



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 017**

51 Int. Cl.:
C08J 11/14 (2006.01)
C08J 11/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03747773 .4**
96 Fecha de presentación : **18.09.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1618140**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.01.2006**

54 Título: **Reducción de caucho.**

30 Prioridad: **22.04.2003 CA 2426253**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.10.2011

73 Titular/es: **Brian, H. Harrison**
193 Knudson Drive
Kanata, Ontario K2K 2C2, CA
Hooper, Hurdon, A.

72 Inventor/es: **Harrison, Brian, H. y**
Hooper, Hurdon, A.

74 Agente: **De Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 367 017 T3

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

DESCRIPCIÓN

Reducción de caucho.

Campo de la invención

5 La invención se refiere a la reducción del caucho, y más concretamente a la reducción de caucho usando técnicas de extracción con disolventes a una temperatura subcrítica.

Antecedentes de la invención

10 Se estima que, en muchos países, el número de cubiertas usadas producidas al año es aproximadamente igual a la población del país. Como ejemplo, hay más de 250 millones de cubiertas usadas anualmente en los Estados Unidos. Los métodos de tratamiento de estas cubiertas usadas se pueden situar, de forma general, en dos categorías; eliminación y recuperación. El primer grupo incluye el depósito en vertederos y el apilamiento, que son opciones cada vez más inaceptables por multitud de razones. Dentro del último grupo están las propuestas que usan las cubiertas casi en su estado original con, posiblemente, algún tratamiento físico. Los ejemplos de usos dentro del anterior grupo incluyen el uso como alfombrillas amortiguadoras de vibraciones y de impactos de escombros en operaciones de perforación o relleno de material en construcciones de carreteras y la quema como fuente de energía. La quema, a veces, y en ciertas áreas, ha representado hasta el 40% de las cubiertas que se están desechando. La mayoría de las aplicaciones del grupo anterior representan un volumen limitado de cubiertas y no aprovechan el valor económico dado a las materias primas durante la fabricación original de la cubierta.

20 Otro grupo de métodos de recuperación recurre a la obtención de un valor incrementado de los materiales constituyentes de una cubierta. Los constituyentes más importantes incluyen caucho natural y sintético, negro de carbono y acero, y los constituyentes menos importantes incluyen azufre y estabilizantes. A los procedimientos dentro de este grupo se les puede denominar procedimientos de reducción donde la cubierta va a ser reducida a sus constituyentes.

25 En la técnica se conoce la recuperación del caucho natural usando agua, y más concretamente vapor. Se ha descrito que el caucho natural se puede recuperar mediante tratamiento con vapor a temperaturas por encima de 100°C. Las presiones descritas incluyen la presión de vapor saturado del agua. Los métodos descritos prevén la desvulcanización del caucho natural y, posiblemente, alguna despolimerización, dependiendo de las condiciones concretas de la reacción.

30 Sin embargo, llega a ser práctica común recuperar el caucho natural a temperaturas alrededor de 200°C y presiones de alrededor de 1,38 MPa. Posteriormente, se determinó que los cauchos sintéticos no se podían recuperar usando estas últimas condiciones. D.S. LeBeau trata, en Science and Technology of Reclaimed Rubber (Ciencia y tecnología del caucho recuperado), Rubber Chemistry and Technology 40, 1967, 217-237, de la recuperación del caucho que incluye, caucho de estireno-butadieno (SBR), un caucho sintético, usando vapor. La Figura 1, Figura 1 de LeBeau, ilustra el efecto del tratamiento con vapor sobre el caucho natural y el SBR. El caucho natural se ablanda, es decir la viscosidad disminuye y se puede recuperar, cuando se expone a vapor a 1,38 MPa. Sin embargo, el SBR experimenta un ablandamiento efímero que es seguido de un endurecimiento prolongado. LeBeau indica que la tasa de endurecimiento aumenta al aumentar la temperatura. LeBeau indica además que la recuperación de cauchos sintéticos requiere, por lo tanto, agentes de recuperación o catalizadores.

40 Un procedimiento usado para la reducción de cubiertas usadas, que incluyen cauchos sintéticos, es la pirolisis. En un procedimiento típico de pirolisis, las cubiertas son sometidas a temperaturas entre 600 y 900°C o bien en una atmósfera inerte o a vacío. Este procedimiento produce aceites ligeros y un residuo carbonizado donde el residuo carbonizado contiene negro de carbono y carbono pirolítico formado por la carbonización del hidrocarburo del caucho.

45 Por lo general, no se ve la pirolisis como un procedimiento de reducción deseable. Reduciéndose el hidrocarburo del caucho a aceites ligeros o carbonizados, o bien carbonizándose hasta carbonizar los productos finales de un procedimiento de pirolisis, no se retiene mucho del valor económico asociado al hidrocarburo original del caucho y al negro de carbono.

50 Los procedimientos de reducción incluyen habitualmente los pasos o procesos de desvulcanización y de despolimerización. El proceso de desvulcanización rompe los enlaces azufre-azufre y azufre-carbono que reticulan las moléculas de caucho. El proceso de desvulcanización produce un residuo sólido en el que la masa del residuo sólido es aproximadamente el 100% de la masa original de la cubierta. El residuo sólido contiene hidrocarburo del caucho y negro de carbono, en el que el hidrocarburo del caucho contiene cualquier hidrocarburo con un peso molecular superior al del aceite que se origina a partir del caucho inicial. El hidrocarburo del caucho tiene un peso molecular medio que, generalmente, es inferior al del caucho inicial pero mucho mayor que el del aceite, donde el aceite tiene un peso molecular medio de aproximadamente 500, o menos.

55 El proceso de despolimerización reduce el peso molecular medio del hidrocarburo del caucho rompiendo los enlaces carbono-carbono del hidrocarburo del caucho hasta que, a su finalización, el hidrocarburo del caucho se haya redu-

cido a aceite. Por eso, el proceso de despolimerización, a su finalización, reduce el peso molecular desde alrededor de 200.000 a 500. Al final del proceso de despolimerización, la masa del residuo sólido es aproximadamente el 40% de la masa inicial de la cubierta. En este punto, el residuo sólido es únicamente negro de carbono, habiéndose reducido el hidrocarburo del caucho completamente a aceite.

5 La Figura 2a es una representación gráfica esquemática del % de finalización frente al tiempo, para un procedimiento típico de pirolisis. En un procedimiento típico de pirolisis, se produce un proceso de desvulcanización 202 y un proceso de despolimerización 204, sustancialmente, en paralelo. Como tales, los dos procesos se completan, aproximadamente, al mismo tiempo, es decir $t_v \approx t_p$. La Figura 2b muestra un procedimiento distinto al de la pirolisis en el que el proceso de desvulcanización 206 está separado del proceso de despolimerización 208. El cabo de un tiempo t_v , el proceso de desvulcanización 206 se completa, mientras que el proceso de despolimerización 208 es únicamente una fracción del camino hacia la finalización.

10 Una propuesta alternativa para reducir cubiertas usa técnicas de extracción con disolvente. La extracción con disolvente usa temperaturas elevadas en presencia de un disolvente para, al menos, desvulcanizar y, con frecuencia, despolimerizar el caucho. En casi la totalidad del trabajo en este área, el tratamiento se realiza a una temperatura y una presión que están por encima de los valores críticos de estos parámetros para el disolvente concreto en el que se está realizando el tratamiento.

15 Las condiciones de reacción supercríticas se definen por tener una temperatura de reacción que está por encima de la temperatura crítica y una presión que está por encima de la presión crítica. Las reacciones supercríticas se han realizado usando una diversidad de disolventes que incluyen alcoholes, disolventes orgánicos y agua. Muchos de los trabajos que usan condiciones de reacción supercríticas han estado dirigidos a la despolimerización exhaustiva del caucho. En particular, el trabajo se ha dirigido a la reducción del caucho a aceite. Se ha descubierto que el tratamiento supercrítico va a ser ventajoso en estos casos en los que se proporciona una velocidad de reacción factible para las reacciones de despolimerización requeridas. Sin embargo, como el aceite resultante, por lo general, va a ser usado como combustible, el valor económico del caucho es reduce a un nivel por debajo del que se impartía a la cubierta durante el tratamiento inicial.

20 Recientemente, el trabajo ha estado dirigido a la desvulcanización del caucho mientras que se mitigaba la despolimerización de los hidrocarburos desvulcanizados. Manteniendo la longitud de la cadena hidrocarbonada cerca de su valor original, se mantiene una proporción más alta del valor económico impartido al caucho durante el tratamiento inicial. La Patente de EE.UU. 6.548.560, a Kovalak y colaboradores, describe el uso de un tratamiento subcrítico con un disolvente seleccionado de alcoholes y cetonas, mientras que la Patente de EE.UU. 5.891.926, a Hunt y colaboradores, describe unas condiciones de tratamiento subcrítico con el uso de 2-butanol como disolvente. El uso de los anteriores disolventes permiten temperaturas de tratamiento por debajo de 300°C, que Kovalak y colaboradores presentan como algo importante en la reducción de la cantidad de degradación de los polímeros. Por eso, su enfoque está en disolventes que tengan una temperatura crítica entre 200 y 350°C. Hunt y colaboradores, y Kovalak y colaboradores, no describen, sin embargo, la desvulcanización completa del caucho.

30 Sin embargo, muchos disolventes orgánicos son costosos y tienen propiedades que los hacen menos que deseables en lo que respecta a la salud y a consideraciones de seguridad. Por ejemplo, el 2-butanol es inflamable, tiene un bajo punto de inflamación y es irritante.

40 El documento DE 9910 C describe un método para la recuperación del caucho a partir del caucho vulcanizado usado, que emplea un recipiente que contiene agua caliente o en ebullición en el compartimento o compartimentos más bajos, caucho u otro material en el compartimento de en medio, de forma que el fuego en el compartimento o compartimentos de arriba no puedan prender el caucho en el compartimento de en medio, sino únicamente fundirlo.

El documento U.S. 6.362.241 B1 describe un procedimiento y un aparato para la producción de sustitutos del polímero virgen.

45 El documento GB 1.384.555 A describe un método de degradación del caucho para producir materiales útiles. El método emplea un disolvente orgánico en fase gaseosa en, o por encima de, su temperatura crítica.

El documento U.S. 6.548.560 B1 proporciona un procedimiento de vulcanización de cauchos curados que emplea como disolvente alcoholes y cetonas, o una combinación de ellos.

El documento U.S. 2.079.489 describe un procedimiento para recuperar caucho.

50 El documento GB 160.779 A describe un procedimiento para la recuperación de caucho que emplea glicerina y parafina como aditivos en el procedimiento.

Sumario de la invención

La invención está dirigida a un método para la reducción del caucho. Un objeto de la invención es mitigar uno o más inconvenientes de la técnica anterior. Un objeto más de la invención es proporcionar un método para la reducción

del caucho, que incluye caucho sintético, usando un disolvente que incluye agua, donde al menos una porción del producto de reacción tiene un peso molecular que es superior al de los aceites.

5 Según un aspecto de la invención, se proporciona un método para reducir caucho vulcanizado. El método comprende los pasos de calentar el caucho, en el que el caucho incluye caucho sintético, en presencia de un disolvente, en el que el disolvente incluye agua a temperatura por debajo de la temperatura crítica del disolvente; proporcionar una presión que sea al menos igual a la presión de vapor saturado del disolvente, a esa temperatura; y mantener la temperatura y la presión durante un tiempo suficiente para desvulcanizar el caucho y producir un producto de reacción que sea principalmente una fase sólida e incluya el hidrocarburo del caucho.

10 Según otro aspecto de la invención, se proporciona un método para reducir una cubierta vulcanizada. El método comprende los pasos de calentar el caucho, en el que el caucho incluye caucho sintético, en presencia de un primer disolvente, en el que el primer disolvente incluye agua a temperatura por debajo de la temperatura crítica del primer disolvente; proporcionar una presión que sea al menos igual a la presión de vapor saturado del disolvente, a esa temperatura; mantener la temperatura y la presión durante un tiempo suficiente para desvulcanizar el caucho y producir un producto de reacción que sea principalmente una fase sólida e incluya el hidrocarburo del caucho; lavar y secar la fase sólida del producto de reacción; disolver el hidrocarburo del caucho en un segundo disolvente, siendo el segundo disolvente apropiado para la disolución del hidrocarburo del caucho en él; separar el negro de carbono del producto de reacción, y separar el segundo disolvente del hidrocarburo del caucho.

15 Otros aspectos y ventajas de la invención, así como la estructura y la operación de diversas realizaciones de la invención, serán evidentes para los expertos habituales en la técnica al revisar la siguiente descripción de la invención junto con los dibujos que la acompañan.

20 Breve descripción de los dibujos

Se describirá la invención haciendo referencia a los dibujos que la acompañan, en los que:

La Figura 1 es un diagrama esquemático de la viscosidad frente al tiempo, para el caucho natural y el SBR;

25 La Figura 2a es una representación gráfica esquemática que ilustra el % de finalización frente al tiempo, para un procedimiento de reducción por pirolisis;

La Figura 2b es una representación gráfica esquemática que ilustra el % de finalización frente al tiempo, para un procedimiento de reducción distinto a la pirolisis;

La Figura 3 es una representación gráfica esquemática de la masa del residuo sólido frente a las etapas del procedimiento de reducción;

30 La Figura 4 es un diagrama de flujo de un procedimiento para reducir cubiertas según una realización de la invención;

La Figura 5 es un diagrama de flujo de un procedimiento para reducir cubiertas según otra realización de la invención; y

35 La Figura 6 es un diagrama de flujo de un procedimiento para reducir cubiertas según una realización más de la invención.

Números semejantes identifican características semejantes dentro de los dibujos.

Descripción detallada de la invención

40 Una realización de la actual invención proporciona un método para la reducción del caucho usando agua subcrítica, es decir, el procedimiento de reducción se produce a una temperatura por debajo de la temperatura crítica del agua. El término "temperatura crítica del agua", según se usa aquí, se define como la temperatura por encima de la cual el vapor no se puede licuar mediante la aplicación de presión. La temperatura crítica del agua es de 374°C. El método permite al menos alguna separación de los procesos de desvulcanización y de despolimerización, usando un disolvente de bajo coste, no inflamable, no tóxico y no perjudicial para el medio ambiente.

45 Los parámetros del proceso para técnicas de fluidos subcríticos incluyen la presión, la temperatura, el disolvente y el tiempo. Sin estar ligado por la teoría, parece que la operación del proceso a temperaturas por debajo de la temperatura crítica del disolvente permite la separación de los procesos de desvulcanización y de despolimerización. La velocidad del proceso despolimerización disminuye hasta un grado en el que se separa de forma eficaz del paso de desvulcanización. Esto permite un control mejorado en lo que se refiere al grado que se permite que transcurra la despolimerización. En una realización de la invención, se varía el tiempo y la temperatura de reacción para completar sustancialmente la desvulcanización y una cantidad deseada de despolimerización.

50 La Figura 3 presenta una representación gráfica esquemática de la masa del residuo sólido frente a las etapas del procedimiento de reducción de la cubierta. Una línea 302 representa un procedimiento distinto de la pirolisis mien-

tras que una línea 312 representa un procedimiento típico de pirolisis. La línea 312, es decir un procedimiento típico de pirolisis, se completa en un punto 314 donde el hidrocarburo del caucho se ha reducido aceites ligeros y algo se ha carbonizado para dar productos carbonizados.

5 La línea 302 contiene una porción 304 de desvulcanización y una porción 308 de despolimerización. En un punto 306, el caucho inicial ha sufrido una desvulcanización sustancialmente del 100%. En el punto 306, la masa del residuo sólido es esencialmente el 100%, conteniendo el residuo sólido hidrocarburo del caucho y negro de carbono. Durante la porción 308 de despolimerización se reduce el peso molecular medio del hidrocarburo del caucho. Al final del proceso de despolimerización, el hidrocarburo del caucho es, sustancialmente, una mezcla de aceites y negro de carbono, donde los aceites tienen, por lo general, pesos moleculares medios inferiores a aproximadamente 500. El
10 residuo sólido, al final del proceso de despolimerización, es decir en el punto 310, es sustancialmente negro de carbono. La diferencia entre los puntos 310 y 314 representa la formación de productos carbonizados en el procedimiento de pirolisis.

En la Figura 4 se presenta el diagrama de flujo de un procedimiento de reducción según una realización de la invención. Se le proporciona a un reactor adecuado para las temperaturas y las presiones apropiadas para un tratamiento subcrítico, la materia prima de caucho con un disolvente, en el paso 402. La materia prima de caucho puede ser cualquier caucho vulcanizado que incluya caucho sintético. Los cauchos sintéticos habituales incluyen caucho sintético de poliisopreno, caucho de polibutadieno, caucho de estireno-butadieno, caucho de isopreno-butadieno, caucho de estireno-isopreno, caucho de estireno-isopreno-butadieno, caucho nitrilo, caucho de bromobutilo, y caucho de clorobutilo. La anterior lista de cauchos no significa que vaya a ser limitadora. Tras la consideración de la lista anterior, para un experto en la técnica serán evidentes otros cauchos apropiados. En la presente realización puesta como ejemplo, se usan cubiertas de automóviles como materia prima del caucho.
15
20

En la presente realización puesta como ejemplo, las cubiertas de automóviles usadas como materia prima de caucho están trituradas. El proceso de trituración produce trozos de caucho con dimensiones anisótropas. Los trozos tienen entre aproximadamente 1 y aproximadamente 4 mm de espesor y tenían una superficie específica de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 5 cm². Los trozos tienen, más habitualmente, entre aproximadamente 1 y aproximadamente 2 mm de espesor y tienen una superficie específica de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 2 cm². Mientras que la materia prima de caucho ha sido triturada en la anterior realización, la invención no está limitada en modo alguno a un tamaño concreto de la materia prima de caucho. Por ejemplo, el método de la invención se puede aplicar también a cubiertas enteras. Por eso, el método de la invención es independiente del tamaño de la materia prima de caucho.
25
30

Al reactor se le proporciona un disolvente en el paso 404. En la presente realización puesta como ejemplo, el disolvente es agua. La cantidad de disolvente proporcionado es suficiente para proporcionar la presión de vapor saturado del disolvente, a la temperatura de reacción, mientras que se mantiene algo de disolvente en el reactor. En la presente realización puesta como ejemplo, el disolvente dentro del reactor es suficiente para que la materia prima de los neumáticos se sumerja en el disolvente a la temperatura de reacción y permanezca así durante lo que dura del procedimiento de reducción. En una reacción alternativa, la materia prima del caucho se sitúa en un cesto, de forma que el caucho está por encima del nivel del disolvente durante lo que dura el procedimiento de reducción.
35

El reactor se calienta a la temperatura de reacción, T, en el paso 406. Para mantener una reacción subcrítica, la temperatura de reacción debe ser inferior a la temperatura crítica del disolvente. En la presente realización puesta como ejemplo, la temperatura es inferior a 374°C. En una realización de la invención, la temperatura de reacción está preferiblemente entre aproximadamente 260°C y aproximadamente 370°C. La temperatura de reacción está más preferiblemente entre aproximadamente 290°C y aproximadamente 320°C.
40

Antes de alcanzar la temperatura de reacción deseada, se purga el aire presente en el reactor. En la presente realización puesta como ejemplo, el aire presente en el reactor se purga con vapor generado durante el paso del calentamiento. Otros medios apropiados para purgar el aire del reactor, incluyendo la purga con un gas inerte, serán evidentes para los expertos en la técnica. Una vez que se ha purgado el aire, el reactor se aísla herméticamente del ambiente externo.
45

Se proporciona una presión a un reactor en el paso 408. Esta presión es igual, o superior, a la presión de vapor saturado del disolvente, a la temperatura de reacción. En la presente realización puesta como ejemplo, la presión de la reacción es la presión de vapor saturado del agua, a la temperatura de reacción. Esta presión se crea solamente por el vapor presente en el reactor. Por ejemplo, para una temperatura de reacción de 300°C, la presión es de 8,5 MPa. En una realización alternativa, se proporcionan presiones superiores a la presión de vapor saturado del disolvente mediante la aplicación de un gas inerte a la cámara de reacción. Los gases inertes apropiados para esta presurización del reactor incluyen, pero no se limitan a, nitrógeno y argón. Otros medios para proporcionar presiones por encima de la presión de vapor saturado del agua serán evidentes para los expertos en la técnica. El uso de medios para proporcionar una presión, que sean independientes de la generación de vapor, permite el control de la fracción de vapor presente en el reactor.
50
55

La reacción continúa en el paso 410, durante un tiempo t, para producir un producto de reacción. El producto de reacción producido según el método de la presente realización de la invención, puesta como ejemplo, incluye hidro-

carburo del caucho, negro de carbono y azufre. El producto de reacción puede incluir también, dependiendo de los parámetros exactos de la reacción, aceite procedente de al menos una despolimerización parcial del hidrocarburo del caucho, y materia prima de caucho vulcanizado. El producto de reacción se puede dividir, por lo general, en una fase sólida y una fase líquida. La fase sólida contiene el hidrocarburo del caucho, negro de carbono y algo de caucho vulcanizado. La fase líquida contiene algo del aceite que se produce. La fase líquida estará presente como en una suspensión con agua. Aunque no está limitado por la teoría, se cree que el azufre se disuelve en el agua durante la reacción. Luego, al enfriarse, el azufre precipita a partir del agua, y se deposita sobre la fase sólida.

En la Figura 5 se presenta un diagrama de flujo de un procedimiento de reducción según otra realización de la invención. El procedimiento incluye los pasos presentados en la Figura 4. El procedimiento según esta realización de la invención incluye además el lavado y el secado de la fase sólida en el paso 501. En esta realización, la fase sólida se lava con agua. En el paso 502, la fase sólida del producto de reacción se trata con un disolvente. En esta realización este disolvente es ciclohexano. También está dentro del alcance de la invención el uso de otros disolventes, incluyendo tolueno, apropiados para la disolución del hidrocarburo del caucho. El uso de otros disolventes y mezclas de disolventes, apropiados para la disolución del hidrocarburo del caucho, que pueden incluir hidrocarburos de peso molecular variable, será evidente para un experto en la técnica. Se separa luego el negro de carbono en el paso 504 usando métodos de filtración. Será evidente para un experto en la técnica que se puede poner en práctica cualquiera de las técnicas apropiadas para la separación del negro de carbono del producto de reacción disuelto. También será evidente que el paso 504 se puede omitir para las materias primas de chacho que no incluyan negro de carbono.

En la Figura 6 se presenta un diagrama de flujo de un procedimiento de reducción según una realización más de la invención. El procedimiento incluye los pasos presentados en la Figura 5. El procedimiento según esta realización de esta invención incluye, además, el paso de separar el disolvente del hidrocarburo del caucho. Las técnicas apropiadas para separar el disolvente del hidrocarburo del caucho serán evidentes para un experto en la técnica. En esta realización, En esta realización se usa la evaporación para separar el disolvente del hidrocarburo del caucho.

Las realizaciones de la invención, como se han perfilado anteriormente, son aplicables y apropiadas en procedimientos en continuo, semicontinuo y por cargas.

Aunque el disolvente preferido en la actualidad es el agua, también abarca una mezcla de otro disolvente o disolventes con agua. En una realización alternativa de la invención, el disolvente de extracción es una mezcla de disolventes, donde la mezcla incluye agua, de forma que el agua juega un papel en el procedo de extracción/desvulcanización. Por ejemplo, se usaron mezclas de disolventes que incluían 10 por ciento en peso, y 30 por ciento en peso, de etanol en agua en los procedimientos de reducción realizados a temperaturas de 280°C, y 290°C y superiores. Se descubrió que el % de desvulcanización era aproximadamente el mismo cuando se usaba el disolvente mixto que si se comparaba con el 100% de agua. Se contempla que los alcoholes y los disolventes orgánicos son aplicables para mezclarlos con agua con el fin de formar el disolvente de extracción.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos que tienen únicamente el propósito de ser una ilustración, y no se van a considerar como limitadores del alcance de la invención o de la manera en que se vaya a poner en práctica.

Ejemplos 1-14

En la totalidad de los ejemplos, la materia prima de caucho provenía de cubiertas usadas de automóviles. Las cubiertas se trataron para retirar cualquier cinturón de acero o de fibra contenidos en ellos. El caucho se trituró para producir lascas o recortes que tienen forma irregular. Las lascas y recortes tenían, por lo general, entre aproximadamente 1 y aproximadamente 4 mm de espesor y tenían una superficie específica de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 2 cm².

En todos los experimentos se usó un reactor capaz de operar a temperaturas de hasta 500°C y presiones de hasta 35,5 MPa. El reactor se cargó con entre aproximadamente 20 y aproximadamente 30 g de caucho, y aproximadamente 100 ml de agua. En la mayoría de los experimentos, la muestra de caucho se sumergió en agua en el reactor. En algunos experimentos, la muestra de caucho se mantuvo en un cesto perforado por encima del agua. El calentamiento se inició con una válvula en el reactor que permanecía abierta. Esta válvula se cerró después de que la vasija hubiera alcanzado una temperatura superior a 100°C. Esto permitió la purga de aire del reactor con vapor generado durante el calentamiento del reactor. La temperatura se elevó a la temperatura de reacción deseada y la reacción continuó o bien durante una o durante cinco horas. Al final del tiempo de reacción deseado, el reactor se enfrió a temperatura ambiente y se retiró el contenido.

La naturaleza y la cantidad relativa de los productos de reacción presentes al final de una reacción están en función de las condiciones concretas de reacción. Los productos de reacción pueden incluir caucho vulcanizado, hidrocarburo del caucho, aceite y negro de carbono. El caucho vulcanizado, el hidrocarburo del caucho y el negro de carbono estaban presentes en la fase sólida mientras que el aceite estaba presente en la fase líquida. La fase sólida se lavó con agua y se secó en un horno a 100°C hasta peso constante. Este paso de lavado retiró cualquier azufre que estuviera sobre el producto de reacción.

El rendimiento del procedimiento de reducción del caucho de los ejemplos 1-14 se presenta en la Tabla 1. El rendimiento (%) se define mediante la siguiente expresión.

$$\text{Rendimiento (\%)} = \left(\frac{\text{masa de la fase s\u00f3lida}}{\text{masa de la materia prima de caucho}} \right) \times 100$$

5 El rendimiento, seg\u00fan se calcul\u00f3 anteriormente, disminuir\u00e1 con la despolimerizaci\u00f3n. A partir de la Tabla 1, es evidente que la despolimerizaci\u00f3n comienza a producirse alrededor de 320\u00b0C. El ejemplo 7 se realiz\u00f3 con la materia prima de caucho suspendida en el vapor. El grado de despolimerizaci\u00f3n aument\u00f3 con los aumentos de la temperatura de reacci\u00f3n y con el aumento del tiempo de reacci\u00f3n.

10 El hidrocarburo del caucho de los ejemplos 6, 8 y 9 se analiz\u00f3 para ver el contenido de azufre. El contenido de azufre del hidrocarburo del caucho era del 0,19; 0,18 y 0,22%, para los ejemplos 6, 8 y 9, respectivamente. Por lo tanto, el contenido de azufre medido es m\u00e1s bajo que el de la materia prima del caucho, lo que indica que el azufre se extrae del caucho.

Tabla 1. Tanto por ciento de desvulcanizaci\u00f3n como una funci\u00f3n del tiempo y la temperatura de reacci\u00f3n.

Ejemplo	TEMPERATURA (\u00b0C)	DURACI\u00d3N (horas)	RENDIMIENTO (%)
1	260	1	100
2	270	1	100
3	280	1	100
4	290	1	100
5	290	5	100
6	300	1	100
7	300	1	100
8	320	1	95
9	320	5	86
10	330	5	78
11	340	5	63
12	350	5	50
13	360	5	45
14	370	5	44

15 Se us\u00f3 un procedimiento de separaci\u00f3n multipasos para separar los diversos componentes de la fase s\u00f3lida. La fase s\u00f3lida se mezcl\u00f3 con ciclohexano, se calent\u00f3 y se mantuvo a 60\u00b0C, y se agit\u00f3 durante 1 hora. Durante este procedimiento, el hidrocarburo del caucho se disolvi\u00f3 en el ciclohexano. Se hizo pasar la mezcla a trav\u00e9s de un colador de malla met\u00e1lica para retirar cualquier caucho vulcanizado, que no se hubiera disuelto en el ciclohexano. Se pes\u00f3 cualquier caucho vulcanizado que se hubo retirado durante este paso de filtraci\u00f3n, y la masa se compar\u00f3 con la masa inicial de caucho. La fracci\u00f3n de la muestra que se desvulcaniz\u00f3 se calcul\u00f3 como un porcentaje. Los resultados se presentan en la Tabla 2.

20 A partir de la Tabla 2 es evidente que hay un cambio en la naturaleza de la desvulcanizaci\u00f3n entre aproximadamente 280\u00b0C y aproximadamente 290\u00b0C. A temperaturas de reacci\u00f3n por debajo de 290\u00b0C se est\u00e1 produciendo una desvulcanizaci\u00f3n m\u00ednima. Entre 260 y 280\u00b0C, el hidrocarburo del caucho y el negro de carbono se retiraron de la superficie de los trozos de caucho. El resto de los trozos de caucho permanecieron el\u00e1sticos. Por eso, los trozos experimentaron una desvulcanizaci\u00f3n superficial. Cuando reaccion\u00f3 a 290\u00b0C durante una hora, hubo un 31% de desvulcanizaci\u00f3n lo que indicaba que estaba produci\u00e9ndose una desvulcanizaci\u00f3n en masa. Cuando o bien se increment\u00f3 el tiempo de reacci\u00f3n a cinco horas, a una temperatura de reacci\u00f3n de 290\u00b0C (Ejemplo 5) o se elev\u00f3 la temperatura de reacci\u00f3n a 300\u00b0C (Ejemplo 6) o m\u00e1s, la muestra sufri\u00f3 la completa desvulcanizaci\u00f3n en masa. Por eso, hay una transici\u00f3n desde la desvulcanizaci\u00f3n de la superficie a la desvulcanizaci\u00f3n en masa.

Tabla 2. Tanto por ciento de desvulcanización como una función del tiempo y la temperatura de reacción.

Ejemplo	TEMPERATURA (°C)	DURACIÓN (horas)	DESVULCANIZACIÓN (%)
1	260	1	<1
2	270	1	<1
3	280	1	3
4	290	1	31
5	290	5	100
6	300	1	100
7	300	1	100
8	320	1	100
9	320	5	100
10	330	5	100

La mezcla que pasó a través del colador se hizo pasar a través de papel de filtro para separar el negro de carbono. El negro de carbono extraído se caracterizó midiendo su superficie específica. La adsorción del nitrógeno sobre el negro de carbono se midió a 77 K y se usó la ecuación de BET para estimar la superficie específica. Se midió una superficie específica de 60 m²/g para el negro de carbono del Ejemplo 8. El negro de carbono extraído se aproxima al usado en la fabricación de cubiertas.

Finalmente, se evaporó el ciclohexano para que dejara el hidrocarburo del caucho. El peso molecular del hidrocarburo del caucho se determinó usando cromatografía de filtración en gel. El peso molecular medio ponderado del hidrocarburo del caucho se presenta en la Tabla 3. Hay una mínima despolimerización que tiene lugar hasta una temperatura de reacción de 320°C.

Tabla 3. Peso molecular medio ponderado como una función del tiempo y la temperatura de reacción.

Ejemplo	TEMPERATURA (°C)	DURACIÓN (horas)	PESO MOLECULAR (medio ponderado)
4	290	1	98.000
6	300	1	99.000
7	300	1	102.200
8	320	1	43.600
10	330	5	11.900

El método según las diversas realizaciones de la invención tiene en cuenta diversos productos finales. En primer lugar, los productos finales se podrían obtener directamente del reactor sin la posterior separación. Para las condiciones de reacción que producen la completa desvulcanización con una mínima despolimerización, el producto de reacción tendrá una relación de negro de carbono respecto a hidrocarburo del caucho que es aproximadamente igual a la del caucho original. Por eso, el producto de reacción se puede usar como un prolongador para las formulaciones del caucho. En segundo lugar, el producto final podría ser hidrocarburo del caucho extraído del producto de reacción y al que se le ha retirado su negro de carbono. Es además posible establecer las condiciones de reacción para ajustar el peso molecular del hidrocarburo del caucho. En tercer lugar, el negro de carbono que ha sido aislado del hidrocarburo del caucho, se puede aislar como un producto final. Se puede también proporcionar una mezcla, de una relación específica de negro de carbono e hidrocarburo del caucho. Por ejemplo, se podría usar negro de carbono con 10-20% de hidrocarburo del caucho para facilitar la mezcla de las formulaciones de negro de carbono en el caucho. Finalmente, se podría usar una reacción a baja temperatura para producir caucho pulverizado.

Será evidente para un experto en la técnica que las cubiertas pueden incluir cualquier cubierta de caucho vulcanizado que se pueda usar con fines de transporte. También será evidente para un experto en la técnica que se pueden usar como materia prima otros productos de caucho vulcanizado que incluyan caucho sintético.

5 También será evidente para un experto en la técnica que las condiciones de tratamiento anteriormente presentadas, lo son con respecto a una realización de la invención. La invención abarca aquellos parámetros de tratamiento, es decir, temperatura, presión, tiempo, que permitan el tratamiento subcrítico del caucho con un disolvente que incluya agua.

10 Aunque se ha descrito la invención según lo que se considera que actualmente van a ser las realizaciones más prácticas y preferidas, se debe entender que la invención no se limita a las realizaciones descritas. Los expertos habituales en la técnica comprenderán que se pueden hacer diversas modificaciones y funciones, y estructuras equivalentes sin salirse del espíritu y el alcance de la invención, como se define en las reivindicaciones. Por lo tanto, la invención, como se define en las reivindicaciones, debe estar de acuerdo con la interpretación más amplia posible para abarcar todas estas modificaciones y funciones, y estructuras equivalentes.

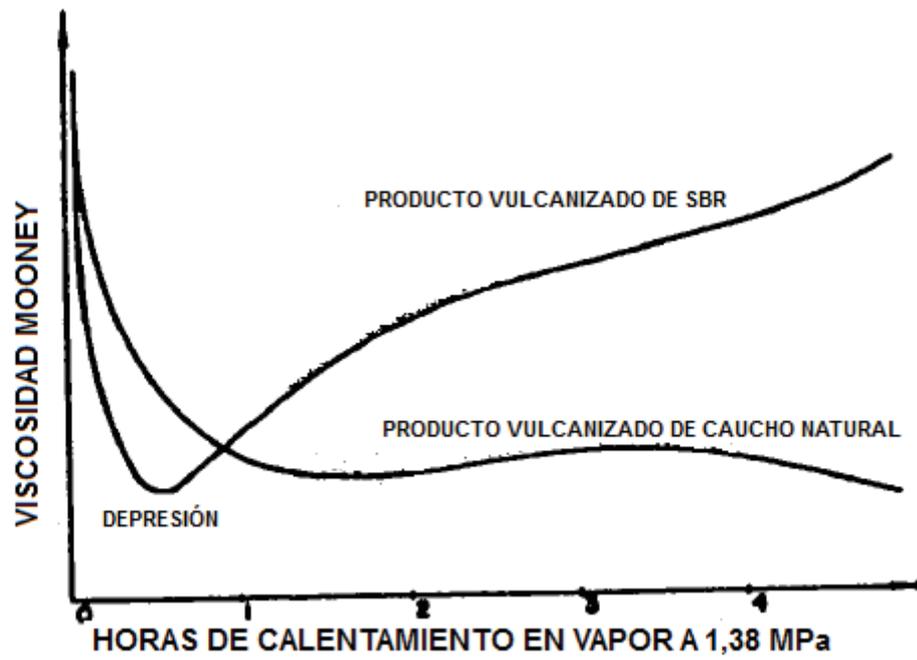
15 A la luz de su descripción aquí proporcionada, son posibles variaciones en la presente invención. Aunque se han mostrado ciertas realizaciones y detalles representativos a efectos de ilustrar la invención, será evidente para un experto en la técnica que se pueden hacer diversos cambios y modificaciones en ella, sin salirse del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un método para reducir caucho vulcanizado, estando presente el caucho vulcanizado en un reactor, y comprendiendo el método los pasos de:
 - purgar el aire del reactor;
- 5 2. calentar el caucho, en el que el caucho incluye caucho sintético, en presencia de un disolvente, en el que el disolvente incluye agua a una temperatura por debajo de la temperatura crítica del disolvente;
 - proporcionar una presión que sea, al menos, igual a la presión de vapor saturado del disolvente a esa temperatura; y
- 10 3. mantener la temperatura y la presión durante un tiempo suficiente para desvulcanizar el caucho y producir un producto de reacción que sea principalmente una fase sólida, e incluya hidrocarburo del caucho.
2. El método según la reivindicación 1, en el que el disolvente es agua.
3. El método según la reivindicación 1, en el que el disolvente es una mezcla de agua y un disolvente orgánico, y la mezcla proporciona propiedades de reducción similares a las del agua.
4. El método según la reivindicación 3, en el que el disolvente orgánico incluye alcohol.
- 15 5. El método según la reivindicación 4, en el que el disolvente orgánico es alcohol.
6. El método según la reivindicación 2, en el que la temperatura está entre aproximadamente 260°C y aproximadamente 350°C.
7. El método según la reivindicación 6, en el que la temperatura está entre aproximadamente 290°C y aproximadamente 320°C.
- 20 8. El método según la reivindicación 1, en el que la presión está proporcionada, al menos parcialmente, por presurización con un gas inerte.
9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 – 8, en el que el caucho es una cubierta.
10. El método según la reivindicación 9, en el que la cubierta es una cubierta completamente usada.
11. El método según la reivindicación 9, en el que la cubierta se tritura para producir trozos de cubierta.
- 25 12. El método según la reivindicación 11, en el que los trozos de cubierta tienen un tamaño de partícula entre aproximadamente 0,5 mm y aproximadamente 5 mm.
13. Caucho desvulcanizado en su superficie producido según el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 – 12.
- 30 14. Caucho desvulcanizado completamente producido según el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 – 12.
15. El método de la reivindicación 1, con el caucho vulcanizado incluido como caucho sintético por una cubierta vulcanizada, estando presente la cubierta en un reactor, comprendiendo el método los pasos de:
 - purgar aire del reactor;
- 35 2. calentar la cubierta, en el que la cubierta incluye caucho sintético, en presencia de un primer disolvente, en el que el primer disolvente incluye agua a una temperatura por debajo de la temperatura crítica del primer disolvente;
 - proporcionar una presión que sea, al menos, igual a la presión de vapor saturado del disolvente a esa temperatura; y
- 40 3. mantener la temperatura y la presión durante un tiempo suficiente para desvulcanizar el caucho y producir un producto de reacción que sea principalmente una fase sólida e incluya hidrocarburo del caucho;
 - lavar y secar la fase sólida del producto de reacción;
 - disolver el hidrocarburo del caucho en un segundo disolvente, siendo el segundo disolvente apropiado para la disolución, en él, del hidrocarburo del caucho;
 - separar el negro de carbón del producto de reacción; y

separar el segundo disolvente del hidrocarburo del caucho.

16. El hidrocarburo del caucho producido según el método de la reivindicación 15.
17. El hidrocarburo del caucho que ha sido desvulcanizado y al menos parcialmente despolimerizado según el método de la reivindicación 16, en el que un peso molecular del hidrocarburo del caucho es superior al peso molecular del aceite.
- 5
18. El hidrocarburo del caucho producido por el procedimiento de la reivindicación 15, en el que el hidrocarburo del caucho es una mezcla que incluye negro de carbono.
19. El hidrocarburo del caucho producido por el procedimiento de la reivindicación 15, en el que el hidrocarburo del caucho está sustancialmente exento de azufre.
- 10
20. El negro de carbono producido por el procedimiento de la reivindicación 15.
21. El negro de carbono según la reivindicación 20, en el que el negro de carbono tiene una superficie específica de 60 m²/g.
22. El negro de carbono según la reivindicación 20, en el que el negro de carbono se aproxima al usado para fabricar cubiertas.



Técnica anterior

Figura 1

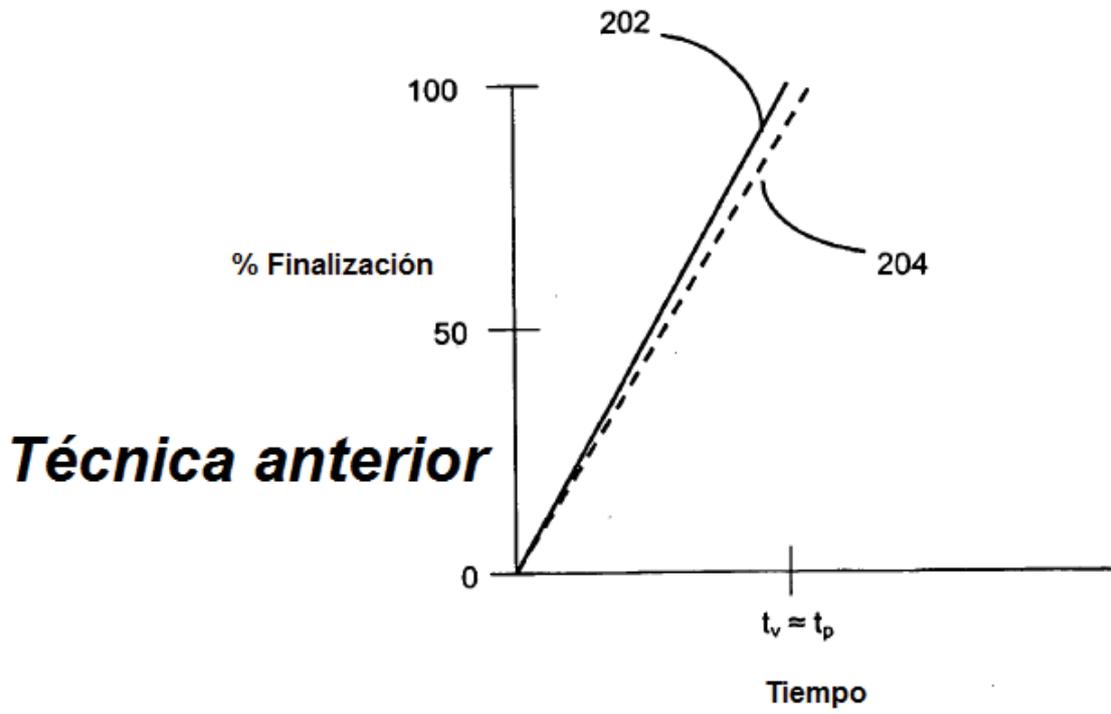


Figura 2a

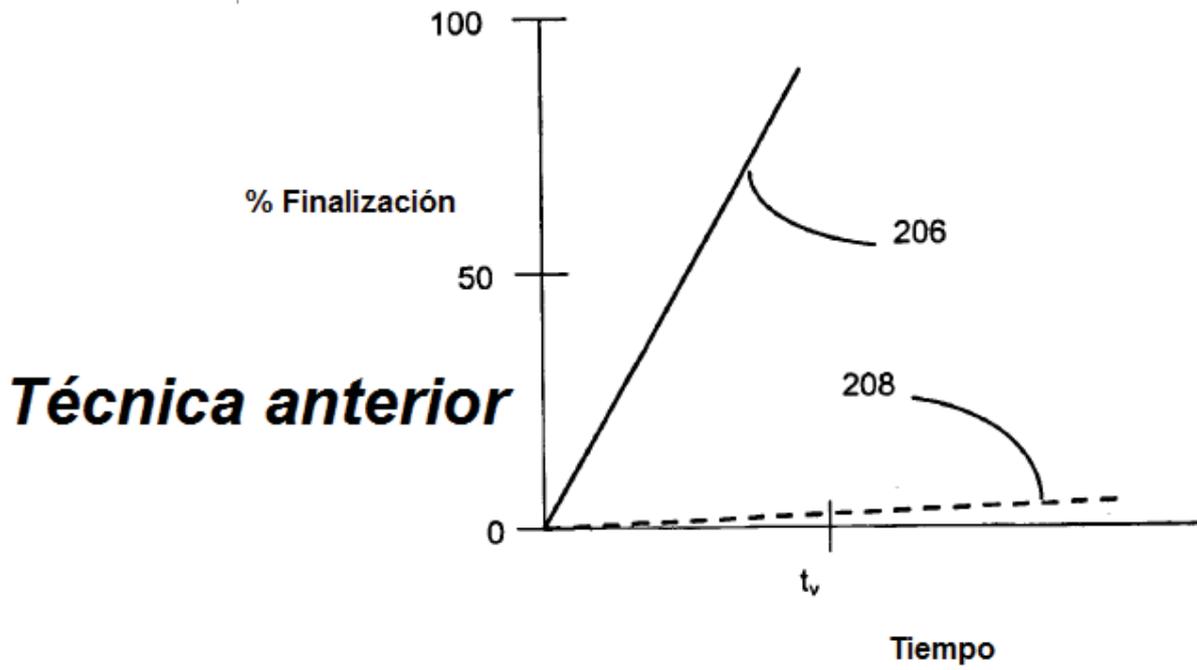


Figura 2b

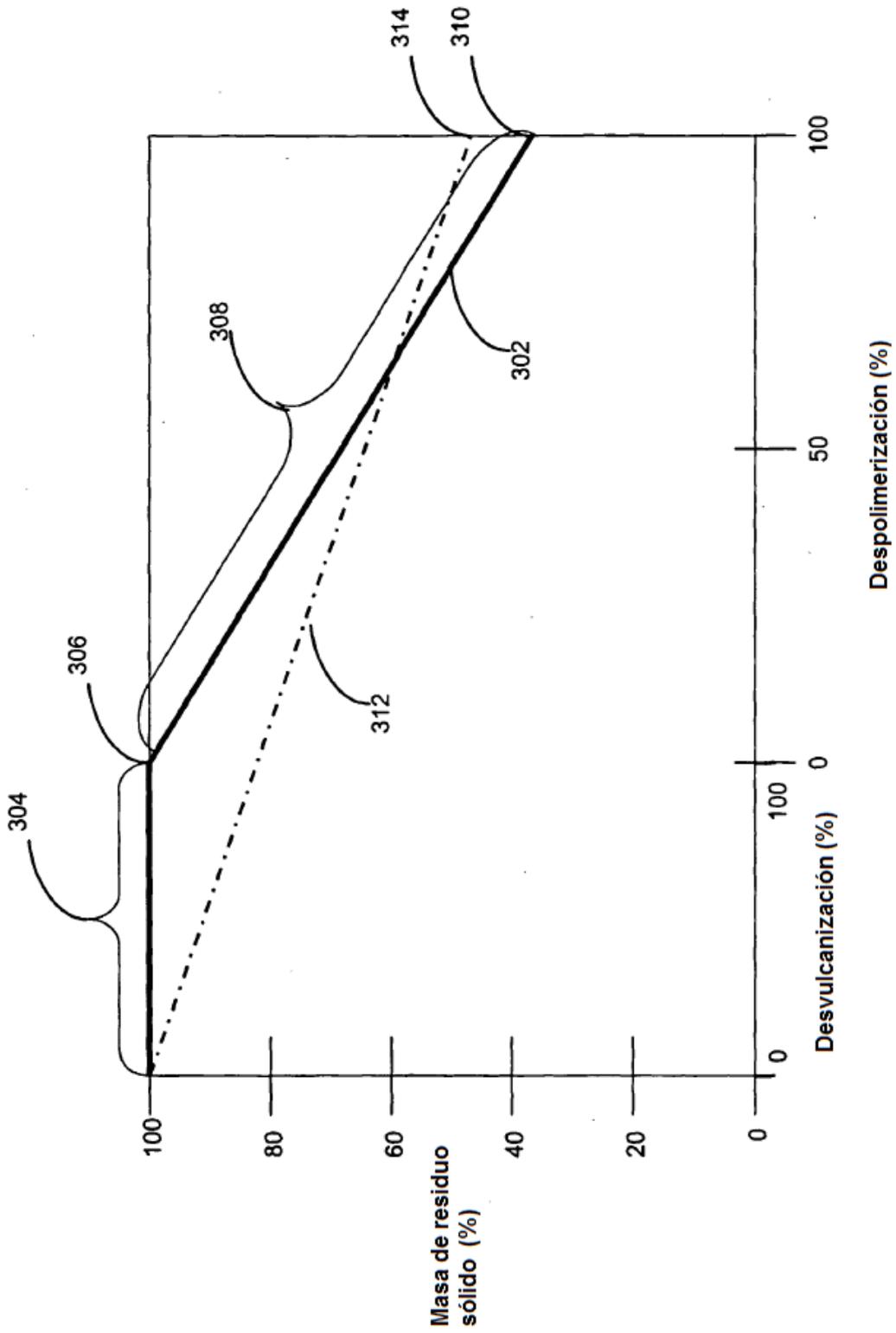


Figura 3

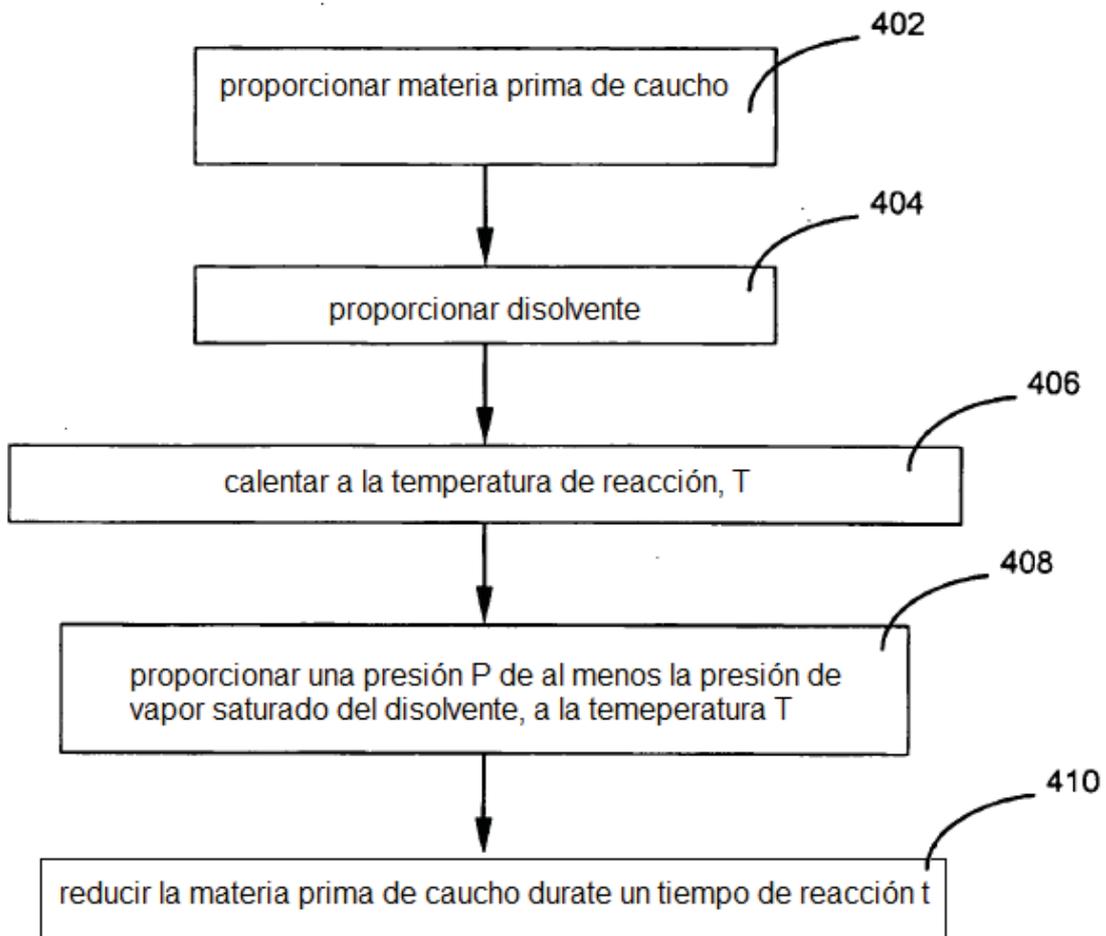


Figura 4

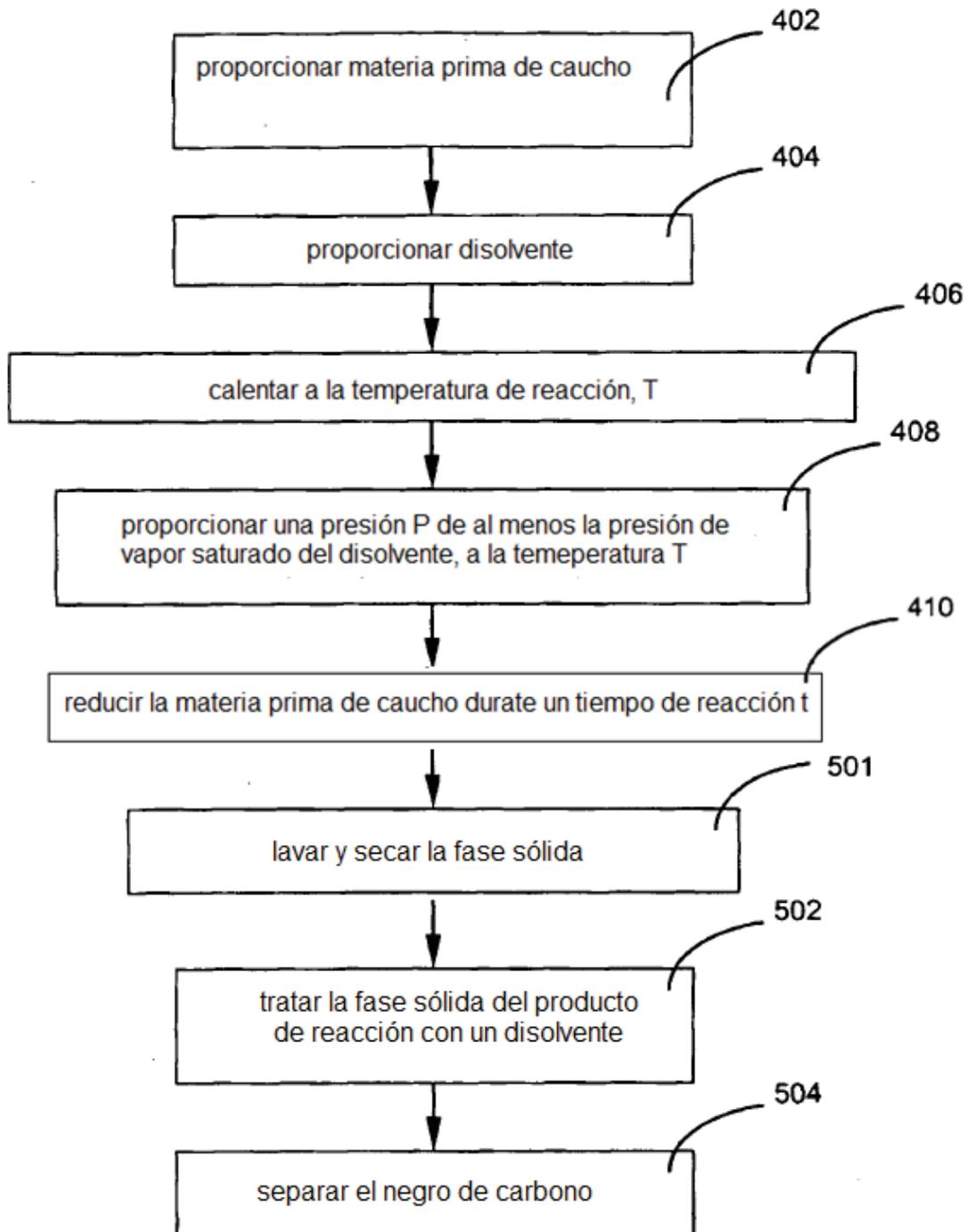
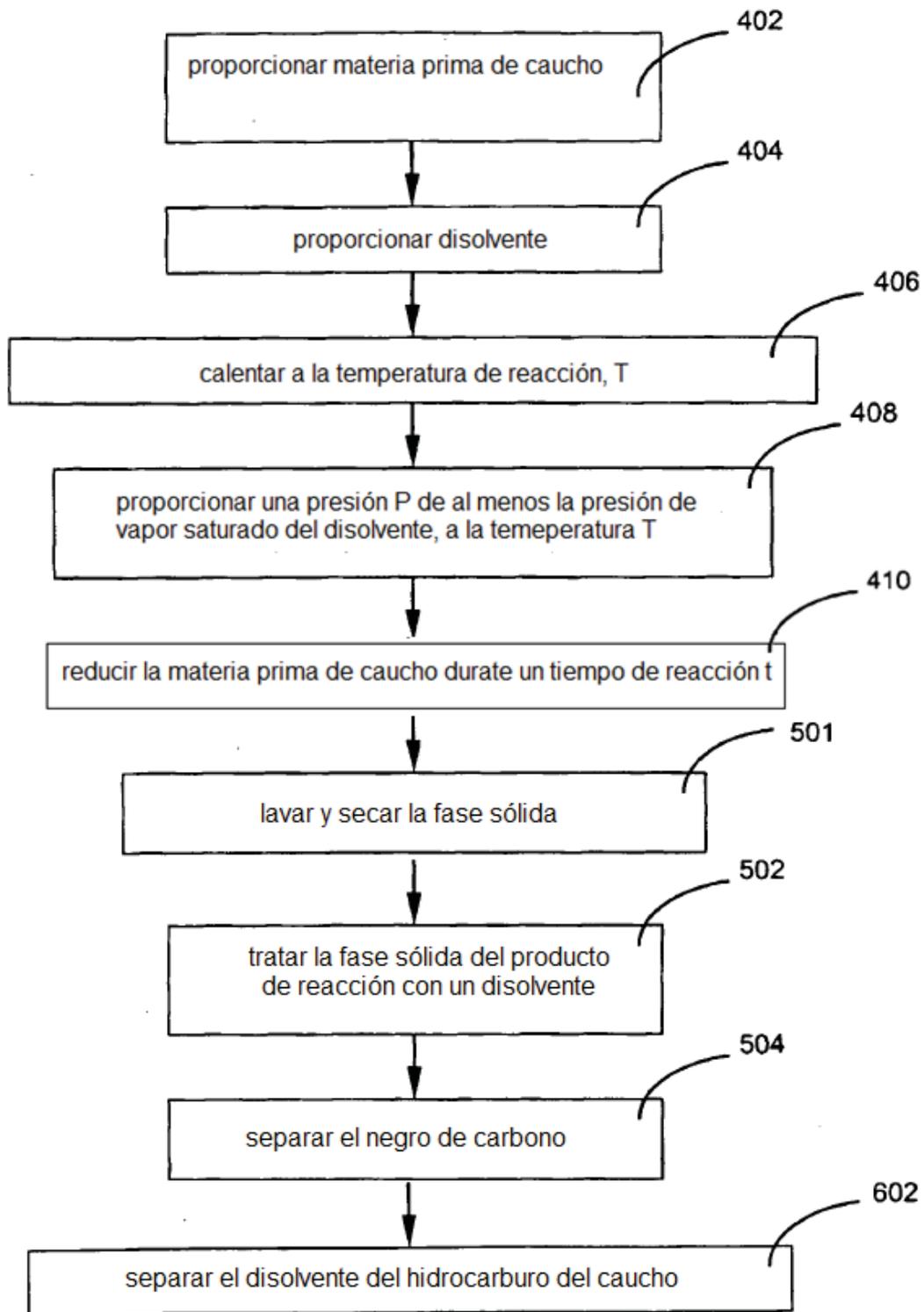


Figura 5

**Figura 6**