace di resistere fino a 200 atm, riscaldato mediante immersione in un bagno agitato di sali fusi ($\text{KNO}_3:\text{NaNO}_2:\text{NaNO}_3 = 53:40:7$, temperatura di fusione 140°C) la cui temperatura viene misurata mediante termocoppie e regolata agendo sulla alimentazione di due resistenze elettriche da 2 kW ciascuna. La termocoppia interna, utile per la misura della temperatura della massa della gomma è alloggiata in una apposita tasca solidale con il coperchio e realizzata in maniera tale che alla chiusura, risulti effettivamente all'interno della massa della gomma. Sempre solidali al coperchio del recipiente sono un ingresso ed una uscita muniti di valvole a tenuta per l'eliminazione di aria dal recipiente, eliminazione ottenuta mediante una serie di cicli vuoto-azoto. La valvola di ingresso del gas è a tre vie e può essere utilizzata per inserire eventuali reagenti all'interno del recipiente prima che questo sia chiuso e riscaldato.

Il recipiente viene caricato con 500 g di gomma FKM vulcanizzata avente la composizione riportata in tabella 1 e macinata in maniera grossolana, quindi chiuso e immerso nel bagno di sali fusi. Una serie di prove preliminari ha permesso di valutare il tempo necessario affinché la gomma sia riscaldata fino alla temperatura prevista nell'esperimento e della temperatura a cui doveva essere scaldata la miscela di sali fusi costituenti il bagno. In una serie di esperimenti successivi sempre a partire da 500 g di FKM vulcanizzata ed avente la composizione riportata in Tabella 1 viene trattata per vari tempi e varie temperature come riportato nella Tabella 2; i tempi riportati sono gli effettivi tempi di permanenza all'interno dell'intervallo di temperatura indicato, escludendo quindi il tempo necessario per l'allineamento della temperatura. Dopo estrazione del recipiente dal bagno a sali fusi e rapido raffreddamento in acqua, il materiale viene raccolto ed analizzato in termini di percentuale di frazione insolubile, grado di insaturazione e distribuzione dei pesi molecolari misurati sulla parte solubile ottenuta dopo estrazione con THF.

Tabella 2

Es.	T (°C)	Tempo (min)	% peso insolubile	% peso insolubile corretto	Numero di iodio	< 15 kD %	M _w	M _w / M _n
1	310-320	20	100	100	---	---	nd	nd
2	340-350	20	100	100	---	---	nd	nd
3	370-380	20	81	53,7	5,8	5	65,3	2,21
4	400-410	20	41	13,7	8,8	18	45,4	
5	420-430	20	34	6,7	8,9	25	37,8	2,35
6	370-380	30	75	47,7	6,7	6	57,7	2,28
7	400-410	30	38	10,7	9,5	25	39,4	2,35
8	420-430	30	31	3,7	10,9	32	32,3	2,42
9	370-380	40	60	32,7	9,2	14	48,3	2,32
10	400-410	40	31	3,7	12,1	30	25,6	2,37

Nota alla Tabella 2 e seguenti 3, 4, 5, 6, 7

Nella colonna 4 si riporta il valore della parte non solubile (determinato per estrazione) del materiale devulcanizzato. Il materiale vulcanizzato sottoposto al processo di devulcanizzazione contiene il 27,3% in peso di materiale non estraibile, costituito da sali di metalli alcalino terrosi e nero di carbonio.

Nella colonna 5 si riporta il valore “% di insolubile corretto” per la parte che non può essere solubile in solvente organico (% insolubile corretto = % insolubile - % insolubile iniziale).

Nella colonna 6 si riporta il numero di iodio riferito a tutta la frazione solubile.

Nella colonna 7 viene riportata la percentuale in peso cumulata dei bassi pesi molecolari < 15 kD evidenziata mediante analisi GPC. I valori riportati di M_w e M_w/M_n (colonne 8 e 9) sono riferiti al picco principale, escludendo quindi dal calcolo la frangia di bassi pesi molecolari.

***** *Esempi 11-20***

Si utilizza lo stesso apparato e le stesse modalità descritte per gli esempi da 1 a 10 introducendo, una volta eliminata l'aria all'interno del recipiente mediante l'applicazione di numerosi cicli vuoto-azoto, 15 g di H₂O ottenendo in tal modo una quantità di acqua di 3 grammi per 100 grammi di fluoroelastomero vulcanizzato; si riportano nella tabella 3 le condizioni sperimentali adottate. Anche in questi casi, dopo estrazione del recipiente dal bagno a sali fusi e rapido raffreddamento in acqua, il materiale viene raccolto ed analizzato in termini di percentuale di frazione insolubile, grado di insaturazione e distribuzione dei pesi molecolari misurati sulla parte solubile ottenuta dopo estrazione con THF.

Tabella 3

Es.	T(°C)	Tempo minuti	% peso insolubile	% peso insolubile corretto	Numero di iodio	< 15 kD %	M _w	M _w / M _n
11	310-320	20	100	100	---	---	---	---
12	340-350	20	90	62,7	4,2	5	110,2	1,95
13	370-380	20	75	47,7	6,2	7	105,7	2,01
14	400-410	20	38	10,7	6,9	10	95,3	2,08
15	420-430	20	32	4,7	8,1	13	85,6	2,17
16	370-380	30	60	32,7	5,8	7	98,5	2,09
17	400-410	30	34	6,3	9,3	11	83,1	2,20
18	420-430	30	31	3,7	10,6	13	62,6	2,23
19	370-380	40	45	17,7	7,7	11	74,2	2,27
20	400-410	40	31	3,3	10,8	15	55,3	2,31

Commenti agli esempi 1-20

Dalla tabella 3 (esempi comparativi 1-10) risulta evidente come all'aumentare della temperatura e del tempo di riscaldamento la percentuale di parte solubile aumenti progressivamente. La parte insolubile risulta essere composta da un residuo costituito dall'insieme delle cariche inorganiche oltre a nero di carbonio e a materiale degradato dalla temperatura, probabilmente gel. Inoltre come viene evidenziato dall'analisi GPC all'aumentare della temperatura e del tempo di riscaldamento aumenta il valore dell'indice di dispersione M_w/M_n , e diminuisce il valore di M_w . La presenza di vapore di acqua (prove 11-20 secondo la presente invenzione) determina una diminuzione della frazione insolubile a temperature inferiori e, nel contempo, il mantenimento di M_w su valori maggiori rispetto a trattamenti effettuati nelle stesse condizioni di temperatura e di tempo, ma in assenza di acqua (prove comparative 1-10). Inoltre anche la dispersione dei pesi molecolari in presenza di vapore di acqua risulta, a parità di condizioni, sempre inferiore. E' evidente che accanto alla reazione di devulcanizzazione è attiva anche una reazione di degradazione della catena polimerica indotta termicamente; in presenza di acqua la reazione di devulcanizzazione è più efficiente rispetto alla

reazione di degradazione termica per cui risulta, a parità di condizioni, maggiore il peso molecolare medio ponderale e minore l'indice di dispersività. La quantità di insaturazioni misurate mediante il numero di iodio evidenzia come insieme al fenomeno della devulcanizzazione sia attiva anche una parziale, seppure minima, deidrofluorurazione della catena polimerica.

Esempi 21 -26 (al di fuori dell'invenzione)

Si usa un forno a nastro con fori di 1 mm di diametro riscaldato elettricamente mediante resistenze elettriche poste ad una distanza variabile e modificabile compresa tra 5 e 25 cm da un pannello di gomma FKM triturata e vagliata (dimensione del granulo compreso tra 0,2 e 0,3 cm) di spessore compreso tra 0,5 e 1,0 cm.

Le condizioni di marcia venivano modificate in maniera tale da potere garantire un tempo di residenza sotto le resistenze pari a quello indicato in Tabella 4. La temperatura all'interno del pannello veniva misurata mediante una termocoppia posizionata all'interno del pannello di gomma ma immediatamente fuori della zona irradiata dalle resistenze.

La quantità di gomma trattata nelle condizioni descritte variava tra 500 e 1500 g/ora in funzione della velocità del nastro e dallo spessore del pannello.

Tabella 4

Es.	Tempo minuti	T (°C)	% peso Insolubile	% peso Insolubile corretto	Numero di iodio	< 15 kD %	Mw	Mw/Mn
21	20	380-390	79	51,7	8,6	12	67	2,19
22	30	380-390	73	45,7	10,1	18	59	2,29
23	40	380-390	55	27,7	9,2	15	52	2,33
24	20	390-400	45	17,7	11,3	25	46	2,32
25	30	390-400	39	11,7	11,9	22	40	2,34
26	40	390-400	33	5,7	13,1	28	29	2,39

Esempi 27-32

Nelle stesse condizioni degli esempi 21-26 attraverso il nastro forato veniva alimentato un flusso di ca. 120-150 l/h aria riscaldata a cui veniva addizionata acqua mediante una micro pompa (300-600 g/h) che immediatamente vaporizzava garantendo una residua pressione parziale di vapore d'acqua nel letto di FKM.

Tabella 5

Es.	Tempo minuti	T (°C)	% peso insolubile	% peso insolubile corretto	Numero di iodio	< 15 kD %	Mw	Mw/Mn
27	20	380-390	75	47,7	6,6	9	106,3	2,03
28	30	380-390	38	10,7	7,8	14	99,5	2,08
29	40	380-390	32	4,7	8,1	12	84,7	2,15
30	20	390-400	55	27,7	8,9	18	96,5	2,05
31	30	390-400	33	5,7	9,4	18	84,2	2,15
32	40	390-400	31	3,7	10,9	22	75,3	2,29

Commenti agli esempi 21-32

La presenza di vapore d'acqua (esempi 27-32) garantisce a parità di temperatura una minore degradazione e mantenimento del peso molecolare su valori sufficientemente elevati; la assenza di acqua al contrario esempi 21-26) determina una caduta del peso molecolare medio ponderale ed un innalzamento del valore dell'indice M_w/M_n .

Esempi 33 – 38 (estrusore bivate)

I residui di lavorazione di fluoro elastomero vulcanizzato, ottenuti a partire dalla miscela accelerata con la composizione riportata nella Tabella 1, erano grossolanamente macinati (dimensioni medie dei granuli comprese tra 0,3 e 0,8 cm) ed alimentati in un estrusore bivate corotante con un diametro di 35 mm un rapporto lunghezza / diametro pari a 45 (TE-35 da Coperion Keya Machinery Co. Ltd), la velocità di rotazione è di 310 r.p.m. La quantità di prodotto alimentato viene regolata in maniera tale da garantire un tempo di permanenza del materiale

all'interno dell'estrusore pari a $5' \pm 1'$. La temperatura della zona immediatamente a valle della zona di alimentazione (zona di compressione e zona di miscelazione) veniva regolata mediante riscaldamento elettrico; nella tabella 6, colonna 3, è riportata la temperatura media (con una oscillazione intorno al valore indicato di circa $\pm 2^\circ\text{C}$) a cui il materiale era riscaldato nella parte centrale dell'estrusore. Nella parte finale dell'estrusore, previo eventuale degasaggio, il materiale era raffreddato parzialmente. L'aggiunta della miscela di acqua ed alcol, quando alimentata (colonna 2 di Tabella 6), viene effettuata mediante una coppia, disposte in parallelo, di micro pompe dosatrici Gilson 305 per HPLC che iniettano nella zona di alimentazione. L'estruso sotto forma di una piastra con dimensioni 50 x 10 mm viene raffreddato in acqua. Si riportano in Tabella 6 i risultati ottenuti a fronte di modifiche dei parametri di processo.

Tabella 6

Es.	Alimentazione H ₂ O/ETOH (1:1), ml/ora	T (°C)	% peso insolubile	% peso insolubile corretto	Numero di iodio	< 15 kD, % peso	Mw	Mw/Mn
33	-	380	65	37,7	5,9	10	106,3	2,13
34	400	380	40	12,7	5,5	8	99,5	2,08
35	-	395	42	14,7	6,9	12	84,7	2,25
36	400	395	35	7,7	6,2	10	96,5	2,15
37	-	410	33	5,7	9,9	17	84,2	2,30
38	400	410	31	3,7	9,5	14	75,3	2,19

Commenti alla tabella 6

Temperature comprese tra 390 e 400°C garantiscono il mantenimento del peso molecolare a valori allineati a quello del polimero utilizzato per il confezionamento del vulcanizzato. L'utilizzo di una miscela H₂O/alcol etilico (1:1, in volume) alimentata in quantità pari a 400 ml/ora garantisce un miglior mantenimento del peso molecolare ed una ridotta quantità della frangia di bassi

pesi molecolari. L'incremento della temperatura a 410°C induce una leggera degradazione della catena molecolare con conseguenti diminuzioni del peso molecolare medio ponderale ed un incremento del valore dell'indice di polidispersività.

In ogni caso si conferma che l'aggiunta di una composizione idrolitica, a parità di temperatura, produce una inferiore diminuzione di M_w/M_n ed una minore quantità di prodotti < 15 kD, rispetto alle prove effettuate in assenza della suddetta composizione.

Esempio 39 (separazione per precipitazione frazionata)

L'elastomero devulcanizzato trattato nelle condizioni riportate per l'esempio 38 viene sottoposto ad estrazione secondo le modalità consuete; al termine dell'estrazione la soluzione, contenente circa 35 g di materiale solubile, viene trasferita in un pallone da 5 litri munito di agitatore ed ulteriormente diluita aggiungendo 2000 ml di THF; la temperatura della soluzione viene portata a 15°C mediante un bagno termostato. Si aggiunge quindi alcol metilico in quantità tale da determinare un leggero ma visibile e persistente intorbidamento della soluzione la quale viene successivamente riportata, agendo ancora sulla temperatura del bagno termostato, alla temperatura di 25°C fino ad eliminazione dell'intorbidamento. La soluzione viene lasciata in riposo avendo cura di riportare la temperatura del bagno a 15°C. Dopo almeno 12 ore si raccoglie dal fondo del pallone, mediante una pipetta aspirata, una soluzione contenente una aliquota di polimero che viene analizzato in termini di distribuzione dei pesi molecolari, e numero di iodio. Si riportano in tabella 7 i risultati delle analisi effettuate su alcune delle 8 frazioni in cui il materiale è stato suddiviso.

Tabella 7

Frazione n°	% in peso	Mn	N° iodio
2	5	8,2	13
4	12	23	11
6	30	32	7
8	33	54	5

Commenti alla tabella 7

La quantità di doppi legami si mantiene su valori praticamente costanti all'aumentare del peso molecolare della frazione.

Preparazione di mescole tecniche con materiale rigenerato da Esempio 38.

Test condotti dalla Richiedente hanno dimostrato che l'impiego di prodotto rigenerato preparato secondo quanto descritto precedentemente per la preparazione di mescole tecniche, eventualmente addizionate di elastomero vergine, mostrano caratteristiche tali da potere superare la maggior parte dei test richiesti per questi tipi di elastomeri dalle norme tipo ASTM D2000 o più specifiche del settore automobilistico tipo DBL 6038 o VW 2.8.1. od anche per la produzione di manufatti adatti per l'impiego nel settore aeronautico.

La formulazione della mescola deve tenere conto che il prodotto rigenerato contiene anche il filler costituito da nero di carbonio, oltre che materiali inorganici di differente natura ed origine la cui quantità è facilmente determinabile mediante tecniche di termogravimetria.

Vengono dati nel seguito alcuni esempi di formulazione di mescole tecniche in cui viene utilizzato il fluoroelastomero devulcanizzato secondo quanto descritto nell'esempio 38, detto materiale elastomerico qui e nel seguito individuato col termine "rigenerato".

La miscela da vulcanizzare comprende inoltre, per l'ottenimento delle proprietà finale volute:

1. un accettore di acido inorganico scelto tra quelli conosciuti e normalmente utilizzati per la vulcanizzazione degli elastomeri fluorurati in quantità compresa tra 1 e 10 parti per 100 parti di elastomero,
2. un composto basico scelto tra quelli utilizzati per la vulcanizzazione ionica degli elastomeri fluorurati in quantità compresa tra 0,5 e 10 parti per 100 parti di fluoro elastomero,
3. Un polifenolo ed un accelerante, nella forma preferita il primo essendo costituito da bisfenolo AF ed il secondo da trifenilbenzilfosfonio cloruro in un rapporto compreso tra 4,0 e 20,0 preferibilmente tra 4,5 e 15,0.

Come noto il composto accettore di acido normalmente utilizzato può essere scelto tra gli ossidi di Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Ti, preferibilmente il MgO, mentre il composto basico è normalmente scelto tra gli idrossidi di Ca, Sr, Ba, sali di metalli con acidi deboli, come ad esempio carbonati, benzoati, ossalati oppure fosfiti di Ca, Sr, Ba, Na e K o loro misture, preferenzialmente viene usato Ca(OH)_2 .

La composizione della miscela può comprendere altri componenti noti come filler, ad esempio il nero di carbonio, silice generalmente compresi nell'intervallo tra 5 e 30 parti per 100 parti di elastomero vergine.

Esempio 39 Preparazione della miscela di riferimento A (100% polimero vergine)

Il fluoro elastomero vergine di base è un copolimero commerciale vinilidene di fluoruro esafluoropropene (60:40, 66% in peso di fluoro) con una viscosità Mooney ($M_L(1+4)$ a 100°C) pari a 22. Il fluoro elastomero viene additivato di

ossido di Mg, idrossido di calcio, nero di carbonio MT 990 e solfato di bario; le quantità dei reagenti utilizzati sono riportate nella prima colonna di tabella 8. Le quantità degli ingredienti viene indicata, seguendo la tradizione del mondo della trasformazione della gomma, qui ed in seguito in phr (per hundred rubber) intendendosi la quantità dei singoli costituenti riferita a 100 parti di gomma. La miscela viene preparata in un mescolatore chiuso da 1,6 litri con i rotori raffreddati ad acqua; la mescola viene quindi scaricata e successivamente omogeneizzata in un mescolatore aperto, anche in questo caso con i rulli raffreddati mediante circolazione di acqua, dove si aggiunge il sistema di vulcanizzazione costituito da un accelerante (trifenilbenzilfosfonio cloruro) ed un agente di reticolazione (bisfenolo AF). La mescola, trattata in maniera da formare una sfoglia viene posta in una forma di dimensioni 200x200x2 mm e, posizionata in una pressa riscaldata, vulcanizzata a 170°C per 10' sotto una pressione di 110 kPa. Segue la postvulcanizzazione in stufa a 230°C per 24 ore. I risultati relativi alla viscosità delle mescole e le proprietà meccaniche sono riportate nella Tabella 8.

Esempio 40 Preparazione della mescola di riferimento B (100% rigenerato)

Il materiale denominato rigenerato preparato come descritto nell'esempio 38, viene additivato di ossido di Mg e idrossido di calcio, nero di carbonio MT 990 e solfato di bario, oltre ad una serie di additivi costituiti da cere carnauba e Struktol WS 280, tutti questi ingredienti utilizzati nelle quantità indicate nella seconda colonna di tabella 8. Per il computo della quantità di rigenerato (135 phr) si è tenuto conto che per avere 100 phr di gomma è necessario tenere conto della quantità di non gomma contenuta nel rigenerato. La miscela viene preparata in un mescolatore chiuso da 1,6 litri con i rotori raffreddati ad acqua; la mescola viene

quindi scaricata e successivamente omogeneizzata in un mescolatore aperto, i cui rulli sono raffreddati mediante circolazione di acqua, dove si aggiunge il sistema di vulcanizzazione costituito da un accelerante (trifenilbenzilfosfonio cloruro) ed un agente di reticolazione (bisfenolo AF). La mescola, trattata in maniera da formare una sfoglia viene posta in una forma di dimensioni 200x200x2 mm e, posizionata in una pressa riscaldata, vulcanizzata a 170°C per 10' sotto una pressione di 110 kPa. Segue la post vulcanizzate in stufa a 230°C per 24 ore. I risultati relativi alla viscosità delle mescole, i parametri di vulcanizzazione e le proprietà meccaniche sono riportate nella tabella 8.

Esempi 41-45 Preparazione delle mescole C, D, E, F, G contenenti rigenerato e polimero vergine.

A 140 phr di mescola A si aggiungono 70 phr di rigenerato; le altre modifiche di ricetta sono riportate in Tabella 8.

Esempio 46 Preparazione della mescola di riferimento H.

Viene preparata una mescola formulata in maniera tale da potere rientrare nelle specifiche ASTM D2000 M2 HK608 A1-10 B38 EF31 EO78 e, quindi da potere essere utilizzata come riferimento della mescola F (vedi tabella 9).

Esempio 47 preparazione della mescola I (100% rigenerato, Bisfenolo AF/Accelerante =12,6)

Seguendo le stesse modalità riportate nell'esempio 40 viene preparata una mescola costituita dal solo rigenerato con un differente contenuto di accelerante (0,15 phr), la stessa quantità di bisfenolo AF (1,9 phr), una quantità inferiore di accettore di acido (MgO, 1 phr) ed una inferiore quantità di base (Ca(OH)₂, 5 phr).

Tabella 8: Formulazione delle mescole

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	<i>I</i>
<i>Fluoroelastomero vergine</i>	97,5	-	-	-	-	-	-	98,1	-
<i>Mescola formulata come A</i>	-	-	140	140	140	140	140	-	-
<i>Rigenerato esempio 40</i>	-	135	70	70	70	70	70	-	135
<i>Accelerante</i>	0,6	0,6	0,25	0,15	0,1	0,0	0,1	0,4	0,15
<i>Bisfenolo AF</i>	1,9	1,9	1	0,65	0,35	0,0	0,9	1,5	1,9
<i>MgO</i>	3	3	1	1	1	1	1	3	1
<i>Ca(OH)₂</i>	6	6	3	3	3	3	3	6	5
<i>MT 990</i>	30	-	-	-	-	-	-	15	-
<i>Proprietà meccaniche dopo vulcanizzazione, 170°C per 10', 110 kPa, postvulcanizzazione a 230°C per 24 h.</i>									
<i>Carico a rottura MPa</i>	10,5	11,5	13	11,5	10,5	9,5	11	9	12,5
<i>Allungamento a rottura %</i>	200	60	95	150	230	330	175	250	155
<i>Compression set 24 h a 200°C</i>	17	21	17	20	25	32	19	28	21
<i>Durezza Shore A</i>	75	72	74	71	65	59	71	60	70

Commenti alla Tabella 8

1. *Mescola B vs. mescola A*; l'utilizzo di rigenerato al 100% con la stessa formulazione utilizzata per la preparazione della mescola A determina un incremento del carico di rottura ed un drastico diminuzione dell'allungamento a rottura.
2. *Mescola I vs. mescola B*; la riduzione dell'accelerante e l'utilizzo di un rapporto bisfenolo AF/accelerante > 12 riporta ad un buon valore l'allungamento a rottura, il carico oltre al compression set e della durezza.
3. *mescola C vs. mescola A*; l'aggiunta di rigenerato determina un incremento del carico a rottura ed una diminuzione dell'allungamento di

almeno il 50%, nonostante la drastica diminuzione della quantità del sistema reticolante-accelerante. Il valore del compression set inaspettatamente migliora. Considerando che il rigenerato ha un M_n inferiore al polimero vergine ed una frazione di bassi pesi molecolari comunque superiore, ci si aspetterebbe un carico di rottura minore e un compression set maggiore.

4. **Mescola D vs. miscela A;** la ulteriore diminuzione della quantità del sistema vulcanizzante/reticolante permette un recupero dell'allungamento a rottura e una diminuzione della Shore A, con buoni valori di compression set. Si fanno delle mescole con la sola aggiunta di bisfenolo AF.
5. **Mescola E vs. miscela A:** l'ulteriore diminuzione del sale quaternario e del bisfenolo porta ad un innalzamento dell'allungamento a rottura, ma ad un peggioramento dei valori di compression set e di durezza.
6. **Mescola F vs. miscela A:** l'aggiunta di rigenerato senza una correzione del sistema vulcanizzante (c'è solo quello già presente nei 140 phr della miscela A) determina un allungamento a rottura elevato, una diminuzione della durezza ed un peggioramento del valore del compression set come è logico attendersi avendo aggiunto un materiale che ha comunque un peso molecolare inferiore e con frange di bassi pm.
7. **Mescola G vs. miscela A;** l'utilizzo di una quantità di bisfenolo AF come per miscela vergine ma con una quantità di sale quaternario ridotto dell'80% generano una miscela in cui viene recuperato il valore del carico a rottura a fronte di una modesta perdita di allungamento a rottura, ma con un valore di compression set simile ed una minore durezza. La prova

dimostra che nel rigenerato è presente, in modo inaspettato, anche una aliquota significativa di sale quaternario attivo mentre il bisfenolo (reticolante) risulta quasi completamente consumato.

Valutazioni tecnologiche applicative

I vulcanizzati ottenuti a partire dalle mescole formulate secondo le ricette A, G, H e F sono state valutate secondo la norma standard ASTM D2000 per O-R e guarnizioni. I risultati sono riportati in tabella 9; si evidenzia come le mescole G ed F contenenti circa il 50% sul peso mescola di rigenerato presentino proprietà entro le specifiche dei capitolati e siano allineate a quelle delle mescole A e H prodotte solo con polimero vergine.

Tabella 9

	ASTM D2000 M6 HK710 A1- 10 B38 EF31 EO78	ASTM D2000 M6 HK710 A1-10 B38 EF31 EO78	ASTM D2000 M2 HK608 A1-10 B38 EF31 EO78	ASTM D2000 M2 HK608 A1-10 B38 EF31 EO78
	Formulazione A	Formulazione G	Formulazione H	Formulazione F
ShoreA	74	71	60	60
HK710 Carico a rott.> 10	10,5	11		
HK608 Carico a rott.> 8			9	9,5
HK710 Allung. a rott.>175%	200	175		
HK608 Allung. a rott.>200%			250	330
HK710 C.set (24 h /200°C)<20	12	14		
HK608 C.set (24 h /200°C)<50			25	35
A1-10 (70h/250°C)				
ΔShoreA 0 ÷+10	+2,5	+2	+ 2	+1,5
ΔCar. Rottura (-25%)	+ 3	+5	+ 6	+7
ΔAllung a rott (-20%)	-5	-8	-5	-8
EF31 Fluid resistance, Test Method D 471, Reference Fuel C, 70 h at 23°C				
ΔShoreA ±5	+1,5	+2	+2	+3
ΔCar. Rottura (-25%)	-15	-15	-16	-17
ΔAllung a rott (-20%)	+5	+5	+10	+11

Δ Volume (0 ÷ +10)	+ 2,5	+3	+3	+4
EO78 Fluid resistance, Test Method D 471, Service LiquidB No. 101, 70 h at 200°C:				
Δ ShoreA -15÷+5	-8	-8	-10	-10
Δ Car. Rottura (-40%)	-23	25	-25	-26
Δ Allung a rott (-20%)	-10	-11	-10	-11
Δ Volume (0 ÷+15)	+10	+12	+12	+13

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la devulcanizzazione di elastomeri fluorurati vulcanizzati aventi un contenuto di fluoro da 62% a 74% peso e vulcanizzati con sistemi ionici, preferibilmente scelti tra il bisfenolo A ed il bisfenolo AF, ossia il 2,2-bis(4-idrossifenil)esafluoropropano, detto procedimento essendo caratterizzato dal fatto di comprendere uno stadio di riscaldamento dei suddetti elastomeri fluorurati vulcanizzati in presenza di una composizione idrolitica che consiste di uno o più composti scelti tra acqua, alcoli idrosolubili, glicoli idrosolubili e relative miscele, ad una temperatura da 350°C a 430°C.
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la composizione idrolitica è scelta tra acqua e miscele di acqua ed etanolo.
3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la temperatura è da 370°C a 410°C.
4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto di essere effettuato con un estrusore bivate.
5. Composizione elastomerica fluorurata devulcanizzata ottenibile secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto di comprendere un fluoroelastomero con un contenuto di fluoro compreso tra 62 e 74% che consiste di una miscela di:
 - a) un primo polimero fluorurato avente le seguenti caratteristiche:
 - ** peso molecolare medio ponderale (Mw) compreso tra 120 kDalton e 20 kDalton;

- ** un indice di polidispersività, definito come il rapporto tra il peso molecolare medio ponderale e il peso molecolare medio numerale (Mn) $I = M_w/M_n$ compreso tra 1.8 e 3; e di
- b) un secondo polimero fluorurato avente un peso molecolare inferiore a 20 kDalton, preferibilmente da 5 kDalton a 15 kDalton; il % peso di (a) rispetto alla somma di (a) a (b) essendo da 95% a 80%, preferibilmente da 90% a 85%;
- la suddetta composizione elastomerica fluorurata devulcanizzata essendo ulteriormente caratterizzata da un numero di iodio da 3 a 50, preferibilmente da 4.2 a 13.
6. Uso della composizione elastomerica fluorurata devulcanizzata secondo la rivendicazione 5, per la preparazione di mescole accelerate e dei relativi vulcanizzati in presenza di:
- (i) un agente reticolante scelto tra i composti aventi la formula generale HO-fenil-R-fenil-OH dove il gruppo fenilico può essere variamente sostituito da gruppi alchilici e R può contenere da 1 a 9 atomi di carbonio e dove gli atomi di idrogeno possono essere in parte o in toto sostituiti da atomi di fluoro, l'agente reticolante preferito essendo scelto tra bisfenolo A e bisfenolo AF; il suddetto agente reticolante essendo utilizzato nelle quantità comprese tra 0,5 e 4 phr, preferenzialmente tra 1 e 2 phr;
- (ii) un agente accelerante, preferibilmente scelto tra i sali quaternari di fosfonio contenenti almeno un atomo di fosforo legato attraverso quattro legami covalenti a quattro radicali organici questi ultimi contenenti da 1 a 30 atomi di carbonio preferibilmente da 2 a 8,

l'anione essendo costituito da un alogenuro, i suddetti radicali organici potendo essere lineari, ramificati o ciclici eventualmente contenenti insaturazioni aromatiche, i preferiti agenti acceleranti essendo scelti tra trifenilbenzilfosfonio cloruro e tetrabuttilfosfonio cloruro,

il suddetto agente accelerante (ii) essendo utilizzato in una quantità tale che il rapporto tra agente reticolante e agente accelerante sia compreso tra 2 e 30 preferenzialmente tra 2 e 20 ancora più preferenzialmente tra 4,5 e 20.

7. Uso della composizione elastomerica fluorurata devulcanizzata secondo la rivendicazione 5 e di gomma fluorurata vergine, il rapporto in peso tra la composizione elastomerica fluorurata devulcanizzata e la gomma fluorurata vergine essendo da 95:5 a 5:95, preferibilmente da 60:40 a 5:95, per la costruzione di lastre, guarnizioni e manufatti ottenibili per formatura mediante compressione, iniezione in forme, estrusione e calandratura.
8. Lastre, O-ring, guarnizioni e manufatti ottenibili a partire da una miscela comprendente la composizione elastomerica devulcanizzata secondo la rivendicazione 5 e fluoroelastomero vergine, il rapporto in peso tra i due essendo da 95:5 a 5:95, preferibilmente da 60:40 a 5:95.

Dott. Claudio Pipparelli

CLAIMS

1. Process for devulcanizing vulcanized fluoroelastomers having a fluoro content from 64% to 73% by weight and vulcanized by ionic systems, preferably said ionic systems being selected from bisphenol A and bisphenol AF, i.e. 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane, said process being characterized in that it comprises a step of heating said vulcanized fluoroelastomers in the presence of a hydrolysis composition consisting of one or more chemical selected from water, water soluble alcohols, water soluble glycols and mixtures thereof, at a temperature from 350°C to 430°C.
2. Process according to claim 1, wherein the hydrolysis composition is selected from water and water-ethanol mixtures.
3. Process according to claim 1, wherein the temperature is from 370°C to 410°C.
4. Process according to claim 1, wherein the devulcanization process is carried out using a two-screw extruder.
5. Fluoroelastomer devulcanized composition obtainable according to claim 1, characterised in that it comprises a fluoroelastomer having a fluorine content from 64% to 73% consisting of a mixture of:
 - a) a first fluoro polymer having the above characteristics:
 - ** average weight molecular weight (Mw) between 120 kDalton and 20 kDalton;
 - ** a polydispersity index, defined as the ratio between the average weight molecular weight and the average number molecular weight (Mn) $I = M_w/M_n$ from 1.8 to 3; and of

- b) a second fluoro polymer having a molecular weight less than 20 kDalton, preferably from 5 kDalton to 15 kDalton;
- the weight % of polymer (a) as regards the sum (a) + (b) being from 95% to 80%, preferably from 90% to 85%;
- said fluoroelastomer devulcanized composition being further characterised by an iodine number from 3 to 50, preferably from 4.2 to 13.
6. Use of the devulcanized fluoroelastomer composition according to claim 5 for the preparation of accelerated compounds and vulcanized materials thereof in the presence of:
- (i) a crosslinking agent selected in the group consisting of chemicals having general formula HO-phenyl-R-phenyl-OH wherein the phenyl group can be in different way substituted by alkyl radicals and R can have from 1 to 9 carbon atoms and wherein the hydrogen atoms can be in part or totally substituted by fluorine atoms, the preferred crosslinking agent being selected between bisphenol A and bisphenol AF; said crosslinking agent being used in a quantity from 0,5 to 4 phr (parts per hundred rubber), preferably from 1 to 2 phr;
- (ii) an accelerating agent, preferably selected in the group consisting of quaternary phosphonium salts containing at least a phosphorous atom linked by four covalent bonds to four organic radicals, said organic radicals containing from 1 to 30, preferably from 2 to 8, the anion being an halide, said organic radicals being linear or branched or cyclic, possibly containing aromatic unsaturations, the

preferred accelerating agents being selected between triphenylbenzyl phosphonium chloride and tetrabutyl phosphonium chloride,

said accelerating agent (ii) being used in a quantity to give a ratio between crosslinking agent and accelerating agent between 2 and 30, preferably between 2 and 20, more preferably between 4,5 and 20.

7. Use of the devulcanized fluoroelastomer composition according to claim 5 along with virgin fluoroelastomer, the weight ratio between the devulcanized fluoroelastomer composition and the virgin fluoroelastomer being from 95:5 to 5:95, preferably from 60:40 to 5:95, for the preparation of sheets, gaskets, and articles obtainable by shaping by means of compression, injection moulding, extrusion and calendaring.
8. Sheets, gaskets and articles obtainable starting from a mixture of the devulcanized fluoroelastomer composition according to claim 5 and virgin fluoroelastomer, the weight ratio between said fluoroelastomers being from 95:5 to 5:95, preferably from 60:40 to 5:95.