



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 357 710**

② Número de solicitud: 200930840

⑤ Int. Cl.:
C08L 17/00 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **14.10.2009**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **29.04.2011**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
29.04.2011

⑰ Solicitante/s:
**Universitat Ramon Llull, Fundació Privada
c/ Claravall, 1-3
08022 Barcelona, ES
Institut Quimic de Sarria CETS, Fundació Privada**

⑱ Inventor/es: **Guzmán Medrano, Manuel;
Borrós Gómez, Salvador y
Agulló Chaler, Nuria**

⑳ Agente: **Carpintero López, Mario**

⑤④ Título: **Empleo de caucho de neumático granulado en vulcanización con azufre.**

⑤⑦ Resumen:

Empleo de caucho de neumático granulado en vulcanización con azufre.

La presente invención se refiere a una composición de vulcanización de azufre de caucho que comprende caucho de neumático granulado como activador y además, caucho, un acelerador, un ácido graso saturado y azufre. La invención se refiere a un procedimiento para la vulcanización de un caucho que comprende preparar dicha composición de vulcanización, así como al caucho vulcanizado obtenido a partir de la misma.

ES 2 357 710 A1

DESCRIPCIÓN

Empleo de caucho de neumático granulado en vulcanización con azufre.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de vulcanización con azufre que comprende el empleo de caucho de neumático granulado (tyre crumb) como activador. La invención también se refiere a una composición novedosa de vulcanización de caucho que comprende dicho caucho granulado y a los productos obtenidos a partir de ella.

10

Antecedentes de la invención

En la industria del caucho, el óxido de zinc junto con el ácido esteárico se considera como el mejor activador en la vulcanización con azufre debido a las excelentes propiedades que muestra como activador para la vulcanización con azufre. El ZnO mejora la eficacia de reticulación y las propiedades del vulcanizado tales como la resistencia a la abrasión y reduce el tiempo de vulcanización induciendo que las reacciones iniciales de prevulcanización avancen más rápido [Heideman, G. *et al.* J. Appl. Polym. Sci. 2005, 95(6), 1388-1404].

15

El ZnO tiene un efecto marcado en las rutas químicas que conduce a una red con una mayor proporción de entrecruzamientos mono- y di-sulfídicos y a una reversión reducida [A. Chapman, *et al.* Kautsch. Gummi Kunstst. 2005, 58(7-8), 8358-361].

20

A pesar de sus características superiores, existe una creciente preocupación sobre sus efectos medioambientales: El ZnO ha sido clasificado en la Unión Europea en la Directiva de la Comisión 2004/73/EC como “peligroso para el medioambiente” y “muy tóxico para organismos acuáticos, puede causar efectos adversos a largo plazo en el medio acuático”. La liberación de Zn al medioambiente desde el caucho puede tener lugar durante la producción, eliminación y reciclaje de artículos de caucho. Pequeñas cantidades de Zn llegan al medioambiente a través de puntos de fuentes de emisión al aire o a aguas residuales desde los productores de ZnO o las industrias que lo utilizan. Además emisiones de difusión de Zn desde productos como las cubiertas de neumáticos, desde el lixiviado de estructuras de galvanizado o cubiertas para tejados pueden entrar en el medioambiente y granulos de caucho producidos a partir de neumáticos usados se utilizan en la construcción de campos de deportes artificiales. Algunas especies acuáticas han demostrado ser muy sensibles a niveles muy bajos de Zn. Compuestos de Zn especialmente solubles se han clasificado por ello como ecotóxicos hacia los organismos acuáticos.

25

30

Por tanto es deseable mantener los contenidos de ZnO en los compuestos de caucho al mínimo y diversos estudios de investigación se han llevado a cabo para reducir los niveles de ZnO en caucho o para sustituirlo.

35

Ducháček [V. Ducháček Journal of Applied Polymer Science 20(1), 71-78 (1976)] ha estudiado el efecto de la concentración de ZnO en el curso de la vulcanización con azufre de caucho natural (NC) acelerada con tiuram. Se concluyó que el contenido óptimo de ZnO en la mezcla de caucho corresponde generalmente a 2,5 phr. A esta concentración, o incluso a 1,5 phr, la extensión de la vulcanización fue comparable a 5 phr pero la extensión de la reversión es significativa si se utiliza menos de 2,5 phr, especialmente cuando el azufre se utiliza a 1,5 phr o en proporciones más elevadas. Cualquier pequeña reducción en módulo elástico puede ser compensada aumentando ligeramente el nivel de aceleradores.

40

45

Chapman *et al.* [A. Chapman, *et al.* Kautsch. Gummi Kunstst. 2005, 58(7-8), 358-361] encontraron que se pueden utilizar 2 phr de ZnO en caucho dieno-etileno-propileno (EPDM) sin afectar a las propiedades. En posteriores reducciones en caucho natural (NC), hasta 1,5 phr pudieron ser utilizadas si se añadían agentes anti-reversión a la mezcla. Los autores han sugerido que en compuestos de caucho estireno-butadieno (SBR) la reducción podría ser incluso mayor.

50

Se han considerado diferentes aproximaciones para reducir los niveles de Zn. Algunos autores han utilizado partículas nanométricas de ZnO con elevada área superficial. En este sentido, Bhowmick *et al.* [A.K. Bhowmick *et al.*, J. Appl. Polym. Sci 105(4), 2407-2415 (2007)] estudiaron el efecto de las nanopartículas (50 nm) de ZnO como activador de curado en NR. Observaron que aumentaba el valor máximo de torque y se mejoraba la tensión elástica en un 80% comparada con el ZnO convencional de grado caucho. También observaron un aumento en la densidad de reticulación y una disminución en el grado de hinchamiento. En una publicación anterior [S. Sahoo *et al.*, Polymers & Polymers Composites 16(3) 193-198 (2008)] se había investigado el papel de las nanopartículas de ZnO en el caucho de cloropreno (CR). La tensión elástica se observó que aumentaba en un 30% y la elongación de ruptura en un 10%. La densidad de reticulación aumentó en un 15% y el módulo dinámico a 25°C fue un 10% superior cuando se utilizaba ZnO nanoparticulado.

55

60

Joseph *et al.* [R. Joseph *et al.*, Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol 24(2), 141-152 (2008)] observaron que una dosis baja de nanopartículas de ZnO era suficiente para proporcionar al caucho natural un curado y unas propiedades mecánicas equivalentes comparado al caucho natural que contiene mayor cantidad de ZnO convencional.

65

Parasiewicz *et al.* [W. Parasiewicz *et al.* Kautsch. Gummi Kunstst. 60(10), 548-553, (2007)] investigaron el efecto de diferentes concentraciones de nanopartículas de ZnO (100 nm) en caucho isopreno (IR) y SBR. En compuestos de

caucho isopreno reportaron que ZnO activo proporcionaba un tiempo de prevulcanización ligeramente más largo y un tiempo óptimo más largo distinto del estándar. La reducción de ambos de 5 a 2 phr tenía poca influencia en el tiempo de prevulcanización y para el ZnO activo, no cambió hasta 1 phr. La reducción en la cantidad de ZnO mostraba tener una importante influencia en el tiempo óptimo de vulcanización. Por debajo de 2 phr de ambos ZnO el tiempo óptimo de curado se reducía significativamente. Las extensiones de curado decrecían manifiestamente por debajo de 3 phr del estándar ZnO y 2 phr del ZnO activo y, por debajo de 2 phr de ambos tipos de ZnO, la reversión aumentaba significativamente. Para compuestos SBR estos autores encontraron que nanopartículas de ZnO proporcionaban tiempos de prevulcanización y de vulcanización óptima más largos y menor extensión de curado. La reducción del contenido de ZnO a 1 phr resultaba en el acortamiento del tiempo de prevulcanización y de óptima vulcanización pero la extensión del curado se mantuvo al mismo nivel.

Las propiedades mecánicas no variaban de forma significativa cuando se utilizaba ZnO activo o estándar. Las pequeñas diferencias entre ZnO activo y ZnO estándar, a pesar de su área superficial específica 9 veces superior, las atribuyeron a la dispersión más pobre del ZnO activo y su tendencia a formar aglomerados.

Noordermeer *et al.* [J. W. M. Noordermeer *et al.*, J. Appl. Pol. Sci. 95/6) 1388-1404 (2005)] estudiaron la influencia del ZnO activo (0.1-0,4 μm) y nano ZnO (20-40 nm) en SBR. Sus resultados fueron similares a los arriba mencionados para el ZnO activo; aparentemente tenía una influencia despreciable en las características del curado y las propiedades físicas. Sin embargo, concluyeron que solo una décima parte de la cantidad de nano-ZnO es necesaria para alcanzar las mismas características de curado en comparación con el ZnO convencional.

Debido a algunos resultados contradictorios expuestos previamente, algunos de ellos adscritos a problemas de dispersión, deberán hacerse más estudios para comprender mejor los efectos de las nanopartículas de ZnO como activador en vulcanización acelerada con azufre.

Otra aproximación considerada para reducir los niveles de Zn es la que utiliza complejos de Zinc. Se han sugerido algunas propuestas como complejo de zinc con 18-corona-6- éter, monometacrilato de zinc, estearato de zinc, 2-etilhexanoato de zinc, borato de zinc y m-glicerolato de zinc. Aunque algunas propuestas parecen muy interesantes, la cantidad limitada de datos disponibles y su limitación en la mayoría de los casos a sólo unos tipos de compuestos de caucho, han limitado su utilización industrial.

Otro problema medioambiental de la industria del caucho reside en la gestión de la caducidad y residuos del caucho, especialmente de los neumáticos usados. Cuando los neumáticos se retiran de los vehículos, éstos pueden ser procesados en algunos casos para su reutilización en vehículos, iniciando un nuevo ciclo vital pero su destino principal es un residuo que consiste en neumático no reutilizable en su forma original. Actualmente parte de estos neumáticos son revalorizados después de su correspondiente procesamiento en diferentes aplicaciones como agente de refuerzo en carreteras, cubierta artificial de campos deportivos, pavimentos, protectores de suelos, suelas de zapatos, etc. Sin embargo a pesar de estas nuevas vías de reutilización, los neumáticos utilizados siguen constituyendo una fuente importante de residuos para los que sería deseable encontrar nuevas aplicaciones para reducir su cantidad, revalorizarlos y minimizar su impacto medioambiental.

Por tanto a la vista de todo lo expuesto anteriormente sigue existiendo en el estado de la técnica la necesidad de proporcionar nuevas composiciones de vulcanización y nuevos activadores alternativos para la vulcanización con azufre que reduzcan el nivel de ZnO y que superan al menos algunos de los inconvenientes de los activadores mencionados anteriormente.

Descripción de los dibujos

La figura 1 muestra el análisis de termogravimetría (TG) y termogravimetría derivada (DTG) de la muestra TC1.

La figura 2 muestra el análisis TG y DTG de la muestra TC2.

La figura 3 muestra el análisis TG y DTG de la muestra TC5.

La figura 4 muestra la degradación de CBS durante la vulcanización con ZnO estándar y TC1, TC2 y TC5.

La figura 5 muestra la evolución mercaptobenzotiazol (MBT) durante la vulcanización con ZnO estándar y TC1, TC2 y TC5.

La figura 6 muestra la degradación del azufre durante la vulcanización con ZnO estándar y TC1, TC2 y TC5.

La figura 7 muestra la evolución del escualeno entrecruzado durante la vulcanización con ZnO estándar y TC1, TC2 y TC5.

La figura 8 muestra la distribución de los entrecruzamientos sulfídicos (estructura entrecruzada) en vulcanizados de 60 minutos ZnO estándar y TC1, TC2 y TC5.

Descripción de la invención

En un aspecto, la presente invención se refiere a una composición novedosa de vulcanización de caucho que comprende el empleo de caucho de neumático granulado (tyre crumbs) como activador.

El caucho de neumático granulado procede por ejemplo de neumáticos de vehículos utilizados y puede estar presente en la composición de la invención en una cantidad que varía dentro de un amplio intervalo, aunque en una realización particular, está presente en una cantidad comprendida entre 1 y 15% en peso con respecto al peso de la composición.

Dicha composición, en adelante la composición de la invención, comprende además un acelerador. El acelerador puede ser cualquier acelerador convencional que puede seleccionarse entre los siguientes grupos: benzotiazoles, tales como 2-mercaptobenzotiazol (MBT), 2,2'-ditiobisbenzotiazol (MBTS); benzotiazolsulfenamidas, tales como N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (CBS), N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (TBBS), 2-morfolinotio-benzotiazol (MBS), N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS); tiuramas, tales como disulfuro de tetrametiltiurama (TMTD), ditiocarbamatos, tales como dimetilditiocarbamato de zinc (ZDMC), monosulfuro de tetrametiltiurama (TMTM), disulfuro de tetrametiltiourama (TMTD), dietilditiocarbamato de zinc (ZDEC); aminas tales como difenilguanidina (DPG), di-o-tolilguanidina (DOTG). En una realización particular, el acelerador es una benzotiazolsulfenamida, más particularmente N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (CBS).

En otra realización particular dicho acelerador es una tiurama.

El caucho de la composición de la invención puede ser cualquier caucho conocido por el experto en la técnica, bien natural o bien sintético, tal como caucho natural sintético (IR), caucho de estireno-butadieno (SBR), copolímero de etileno-propileno con dieno no conjugado (EPDM), caucho de homopolímero de butadieno (BR), entre otros.

El azufre puede estar presente en la composición como azufre elemental, como donador de azufre, por ejemplo un disulfuro de amina, polisulfuro polimérico o aductos de olefina de azufre, o mezclas de los mismos. Preferiblemente el azufre está presente como azufre elemental.

El ácido graso saturado también es un componente convencional de la composición de vulcanización de caucho, tal como ácido esteárico o ácido láurico. Según una realización particular de la composición de la invención, dicho ácido es ácido esteárico.

En una realización particular de la composición de vulcanización de caucho ésta comprende además del activador de caucho de neumático granulado, escualeno como monómero de vulcanización, azufre elemental, CBS y ácido esteárico.

La cantidad de cada uno de los componentes mencionados anteriormente que está presente en la composición de la invención puede variar dentro de un amplio intervalo y puede determinarse fácilmente por el experto en cada caso dependiendo, por ejemplo, del tipo de caucho vulcanizado que vaya a obtenerse y de las propiedades que vayan a lograrse. Adicionalmente, la composición de la invención presenta opcionalmente aditivos convencionales, tales como plasticificantes, cargas, adyuvantes de procesamiento, estabilizadores, antidegradantes o antioxidantes.

Los inventores han llevado a cabo ensayos de vulcanizaciones con azufre con distintas muestras de TC según la presente invención y con ZnO estándar para comparar (ver ejemplo 1 y las figuras 5 a 9). Las muestras de TC denominadas TC1, TC2 y TC5 fueron previamente caracterizadas para determinar su contenido de polímero, el tipo de polímero y el contenido de carbón negro (CB).

Los ensayos de vulcanización con azufre se hicieron según la aproximación MCV utilizando escualeno como molécula modelo del caucho natural y el acelerador N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (CBS). Estos ensayos han puesto de manifiesto que el caucho de neumático granulado es un real y excelente activador en la vulcanización con azufre, que puede ser utilizado en sustitución del ZnO₂ estándar, minimizando de este modo el impacto medioambiental asociado a los materiales de caucho y al empleo del propio ZnO₂. Además este producto residual, se recicla y se revaloriza por su utilización como activador en vulcanizaciones, reduciéndose con ello tanto el volumen de residuos generados que terminan en vertederos, como las emisiones de CO₂ y su impacto medioambiental.

Durante los ensayos se estudiaron diversos aspectos de la vulcanización. En este sentido la figura 4 muestra la degradación del acelerador CBS durante la vulcanización con ZnO estándar y con TC según la invención. Comparando los resultados se observa que la velocidad de reacción de este compuesto es la misma con muestras TC que con ZnO estándar. Se puede observar claramente que la utilización de ZnO o TC como activadores no tiene distinta influencia sobre la ruptura de CBS. Cuando se utiliza TC, CBS se degrada completamente después de 25 minutos, mientras que con ZnO estándar, debido a la ausencia de valores a 25 minutos, no desaparece completamente hasta los 30 minutos tal y como se había divulgado anteriormente [S. Borrós and N. Agulló, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 53 (3), 131-136 (2000); G. Heideman, J. W. M. Noordermeer, R. N. Datta and B. van Baarle, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 58 (1-2), 30-42 (2005); y E. Vidal-Escales and S. Borrós, *Talanta* 62 (3), 539-547 (2004)].

ES 2 357 710 A1

También se ha estudiado la descomposición del acelerador con respecto a la evolución del azufre y el mercapto-benzotiazol (MBT) para entender las reacciones que tienen lugar durante el tiempo de prevulcanización y antes de la formación de entrecruzamiento.

5 La descomposición del acelerador CBS y la transformación del precursor de entrecruzamiento, en un entrecruzamiento, genera MBT. La formación de MBT se muestra en la Fig. 5. Puede verse que el uso de ZnO o TC conduce a cantidades iguales de MBT, no existiendo diferencias significativas cuando se utiliza ZnO o cualquiera de las 3 muestras TC1, TC2 o TC5.

10 La Figura 6 muestra que el consumo de azufre ocurre a la misma velocidad cuando se utiliza TC o ZnO estándar como acelerador. Estos resultados muestran que el empleo de la nueva receta de vulcanización según la invención no altera la cinética de la vulcanización.

15 La Figura 7 muestra la evolución del escualeno entrecruzado o reticulado durante la vulcanización. Como puede verse no existen diferencias en la formación cuando se utiliza TC o ZnO estándar, alcanzándose el mismo grado de reticulación, calculado como la cantidad total de escualeno reticulado.

20 Con respecto a la estructura de entrecruzamiento se han detectado algunos cambios cuando se utiliza TC en comparación al ZnO. La Figura 8 representa el porcentaje de entrecruzamientos mono-(Sq-S-Sq), di-(Sq-S₂-Sq), tri-(Sq-S₃-Sq) y tetra-sulfídico (Sq-S₄-Sq) en las 3 muestras diferentes utilizadas.

25 El principal efecto del TC parece ser la disminución de entrecruzamientos mono- y di-sulfídicos y la elevada formación de entrecruzamientos tri- y tetra-sulfídicos. Estos resultados indican el efecto del ZnO en la distribución de entrecruzamiento del vulcanizado final y resaltan la habilidad del TC de promover una eficiente vulcanización cuando se utilizan sistemas sulfenamidas.

30 Comparando los vulcanizados TC, debe señalarse que la distribución del entrecruzamiento, así como el resto de los parámetros considerados, permanecen iguales a pesar de que la composición de polímero y el contenido de carbón negro (CB) es diferente en cada TC.

35 Por tanto, a la vista de los resultados experimentales los inventores han mostrado que el uso de la nueva composición (nueva receta) que comprende TC como activador no altera ni la cinética de la vulcanización, ni el grado de entrecruzamiento alcanzado, calculado como la cantidad total de escualeno entrecruzado formado. Por tanto este residuo, el "caucho de neumático granulado", ha demostrado ser eficaz para su uso como activador en lugar del ZnO en procedimientos de vulcanización.

40 En otro aspecto la presente invención se refiere a un procedimiento de vulcanización de caucho que comprende el empleo de caucho de neumático granulado como activador. Dicho procedimiento, procedimiento de vulcanización de la invención comprende la preparación de una composición de vulcanización según se ha descrito anteriormente. La vulcanización se lleva a cabo de manera convencional a temperaturas comprendidas entre 100°C y 180°C, generalmente a aproximadamente 140°C.

45 En otro aspecto adicional la invención se refiere a un caucho vulcanizado obtenido a partir de la composición de vulcanización de caucho según se ha descrito arriba o según el procedimiento de vulcanización de la invención. Este caucho vulcanizado presenta un bajo contenido en ZnO, en particular inferior al presente en vulcanizados obtenidos con ZnO₂ como activador.

50 A continuación se describen ejemplos ilustrativos de la invención, expuestos para entender mejor la invención, y en ningún caso deben considerarse como una limitación del alcance de la misma.

Ejemplos

Ejemplo 1

55 *Vulcanización de azufre que comprende el empleo del caucho de neumático granulado (TC) como activador*

60 *1) Caracterización de las muestras de caucho de neumático granulado (TC1, TC2 y TC5) utilizadas en la vulcanización*

En la vulcanización se utilizaron 3 muestras diferentes de caucho de neumático granulado.

65 Se hicieron análisis termogravimétricos (TG) para determinar de cada una de las muestras el contenido en polímero, el tipo de polímero y el contenido de carbón negro (CB).

Las figuras 2, 3 y 4 muestran el TG y DTG de cada muestra de caucho de neumático granulado, TC1, TC2 y TC5 respectivamente.

ES 2 357 710 A1

Se utilizó como instrumento un Metter TG30 equipado con un balance de alta resolución y un horno que podía ser programado para alcanzar aumentos de temperatura lineales.

El procedimiento básico para determinaciones termogravimétricas de formulaciones de caucho se muestra en la siguiente Tabla:

TABLA I
Condiciones experimentales de TG

Atmósfera	Temp. inicial, °C	Temperatura final, °C	Velocidad de calentamiento, °C·min ⁻¹	Flujo de gas, ml·min ⁻¹
Nitrógeno	30	550	10	50
Nitrógeno	550	300	30	50
Aire	300	1000	10	50

El método consta de 2 etapas. En la primera, la muestra se calienta hasta 550°C en atmósfera de nitrógeno para obtener información sobre el polímero y otros aditivos volátiles. La segunda etapa proporciona información sobre las cargas presentes en la mezcla. En esta parte del análisis, que se lleva a cabo en atmósfera oxidante, la muestra se calienta hasta 1000°C. Entre estas 2 etapas, hay una etapa de enfriamiento en atmósfera de nitrógeno hasta 300°C.

En la Tabla III se resumen los resultados obtenidos de la primera etapa del análisis TG (Figuras 2, 3 y 4) en atmósfera de nitrógeno.

TABLA II
Resultado del análisis TG en atmósfera de nitrógeno

Muestra	T _{d1} , °C	T _{d2} , °C	Pérdida masa ₁ , %	Pérdida masa ₂ , %	Contenido caucho, %	Contenido NR, phr	Contenido SBR, phr
TC1	366	442	33.2	28.1	61	54	46
TC2	376	447	46.6	18.5	65	72	28
TC5	370	447	36.3	27.5	64	57	43

La temperatura de descomposición del primer polímero fue 366°C, 376°C y 370°C y para el segundo polímero fue 442°C, 447°C y 447°C para TC1, TC2 y TC5 respectivamente. Tal y como ha sido divulgado por Borros *et al.* [J. Thermal Anal and Calorim 67(3), 513-522, (2002)], los análisis TG pueden ser utilizados para determinar el tipo de polímero en una formulación de caucho. Basándose en los resultados obtenidos y teniendo en cuenta la composición convencional de neumáticos se pudo concluir que las muestras consisten en NR y SBR.

TC1 contiene 54 phr de NR y 46 phr de SBR:

TC2 contiene 72 phr de NR y 28 phr de SBR; y

TC5 contiene 57 phr de NR y 43 phr SBR.

La Tabla IV resume los resultados obtenidos en la segunda etapa del análisis TG (Figuras 2, 3 y 4) en atmósfera oxidante.

TABLA III
Resultados del análisis TG en una atmósfera Oxidante

Muestra	T _{d1} , °C	T _{d2} , °C	Pérdida masa ₁ , %	Pérdida Masa ₂ , %	Contenido caucho, %	Contenido CB, phr
TC1	566	666	29.2	1.9	61	51
TC2	561	–	30.0	–	65	46
TC5	553	589	14.2	17.2	64	49

Puede verse que el contenido CB de las muestras es muy similar:

51 phr para TC1; 46 phr para TC2 y 49 phr para TC5.

ES 2 357 710 A1

2) Vulcanización de azufre utilizando la aproximación de vulcanización de compuesto modelo (MCV)

Se utilizó el escualeno como molécula modelo para caucho natural y el CBS como acelerador para el estudio de la función del TC a lo largo de la reacción.

Se utilizó la misma concentración con ZnO estándar y con TC.

La receta básica para la vulcanización fue la siguiente:

TABLA IV

Receta de vulcanización de compuesto modelo

	<i>Receta de ref.</i>	<i>Muestra TC1</i>	<i>Muestra TC2</i>	<i>Muestra TC5</i>
<i>Ingredientes</i>	<i>Concentración, phr</i>	<i>Concentración, phr</i>	<i>Concentración, phr</i>	<i>Concentración, phr</i>
<i>Escualeno</i>	100	100	100	100
<i>CBS</i>	1.2	1.2	1.2	1.2
<i>Azufre</i>	2	2	2	2
<i>ZnO</i>	5	–	–	–
<i>TC</i>	–	5	5	5
<i>Ácido esteárico</i>	2	2	2	–

Como puede verse la concentración en la receta de referencia (convencional) la cantidad de ZnO fue de 5 phr y en las recetas según la composición de la invención (muestras TC1, TC2 y TC5) la cantidad de activador fue también de 5 phr (TC). En la muestra TC5 en particular no se utilizó ácido esteárico para analizar si este componente podría ser eliminado de la composición sin afectar al proceso de vulcanización.

Las reacciones de vulcanización se realizaron en diferentes recipientes. Se utilizó un baño termostático de aceite ajustado a 140°C. Las mezclas modelo fueron agitadas continuamente para garantizar su homogeneidad y las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera de N₂ para evitar la oxidación de los dobles enlaces de escualeno. Durante la reacción los recipientes se sacaron del baño de aceite a diferentes tiempos y las reacciones fueron rápidamente detenidas en frío.

Se utilizaron dos métodos analíticos de HPLC para cubrir dos aspectos del proceso: la desaparición del acelerador (CBS) y la formación de reticulación (entrecruzamiento). Estos métodos se describen en: E. Garreta, *et al.*, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 55 (3), 82-85 (2002); y B. Vega, *et al.*, *Rubber Chemistry and Technology* 80 (5), 739-750 (2008).

De los dos métodos para el análisis de las muestras, en el primero, diseñado para el seguimiento de la descomposición de los acelerantes, las muestras se recogen a tiempos predeterminados se enfrían rápidamente y se extraen con acetonitrilo. El extracto se filtra con un filtro de peonza de 0,45 μm y se inyecta en un sistema de HPLC acoplada a un detector de UV. Las condiciones de análisis son las siguientes: flujo 1 mL/min, columna C18 de 5 μm de tamaño de partícula y 15 cm de longitud, longitud de detección 254 nm, eluyente Acetonitrilo 90% agua 10%. En el segundo método las muestras se extraen con una mezcla de acetonitrilo:isopropanol:hexano, 72:17:11. El extracto se filtra de la misma manera que en el método 1 y se inyecta en un cromatógrafo de HPLC acoplado a un detector de UV. Las condiciones de análisis son las siguientes: flujo 1 mL/min, columna C18 de 5 μm de tamaño de partícula y 15 cm de longitud, longitud de detección 230 nm, eluyente acetonitrilo:isopropanol:hexano, 72:17:11.

La aproximación de vulcanización de compuesto modelo (MCV) se llevó a cabo después de haber caracterizado las muestras TC.

ES 2 357 710 A1

REIVINDICACIONES

1. Una composición de vulcanización de caucho que comprende caucho de neumático granulado como activador.

5 2. Una composición de vulcanización de caucho según la reivindicación 1, que comprende además un acelerador seleccionado del grupo de: benzotiazoles, benzotiazolsulfenamidas, tiuramas, ditiocarbamatos, aminas y mezclas.

10 3. Una composición de vulcanización de caucho según la reivindicación 2, en el que el acelerador es una benzotiazolsulfenamida.

4. Una composición de vulcanización de caucho según la reivindicación 3, en la que el acelerador es N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida.

15 5. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que además comprende un caucho natural o sintético.

6. Una composición de vulcanización de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende además azufre.

20 7. Una composición de vulcanización de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además un ácido graso saturado.

25 8. Una composición de vulcanización de caucho según la reivindicación 4, que comprende además escualeno como monómero de vulcanización, azufre elemental y ácido esteárico.

9. Un procedimiento para la vulcanización de azufre que comprende preparar una composición de vulcanización de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

30 10. Un procedimiento de vulcanización de caucho según la reivindicación 9, en el que el caucho que se vulcaniza es natural o sintético.

11. Un procedimiento de vulcanización de caucho según la reivindicación 9 o 10, en el que el acelerador es benzotiazolsulfenamida, tiurano o sus mezclas.

35 12. Un procedimiento de vulcanización de caucho según la reivindicación 11, en el que el acelerador es N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida.

40 13. Un caucho vulcanizado obtenido a partir de la composición de vulcanización de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

45

50

55

60

65

ES 2 357 710 A1

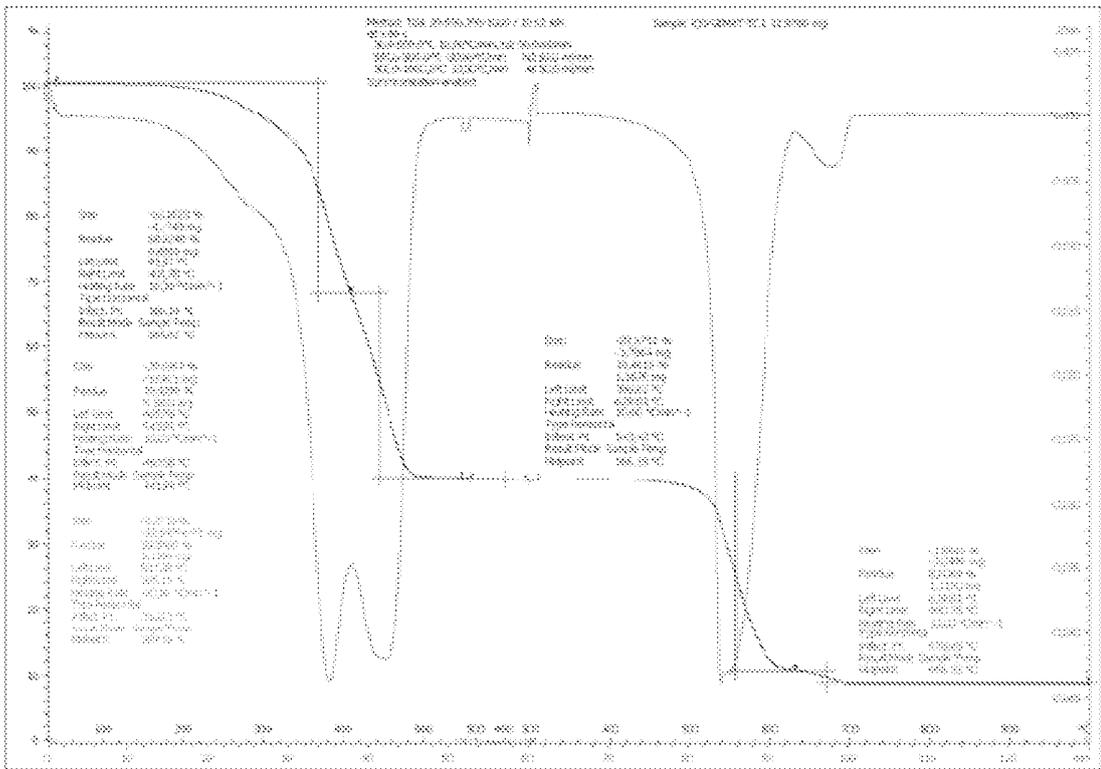


FIG 1

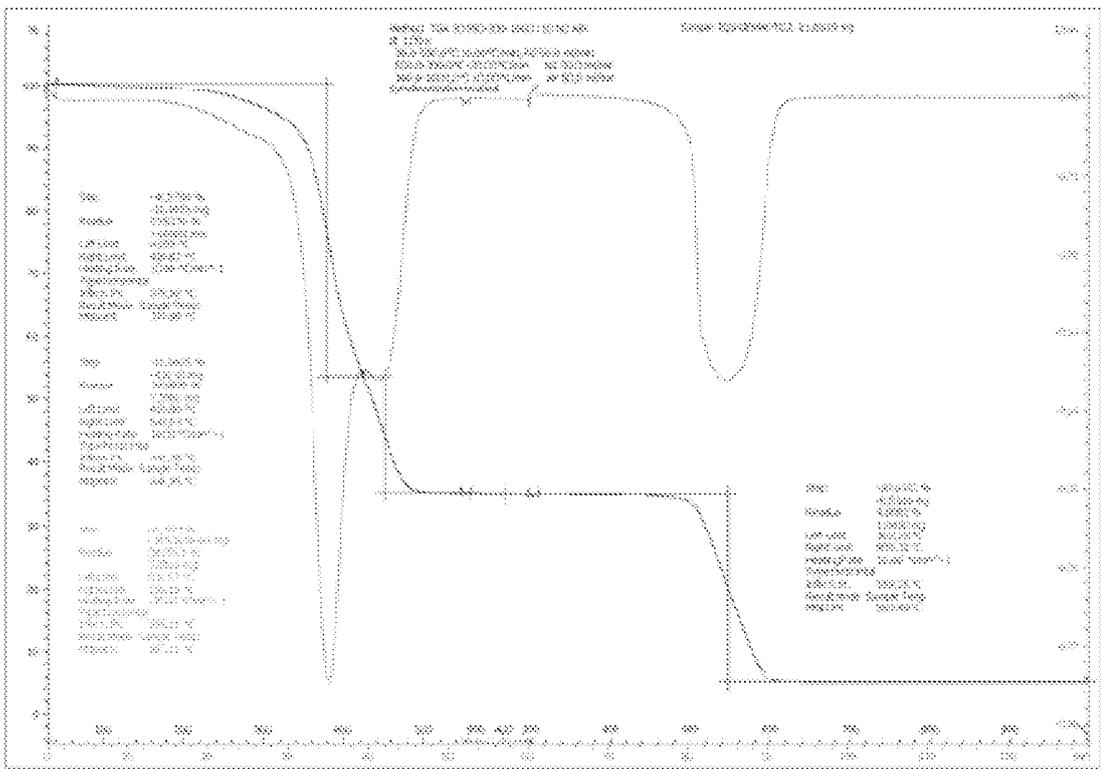


FIG 2.

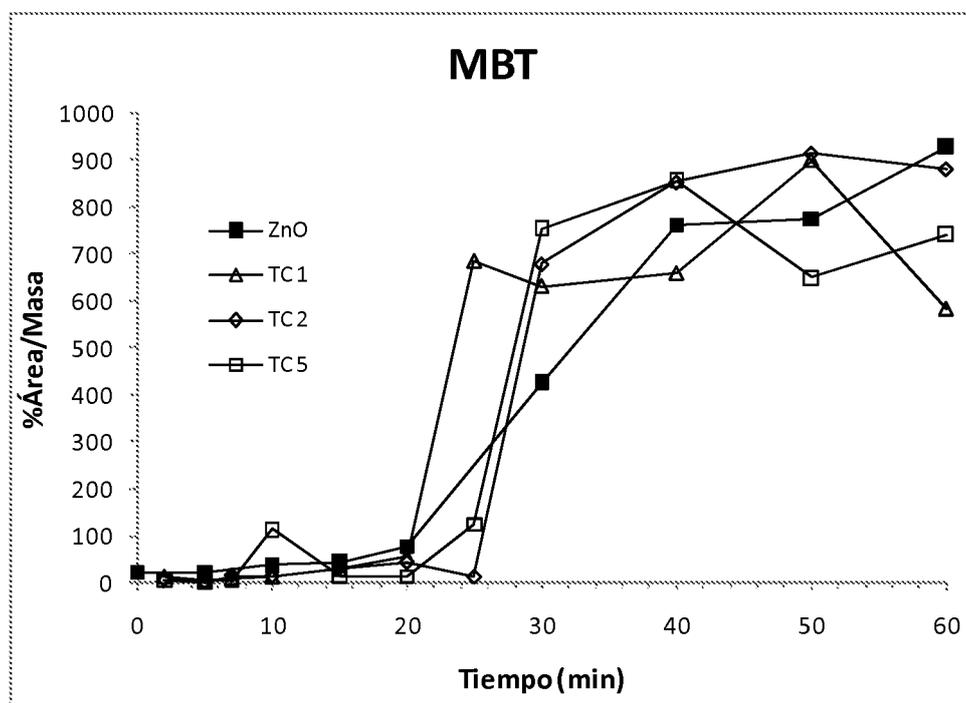


FIG 5

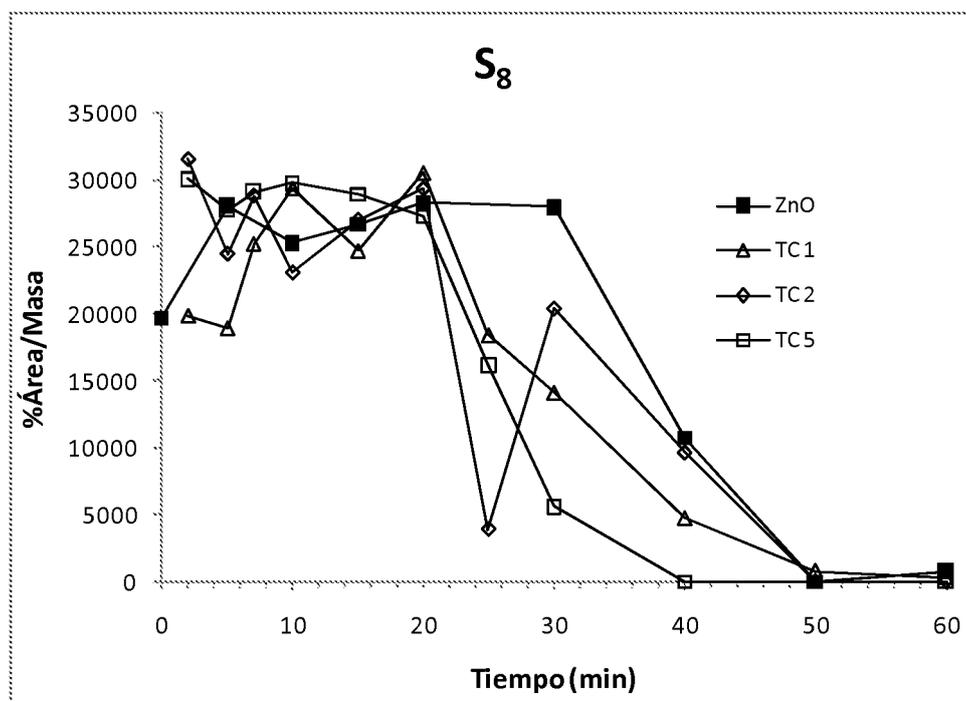


FIG 6

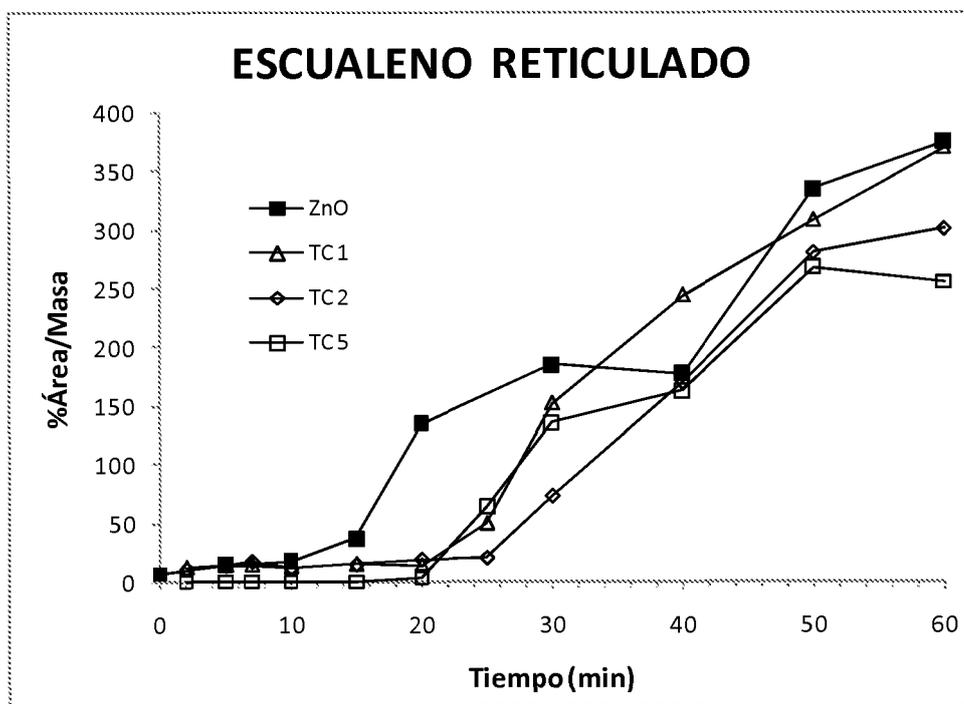


FIG. 7.

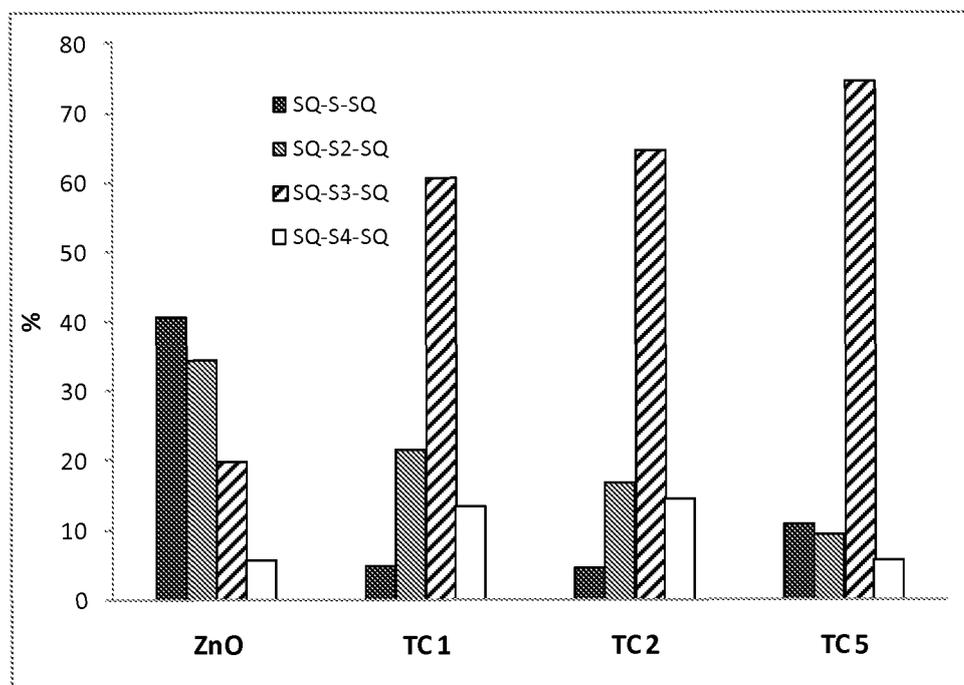


FIG. 8



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200930840

②② Fecha de presentación de la solicitud: 14.10.2009

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C08L17/00** (01.01.2006)
C08L21/00 (01.01.2006)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	MYHRE, M.J. "Compounding with recycled scrap Rubber", Rubber World, 2005, Volumen 231, Número 6, páginas 26-29. Ver Tabla 5.	1-13
X	KIM, J. K. et al. "New technology of Crumb Rubber Compounding for Recycling of Waste Tires", Journal of Applied Polymer Science, 2000, Volumen 78, páginas 1573-1577. Ver Tabla II.	1-13
X	WO 0027915 A1 (BENNET INTELLECTUAL BV et al.) 18.05.2000, página 2, líneas 15-25; página 4, línea 10 – página 5, línea 5; Tabla 1.	1-13

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
02.03.2011

Examinador
M. Bautista Sanz

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 02.03.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-13	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-13	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Doc.	Número Publicación o Identificación	Fecha Pub.
D01	MYHRE, M.J. Rubber World, Vol. 231, N.6 , pp. 26-29.	2005
D02	KIM, J. K. et al. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 78, pp. 1573-1577.	2000
D03	WO 0027915 A1 (BENNET INTELLECTUAL BV et al.)	18.05.2000

El objeto de la invención es una composición de vulcanización con caucho de neumático granulado, el procedimiento de vulcanización y el caucho vulcanizado.

Es conocido del estado de la técnica composiciones de vulcanización de caucho en las que intervienen distintos porcentajes de caucho de neumático granulado (Ver documentos D01-D03).

El documento D01 divulga una formulación de caucho natural que incorpora granulados de caucho neumático además de los componentes habituales en este tipo de composiciones (azufre, N-ciclohexilbenzotiazolsulfenamida (CBS) como acelerador, ácido esteárico, etc) (Tabla 5).

El documento D02 divulga una composición para el procesamiento de caucho que comprende caucho de neumático granulado, azufre y disulfuro de tetrametiltiurama (TMDT) como acelerador además de otros componentes tales como dietilenglicol, etc (Tabla II).

El documento D03 divulga una composición de caucho que comprende residuos de caucho de neumático molidos (entre el 5 y el 70%) además de otros componentes (caucho virgen natural o sintético o mezclas, EPDM-EVA, aceite de parafina) y aditivos de vulcanización convencionales (página 2, líneas 15-25; página 4, línea 10-página 5, línea 5; Tabla 1).

En consecuencia, a la vista de lo divulgado en D01 a D03, la invención tal y como se define en las reivindicaciones 1 a 13 de la solicitud, carece de novedad (Art. 6.1. Ley patentes 11/1986).