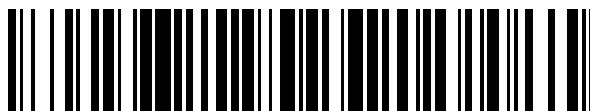


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 452**

51 Int. Cl.:
C10G 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **00102809 .1**
96 Fecha de presentación: **11.02.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1031621**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.08.2000**

54 Título: **Aceite de proceso, proceso para producirlo y composición de caucho**

30 Prioridad:
26.02.1999 JP 5018099
26.02.1999 JP 5018199

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.06.2012

73 Titular/es:
IDEMITSU KOSAN CO., LTD.
1-1 MARUNOUCHI 3-CHOME, CHIYODA-KU
TOKYO 100-0005, JP

72 Inventor/es:
Takasaki, Masami;
Tanaka, Meishi;
Anzai, Hisao;
Nakamura, Masashi y
Endo, Chisato

74 Agente/Representante:
de Elizaburu Márquez, Alberto

ES 2 382 452 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

Aceite de proceso, proceso para producirlo y composición de caucho.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION**CAMPO DE LA INVENCION**

- 5 La presente invención se refiere a aceite de proceso, un proceso para producirlo, y una composición de caucho que contiene el aceite de proceso o el aceite de proceso obtenido por el proceso. Más específicamente, se refiere a aceite de proceso en el que el contenido en compuestos aromáticos policíclicos (PCA) es menos de 3% en peso y que mantiene un rendimiento ordinario, a un proceso para producirlo, y a una composición de caucho.
- 10 La presente invención se refiere además a aceite de proceso de caucho que es aceite de proceso que se usa en el procesamiento de caucho, y a una composición de caucho. Más específicamente, se refiere a aceite de proceso de caucho que tiene un contenido reducido de compuestos aromáticos policíclicos (PCA) y que tiene un rendimiento excelente, y a una composición de caucho que lo contiene.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

- 15 Se usa aceite de proceso como aceite para procesar un caucho natural o un caucho sintético, un extendedor del mismo, un plastificante de resina termoplástica, un disolvente de tinta de impresión, o un agente ablandador de asfalto regenerado. Por consiguiente, ha tenido demanda un aceite de proceso que tuviera propiedades específicas tales como viscosidad, densidad, volatilidad y compatibilidad con caucho en conformidad con cada uso. Por ejemplo, cuando se usa aceite de proceso para un caucho (concretamente, como aceite de proceso de caucho), se ha considerado bueno que el aceite de proceso sea bueno en cuanto a compatibilidad con el caucho para mejora de la procesabilidad, tenga viscosidad en conformidad con el uso y sea excelente en durabilidad. Por esta razón, se ha usado un extracto con alto contenido aromático que se forma como subproducto al producir una fracción lubricante (refinado) mediante extracción con disolventes de materia prima exenta de residuo tal como destilado de vacío o aceite desasfaltado.
- 20 Recientemente, la toxicidad de los compuestos aromáticos policíclicos (PCA) ha sido un problema. Dado que especialmente el aceite de proceso que se usa para neumáticos de automóviles implica polución medioambiental como polvo de neumático, se ha exigido que se reduzcan los PCA en el aceite de proceso. Sin embargo, grandes cantidades de compuestos aromáticos policíclicos están contenidas en el extracto con alto contenido aromático que se produce por el proceso. Por consiguiente, ha habido demanda urgente de aceite de proceso con PCA reducido y del proceso para producirlo.
- 25 Por lo tanto, ha seguido adelante el desarrollo de aceite de proceso con PCA reducido. Por ejemplo la publicación de patente internacional N° 505524/1994 describe una composición de caucho en la que se usa aceite de proceso con bajo PCA. El aceite de proceso que se describe en ese documento se produce usando aceite desasfaltado como materia prima, y tiene viscosidad alta. Por consiguiente, su uso está limitado.
- 30 Además, el documento EP 417980A1 describe un proceso para producir aceite de proceso con PCA bajo e hidrocarburo aromático alto mediante un proceso de extracción de dos etapas usando un disolvente polar. Sin embargo, este proceso ha experimentado problemas porque la densidad del extracto primario, la materia prima de la extracción en la segunda etapa, está próxima a la del disolvente polar y la afinidad para el disolvente polar es fuerte de modo que es bastante difícil fijar las condiciones de extracción y la eficacia de extracción es escasa (según los Ejemplos, el rendimiento máximo es 51%).
- 35 Como proceso similar a este proceso, el documento EP 0839891A2 describe un proceso para producir aceite de proceso en el que el contenido en PCA es menos de 3% en peso. Describe que se obtiene aceite de proceso en el que la viscosidad cinemática a 100°C está en un amplio intervalo de 2 a 70 cSt y la cantidad total de hidrocarburo aromático y sustancia polar es 40% o más, siendo la sustancia polar no superior a 10% en peso. Con respecto al proceso para producir el aceite de proceso, el extracto que se forma como subproducto al producir una fracción lubricante (refinado) mediante extracción por disolventes usando destilado de vacío y/o aceite desasfaltado como materia prima, se extrae adicionalmente para proporcionar el aceite de proceso. El proceso es intrincado, y el rendimiento en aceite de proceso es bajo en conjunto.
- 40 Conocidos adicionalmente como técnica relacionada están un proceso en el que se produce un extracto de residuo lubricante pesado no carcinógeno y/o aceite desasfaltado a partir de materia prima de residuo atmosférico (publicación de patente internacional N° 501346/1995), un proceso en que se reduce la mutagénesis de compuestos aromáticos policíclicos por alquilación (publicación de patente internacional N° 503215/1996), una composición de caucho que usa aceite aromático bajo en compuestos aromáticos policíclicos (PCA) que se obtiene tratando un destilado de vacío (350 a 600°C) de crudo de petróleo de Oriente Medio (publicación de patente internacional N° 505524/1994 y WO 92/14479), y un proceso para producir aceite de proceso de bajo PCA hecho de un compuesto de hidrocarburo aromático mononuclear o dinuclear (EP0489371B1 y DE 4038458C2).
- 45
- 50
- 55

Como indicado anteriormente, el aceite de proceso de caucho es un tipo de aceite de proceso, y se combina para mejorar la procesabilidad aumentando la plasticidad del caucho o disminuyendo la dureza del caucho vulcanizado. Para el aceite de proceso de caucho, se requiere compatibilidad con el caucho.

- 5 Como se ha descrito anteriormente, en el aceite de proceso de caucho también se requiere seguridad del producto, y se exige el uso de aceite mineral altamente refinado en el que el contenido de compuesto aromático policíclico sea menos de 3% en peso. Sin embargo, el uso de aceite mineral ordinario que se refina de tal manera que el contenido del compuesto aromático policíclico se ajuste a menos de 3% en peso es problemático porque la compatibilidad con el caucho aromático es escasa y que cuando se combina caucho con este aceite, el aceite se exuda en el caucho vulcanizado hasta que hace que disminuyan las propiedades de envejecimiento por el calor del caucho vulcanizado.
- 10 Además, en el aspecto de la trabajabilidad, se requiere que se conserve una viscosidad tan baja como la del aceite ordinario. Por consiguiente, ha habido demanda de aceite de proceso de caucho en el que el contenido de compuesto aromático policíclico sea menos de 3% en peso, la viscosidad del aceite actual se conserve y la compatibilidad con un caucho aromático sea excelente.

COMPENDIO DE LA INVENCION

- 15 La presente invención apunta a proporcionar aceite de proceso en el que los PCA están reducidos y las propiedades que se requieren para el aceite de proceso actual, tales como procesabilidad y resistencia a la exudación del caucho son excelentes, un proceso para producir eficazmente el aceite de proceso usando aceite residual como materia prima, y una composición de caucho que contiene el aceite de proceso o el aceite de proceso obtenido por el proceso.

- 20 La presente invención apunta además a proporcionar aceite de proceso en el que el contenido en PCA es menos de 3% en peso, la viscosidad del aceite ordinario se mantiene y la compatibilidad con el caucho aromático es excelente, y una composición de caucho en la que no se produce exudación en el caucho vulcanizado que la contiene y las propiedades de envejecimiento por el calor son excelentes.

- 25 Los inventores de la presente han llevado a cabo sistemáticamente investigaciones, y han encontrado en consecuencia que ese aceite residual se mezcla con aceite base lubricante y se extrae la mezcla con disolvente para obtener aceite de proceso excelente con contenido bajo en PCA que satisface los objetivos. Este hallazgo ha conducido a la presentación de la presente invención.

- 30 Los inventores de la presente han llevado a cabo sistemáticamente investigaciones, y han encontrado en consecuencia que ese aceite que tiene propiedades específicas llega a ser excelente aceite de proceso de caucho que satisface los objetivos. Este hallazgo ha conducido a la presentación de la presente invención. El objeto de la presente invención se describe en el texto de las reivindicaciones 1 a 5.

Esto es, el punto esencial de la presente invención es como sigue.

- 35 (1) Aceite de proceso que satisface los requisitos de que (a) el contenido de compuesto aromático policíclico es menos de 3% en peso, (b) el contenido de hidrocarburo aromático es 18% en peso o más, (c) el contenido de compuesto polar está entre 13 y 25% en peso, (d) la viscosidad cinemática a 100°C está entre 10 y 70 mm²/s, y (e) el punto de inflamación es 210°C o más; (2) un proceso para producir aceite de proceso que tiene un contenido de compuesto aromático policíclico de menos de 3% en peso, que comprende extraer aceite mixto hecho de 20 a 90% en volumen de aceite residual y de 10 a 80% en volumen de aceite base lubricante con un disolvente polar; (3) el proceso para producir aceite de proceso según se menciona en (2), en el que el aceite de proceso satisface además los requisitos de que (b) el contenido de hidrocarburo aromático es 18% en peso o más, (c') el contenido de compuesto polar está entre 13 y 25% en peso, y (d) la viscosidad cinemática a 100°C está entre 10 y 70 mm²/s; (4) el proceso para producir aceite de proceso según se menciona en (2) o (3), en el que la extracción se lleva a cabo por el método de contacto en contracorriente con una columna de extracción que usa furfural como disolvente polar en condiciones tales que la relación de disolvente está entre 0,5 y 2,5, la temperatura en lo alto de la columna de extracción está entre 60 y 115°C, la temperatura en el fondo de la columna de extracción está entre 45 y 80°C, y la temperatura en lo alto de la columna de extracción es superior a la temperatura en el fondo de la columna de extracción; (5) el proceso para producir aceite de proceso según se menciona en cualquiera de (2) a (4), en el que el aceite de proceso satisface los requisitos que se mencionan en (1). (6) se puede producir aceite de proceso de caucho en el que (a) el contenido de compuesto aromático policíclico es menos de 3% en peso, (b') el contenido de hidrocarburo aromático según ASTM D 2007 está entre 25 y 35% en peso, (c'') el contenido de compuesto polar según ASTM D 2007 está entre 15 y 20% en peso, (d') la viscosidad cinemática a 100°C está en el intervalo de 20 a 32 mm²/s, (e') el punto de inflamación (COC) es 230°C o más, y (f) la temperatura de destilación del 5% del volumen está entre 370 y 530°C; (7) una composición de caucho que se obtiene combinando un caucho con 10 a 25% en peso, referido a la cantidad total de caucho de la composición, del aceite de proceso de caucho según se menciona en (6); y (8) la composición de caucho según se menciona en (7), en la que 50% en peso o más del caucho es un caucho de estireno-butadieno.
- 50
- 55

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En primer lugar se describen la composición principal y propiedades del aceite de proceso de la presente invención.

(a) Compuesto aromático policíclico (PCA)

5 En el aceite de proceso de la presente invención, el contenido en PCA ha de ser menos de 3% en peso. En Europa, el manejo de aceite mineral que contiene 3% o más de PCA está limitado en vista del problema de carcinogénesis, y esto es igual con el aceite de proceso. Por cierto, el contenido en PCA se mide por el método (IP 346/92) del Instituto del Petróleo.

(b) Hidrocarburo aromático

10 El contenido del hidrocarburo aromático es 18% en peso o más, preferiblemente 20% en peso o más. El contenido en hidrocarburo aromático es un requisito importante que influye en la afinidad, y la compatibilidad, con el caucho. Cuando se combina caucho con aceite de proceso, el hidrocarburo aromático es eficaz para mejorar la procesabilidad y la propiedad de extenderse del caucho. Además, es eficaz para mejorar la compatibilidad con la resina cuando el aceite de proceso se usa como ingrediente de tinta de impresión. El contenido del hidrocarburo aromático se mide según ASTM D 2007.

(c) Compuesto polar

15 El contenido del compuesto polar está entre 13 y 25% en peso. Cuando el contenido del compuesto polar es demasiado alto, las propiedades del caucho podrían resultar perjudicadas en la combinación con el caucho. Cuando el compuesto polar está contenido en una cantidad de 11% en peso o más, también es eficaz para mejorar la compatibilidad en la combinación con el caucho a pesar del contenido relativamente bajo del hidrocarburo aromático. El contenido del compuesto polar se mide según ASTM D 2007.

(d) Viscosidad cinemática

25 La viscosidad cinemática a 100°C está entre 10 y 70 mm²/s, preferiblemente entre 20 y 60 mm²/s. Cuando la viscosidad cinemática es inferior a 10 mm²/s, descienden las propiedades ordinarias del caucho vulcanizado. Cuando es superior a 70 mm²/s, se hacen deficientes la procesabilidad y la operabilidad en la combinación con el caucho. Especialmente, en caso de caucho aromático vulcanizado, cuando el aceite de proceso que tiene este intervalo de viscosidad cinemática se usa apropiadamente según las propiedades del caucho, se puede mejorar la prevención de la exudación de plastificante del caucho vulcanizado. La viscosidad cinemática se mide según ASTM D 445.

(e) Punto de inflamación

30 En el aceite de proceso de la presente invención, es inevitable que el punto de inflamación sea 210°C o más. En el proceso para producir aceite de proceso en la presente invención, es preferible que el punto de inflamación sea 210°C o más. Cuando el punto de inflamación es bajo, se aumenta la inflamabilidad al manejar el aceite de proceso, y se requiere equipo para prevenirla. Así pues, esto es indeseable. El punto de inflamación se mide según ASTM D 92 (COC°C).

(f) Temperatura de destilación del 5% del volumen

40 Es aconsejable que, entre las propiedades de destilación, la temperatura de destilación del 5% del volumen esté en el intervalo de 370 a 530°C. Cuando es inferior a 370°C, se produce fácilmente evaporación, y la evaporación de aceite empeora las propiedades de envejecimiento por el calor en la combinación con el caucho. La temperatura de destilación del 5% del volumen es también un índice aproximado de la viscosidad cinemática. Cuando es superior a 530°C, la viscosidad cinemática también se aumenta, empeorando en operabilidad en la combinación con el caucho. La temperatura de destilación del 5% del volumen se mide según ASTM D 2887.

(g) Densidad

45 La densidad está preferiblemente entre 0,870 y 0,970 g/cm³, más preferiblemente entre 0,900 y 0,960 g/cm³. Cuando la densidad del aceite de proceso es diferente de la del producto ordinario en la combinación con el caucho o la tinta, se ha de cambiar el procedimiento de combinación. Así pues, desde un punto de vista práctico, tiene que estar en el intervalo apropiado. La densidad se mide según ASTM D 4052.

El proceso para producir aceite de proceso se describe a continuación.

50 Cuando se emplea el proceso para producir aceite de proceso en la presente invención, se pueden producir aceites de proceso que tienen diversas composiciones y propiedades según las intenciones. Al menos se ha de satisfacer el requisito que se describe en el punto esencial (2) anteriormente mencionado.

El aceite residual que es la materia prima del aceite de proceso en el proceso de la presente invención generalmente

puede ser aceite residual destilado de un aceite mineral. Esto es, incluye residuo atmosférico y aceite residual de vacío de diversos crudos de petróleo, y aceite desasfaltado que se obtiene desasfaltando adicionalmente estos aceites residuales con hidrocarburos inferiores. De estos, el aceite residual de vacío o/y su aceite desasfaltado son las materias primas preferibles. Con respecto a las propiedades del aceite residual, es preferible que el contenido en asfalto esté entre 0,1 y 2,0% en peso, el contenido en PCA sea 20% en peso o menos, el contenido de hidrocarburo aromático sea 20% en peso o más, la viscosidad cinemática a 100°C esté entre 60 y 400 mm²/s, la densidad esté entre 0,900 y 1,200 g/cm³, y la temperatura de destilación del 5% del volumen sea 370°C o más.

El aceite base lubricante como segunda materia prima puede ser aceite base lubricante de tipo aceite mineral que se obtiene en un proceso general de refinado de lubricante. Esto es, se puede formar refinando fracciones que se obtienen sometiendo diversos crudos de petróleo a destilación atmosférica, destilación a vacío o desasfaltado por medio de refinado con disolventes, refinado por hidrogenación o proceso de hidrocrackeo y, cuando se necesite, un proceso de eliminación de ceras. Con respecto a las propiedades del aceite base lubricante, es preferible que el contenido en PCA sea 10% en peso o menos, el contenido de hidrocarburo aromático sea 5% en peso o más, la viscosidad cinemática a 100°C esté entre 5 y 70 mm²/s, la densidad esté entre 0,860 y 1,000 g/cm³, y la temperatura de destilación del 5% del volumen esté en el intervalo de 370 a 530°C.

El aceite residual se mezcla con aceite base lubricante para formar aceite mixto como materia prima del tratamiento de extracción. No es deseable que el aceite mixto como materia prima contenga otros ingredientes. Sin embargo, esto no quiere decir que la presente invención no se pueda poner en práctica con este aceite mixto. Con respecto a la relación de mezclado, se requiere que, referidos al aceite mixto, el aceite residual esté entre 20 y 90% en volumen, preferiblemente entre 40 y 80% en volumen, y el aceite base lubricante esté entre 10 y 80% en volumen, preferiblemente entre 20 y 60% en volumen. Con respecto a la composición y propiedades del aceite mixto que se obtienen mezclando las dos fracciones, es preferible que el contenido en PCA esté entre 3 y 20% en peso, el contenido de hidrocarburo aromático esté entre 15 y 40% en peso, el contenido de compuesto polar esté entre 5 y 30% en peso, la viscosidad cinemática a 100°C esté entre 10 y 100 mm²/s, y la temperatura de destilación del 5% del volumen sea 370°C o más. Es aconsejable que el contenido de asfalto sea 2,0% en peso o menos. A propósito, el contenido en PCA se mide por el método (IP 346/92) del Instituto del Petróleo. El contenido de hidrocarburo aromático y el contenido de compuesto polar se miden según ASTM D 2007.

El aceite mixto se extrae con un disolvente polar para obtener el aceite de proceso deseado en el que el contenido en PCA es menos de 3% en peso. En este tratamiento de extracción, es aconsejable utilizar una columna de extracción continua, especialmente una columna de extracción por el método de contacto en contracorriente. Habitualmente, se puede usar una columna de extracción por el método de contacto en contracorriente de tipo RDC (contactador de disco rotatorio). Se usa furfural, fenol o N-metilpirrolidona. De estos, es especialmente preferible el furfural.

Las condiciones del tratamiento de extracción se pueden seleccionar, conforme se requiera, según el método de extracción, el disolvente de extracción y el aceite mixto como materia prima de la extracción. Es preferible que el método de extracción sea el método de contacto en contracorriente y que el disolvente sea furfural. En este caso, es preferible que la relación de disolvente (relación en volumen de disolvente/aceite mixto) esté entre 0,5 y 2,5, preferiblemente entre 1,0 y 2,0, la temperatura en lo alto de la columna de extracción esté entre 60 y 115°C, preferiblemente 70 y 110°C, la temperatura en el fondo de la columna de extracción esté entre 45 y 80°C, preferiblemente entre 50 y 70°C, y la temperatura en lo alto sea superior a la temperatura en el fondo.

Mediante este tratamiento, se separa PCA indeseable en el aceite de proceso y se retira del fondo de la columna de extracción junto con otras impurezas tales como asfalto, y el disolvente se separa de la fracción (refinado) que se obtiene de lo alto para proporcionar el aceite de proceso deseado en el que el contenido en PCA es menos de 3% en peso. En este caso, se puede obtener aceite de proceso con rendimiento superior llevando a cabo tratamiento de destilación, tratamiento de eliminación de ceras o tratamiento secundario de acabado conforme se requiera. Ajustando la materia prima y las condiciones de extracción en el proceso conforme se requiera, se puede producir el aceite de proceso que tiene la composición y las propiedades de que el contenido de hidrocarburo aromático es 18% en peso o más, preferiblemente 20% o más, el contenido de compuesto polar está entre 13 y 25% en peso, la viscosidad cinemática a 100°C está entre 10 y 70 mm²/s, preferiblemente entre 20 y 60 mm²/s, el punto de inflamación es preferiblemente 210°C o más, y el contenido en PCA es menos de 3% en peso.

El proceso que satisface las condiciones se puede emplear preferiblemente como el proceso para producir aceite de proceso en la presente invención. El aceite de proceso así producido se puede usar preferiblemente como aceite de proceso para la producción de artículos de caucho natural y artículos de caucho sintético o como aceite de proceso que tiene bajo contenido en PCA en un plastificante o una resina termoplástica. Además, también se puede usar como disolvente de tinta de impresión o agente ablandador de asfalto regenerado.

El aceite de proceso de caucho de la presente invención se describe a continuación.

El aceite de proceso de caucho de la presente invención se puede llevar a la práctica como productos que tienen diversas composiciones y propiedades según el proceso. Se requiere que satisfaga al menos todas las condiciones (a), (b'), (c''), (d'), (e') y (f) que se describirán por orden.

(a) Contenido de compuesto aromático policíclico

El contenido del compuesto aromático policíclico en el aceite de proceso de caucho de la presente invención ha de ser menos de 3% en peso, como se indica anteriormente, en vista del problema de medioambiente. El contenido de compuesto aromático policíclico que aquí se menciona se mide por el método IP 346/92.

5 (b) Contenido de hidrocarburo aromático

El contenido del hidrocarburo aromático en el aceite de proceso de caucho de la presente invención ha de estar entre 25 y 35% en peso, y está preferiblemente entre 26 y 32% en peso, más preferiblemente entre 26 y 29% en peso. Cuando el contenido del hidrocarburo aromático es demasiado alto, hay alta posibilidad de que el contenido del compuesto aromático policíclico llegue a ser 3% en peso o más, así pues esto es indeseable. Además, cuando es demasiado bajo, la compatibilidad con el caucho es escasa, se produce exudación en el caucho vulcanizado que contiene aceite de proceso, y también se deterioran las propiedades ordinarias y las propiedades de envejecimiento por el calor. Así pues, esto es indeseable. El contenido del hidrocarburo aromático aquí mencionado es un valor que se mide por ASTM D 2007 (método analítico del gel de arcilla).

10 (c'') Contenido de compuesto polar

15 El contenido del compuesto polar ha de estar entre 15 y 20% en peso, y está preferiblemente entre 16 y 20% en peso. Cuando el contenido del compuesto polar es demasiado alto, las propiedades del caucho podrían resultar perjudicadas en la combinación con el caucho. Cuando es demasiado bajo, la compatibilidad con el caucho es escasa, y hay posibilidad de que se produzca exudación en el caucho vulcanizado. El contenido del compuesto polar aquí mencionado es un valor que se mide según ASTM D 2007 (método analítico del gel de arcilla).

20 (d') Viscosidad cinemática

En el aceite de proceso de caucho de la presente invención, es importante que la viscosidad cinemática a 100°C esté entre 20 y 32 mm²/s. De manera especialmente preferible está entre 25 y 31 mm²/s. Cuando la viscosidad cinemática es demasiado baja, las propiedades ordinarias del caucho vulcanizado descienden en comparación con las del aceite ordinario, y las propiedades de envejecimiento por el calor descienden por evaporación de aceite durante el envejecimiento por el calor. Por otra parte, cuando es demasiado alta, la fluidez es baja, y el manejo es difícil. La viscosidad cinemática es un valor que se mide según ASTM D 445.

25 (e') Punto de inflamación (COC)

En el aceite de proceso de caucho de la presente invención, el punto de inflamación (COC) ha de ser 230°C o más, y es preferiblemente 250°C o más. Cuando el punto de inflamación es demasiado bajo, hay posibilidad alta de ignición en el manejo, y se requiere equipo para prevenirla. Así pues, esto es indeseable. El punto de inflamación es un valor que se mide según ASTM D 92.

30 (f) Temperatura de destilación del 5% del volumen

En el aceite de proceso de caucho de la presente invención, la temperatura de destilación del 5% del volumen ha de estar entre 370 y 530°C, y está preferiblemente entre 400 y 450°C. Cuando esta temperatura de destilación del 5% del volumen es demasiado baja, las propiedades de envejecimiento por el calor descienden por evaporación del aceite en el envejecimiento por el calor. Así pues, esto es indeseable. Por otra parte, cuando es demasiado alta, la viscosidad cinemática del aceite se aumenta. Así pues, esto es indeseable con vistas a la trabajabilidad. La temperatura de destilación del 5% del volumen es un valor que se mide por el método de prueba de destilación de JIS K 2254 (cromatografía de gases: correspondiente a ASTM D 2887).

40 Cuando el aceite de proceso de caucho de la presente invención satisface al menos estas condiciones, las propiedades generales distintas de estas no se limitan en particular.

Como proceso para producir el aceite de proceso de caucho en la presente invención, se puede mencionar el proceso para producir aceite de proceso. El aceite de proceso de caucho de la presente invención se puede producir mediante este proceso con buena eficacia.

45 Finalmente, se describe la composición de caucho de la presente invención.

La composición de caucho de la presente invención se obtiene combinando un caucho con el aceite de proceso de la presente invención, con el aceite de proceso obtenido por el proceso de la presente invención o con el aceite de proceso de caucho de la presente invención en una cantidad de 10 a 25% en peso. El tipo de caucho no está particularmente limitado, y puede ser indistintamente un caucho natural o un caucho sintético. Ejemplos del caucho sintético puede incluir un caucho de estireno-butadieno (SBR), un caucho de cloropreno (CR), un caucho de isopreno (IR), un caucho de isobutileno-isopreno (IIR), un caucho de etileno-propileno (EPR) y un etileno-propileno-dieno monómero (EPDM). De estos, son preferibles los cauchos aromáticos tales como SBR. Es preferible un caucho que contenga 50% en peso o más de SBR.

La composición de caucho de la presente invención así obtenida está exenta de exudación de aceite, y es excelente en las propiedades de envejecimiento por el calor.

5 El aceite de proceso de la presente invención tiene el contenido del compuesto aromático policíclico de menos de 3% en peso y exhibe propiedades excelentes que son las mismas que las del aceite de proceso ordinario. Por consiguiente, se puede usar como aceite de proceso para un caucho, un plastificante de una resina termoplástica, un ingrediente de tinta de impresión o un agente ablandador de asfalto regenerado. Además, el proceso para producir aceite de proceso en la presente invención puede producir aceite de proceso que tiene el contenido del compuesto aromático policíclico de menos de 3% en peso con buena productividad.

10 El aceite de proceso de caucho de la presente invención tiene el contenido del compuesto aromático policíclico de menos de 3% en peso, mantiene la viscosidad del aceite ordinario, y es excelente en compatibilidad con el caucho aromático. Además, el caucho vulcanizado que lo contiene está exento de exudación, y es excelente en la resistencia al envejecimiento por el calor.

EJEMPLOS

15 La presente invención se describe más específicamente a continuación con referencia a los siguientes Ejemplos. Sin embargo, la presente invención no se limita en absoluto a estos Ejemplos.

[Producción de aceite mixto]

Se produjeron aceites mixtos C a H usando aceite residual de vacío VR y aceites base lubricantes A y B que tenían las propiedades que se muestran en la Tabla 1 como materias primas. La relación de mezclado de la materia prima de cada aceite mixto y sus propiedades se muestran en la Tabla 2.

20 **Ejemplos 1a 9**

Cada aceite mixto se extrajo con furfural usando una columna de extracción de contacto en contracorriente de tipo RDC (contactador de disco rotatorio) y se retiró furfural mezclado del producto (refinado) por destilación para obtener aceite de proceso. Las condiciones de extracción y las propiedades del aceite de proceso que se obtiene en cada Ejemplo se muestran en las Tablas 3 y 4.

25 **Ejemplos comparativos 1 y 2**

Se obtuvieron aceites de proceso de la misma manera que en el Ejemplo 1 usando un extracto EX (Ejemplo comparativo 1) y un destilado de vacío (Ejemplo comparativo 2) que tenían las propiedades que se muestran en la Tabla 1 como materias primas. Las condiciones del tratamiento de extracción se muestran en la Tabla 4. Las propiedades de los aceites de proceso que se obtuvieron se muestran en la Tabla 4.

30 Tabla 1

Propiedades de la materia prima

Materia prima	Aceite residual de vacío VR	Aceite base lubricante A	Aceite base lubricante B	Extracto EX	Aceite de destilación a vacío
Densidad (15°C) (g/cm ³)	0,9857	0,8741	0,9378	1,0141	0,954
Viscosidad cinemática (40°C)(mm ² /s)	21110	87,5	202,4	976,3	264,5
(100°C)(mm ² /s)	252,5	10,64	11,67	23,8	12,5
Punto de fluidez (ASTM D 97) (°C)	20,0	-15,0	-22,5	12,5	-12,5
Punto de anilina (ASTM D 611) (°C)	-	118,9	76,5	29,5	67,2
Punto de inflamación (ASTM D 92) (COC°C)	314	270	248	256	234
Índice de refracción (ASTM D 1218) (20°C)	1,5585	1,4804	1,5165	1,575	1,5295

ES 2 382 452 T3

Distribución de tipo de carbono (n-d-M) (ASTM D 3238)					
% C _A	40,1	2,7	18,0	48,0	25,5
% C _N	1,9	27,6	37,7	3,3	32,7
% C _P	58,0	69,7	44,3	48,7	41,8
Hidrocarburo aromático (% en peso)	33,59	11,0	38,7	81,2	-
Compuesto polar (% en peso)	29,37	-	-	-	-
Compuesto aromático policíclico (% en peso)	13,5	0,32	4,9	19,3	11,6
Asfalteno (% en peso)	0,5	-	-	-	-

Tabla 2

Relación de mezclado y propiedades del aceite mixto

Aceite mixto		C	D	E	F	G	H
Relación de mezclado (% en volumen)	Aceite residual de vacío VR	80	70	60	50	30	70
	Aceite base lubricante A	20	30	40	50	70	-
	Aceite base lubricante B	-	-	-	-	-	30
Densidad (15°C) (g/cm ³)		0,9614	0,9499	0,9388	0,9277	0,9062	0,9718
Viscosidad cinemática							
(40°C)(mm ² /s)		4850	2528	1226	688,3	260,7	3818,0
(100°C)(mm ² /s)		90,61	74,67	44,47	32,89	19,46	78,21
Punto de inflamación (ASTM D 92) (COC°C)		-	290	284	272	272	-
Índice de refracción (ASTM D 1218) (20°C)		1,5429	1,6351	1,5269	1,5195	1,5038	1,5459
Distribución de tipo de carbono (n-d-M) (ASTM D 3238)							
% C _A		33,1	29,3	25,4	21,7	14,1	33,9
% C _N		6,8	9,3	11,9	14,3	19,2	12,6
% C _P		60,1	61,4	62,7	64,0	53,1	53,5
Hidrocarburo aromático (% en peso)		29,07	28,0	26,0	24,2	20,4	35,1
Compuesto polar (% en peso)		23,5	21,0	17,0	15,8	10,2	20,6
Compuesto aromático policíclico (% en peso)		10,9	9,5	8,2	6,9	4,3	10,9

Tabla 3

Ejemplos (Condiciones de extracción y rendimiento y propiedades del aceite de proceso)

Ejemplo		1	2	3	4	5	6
Condiciones de extracción	Aceite mixto	E	E	E	E	F	D
	Relación de disolvente (relación en volumen)	1,5	1,5	1,5	1,0	1,5	2,0
	Temperatura en lo alto de la columna de extracción (°C)	80	90	90	90	90	90
	Temperatura en el fondo de la columna de extracción (°C)	60	60	65	65	60	60
Rendimiento del aceite de proceso (%vol.)		78	72	70	78	79	61
Propiedades del aceite de proceso	Densidad (15°C) (g/cm ³)	0,9230	0,9228	0,9191	0,9237	0,9160	0,9304
	Viscosidad cinemática (100°C)(mm ² /s)	26,86	26,13	27,17	29,37	17,51	35,90
	Punto de inflamación (ASTM D 92) (COC°C)	286	282	280	283	270	288
	Distribución de tipo de carbono (n-d-M) (ASTM D 3238)						
	% C _A	17,5	17,6	17,8	19,4	16,8	17,2
	% C _N	21,8	21,3	17,9	16,9	20,2	22,7
	% C _P	60,7	61,1	64,3	63,7	63,0	60,1
	Hidrocarburo aromático (% en peso)	27,0	27,2	27,5	28,9	26,0	26,6
Compuesto polar (% en peso)	16,6	16,7	16,9	17,7	15,9	16,3	
Compuesto aromático policíclico (% en peso)	2,8	2,3	2,1	2,9	1,9	2,8	

Tabla 4

Ejemplos y Ejemplos comparativos (Condiciones de extracción y rendimiento y propiedades del aceite de proceso)

Ejemplo (Ej.), Ejemplo comparativo (Ej. C.)		Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. C. 1	Ej. C. 2
Condiciones de extracción	Aceite mixto (materia prima)	C	H	G	Extracto EX	Aceite de destilación a vacío
	Relación de disolvente (relación en volumen)	2,0	2,0	1,5	1,0	0,6
	Temperatura en lo alto de la columna de extracción (°C)	100	100	90	65	60
	Temperatura en el fondo de la columna de extracción (°C)	65	65	60	50	40
Rendimiento del aceite de proceso (% vol.)		38,9	42,1	90,1	10	84
Propiedades del aceite de proceso	Densidad (15°C) (g/cm ³)	0,9347	0,9448	0,8985	0,9941	0,9378
	Viscosidad cinemática (100°C)(mm ² /s)	46,43	40,08	6,179	19,95	11,67
	Punto de inflamación (ASTM D 92) (COC°C)	292	268	270	258	248
	Distribución de tipo de carbono (n-d-M) (ASTM D 3238)					
	% C _A	17,5	17,9	15,2	39,0	18,0
	% C _N	22,6	28,8	18,0	22,1	37,7
	% C _P	59,9	53,3	66,8	38,9	44,3
	Hidrocarburo aromático (% en peso)	27,0	27,2	23,5	71,0	38,7
Compuesto polar (% en peso)	16,6	17,0	14,4	-	-	
Compuesto aromático policíclico (% en peso)	2,5	2,7	0,3	13,6	4,9	

5 A continuación, se describen específicamente el aceite de proceso de caucho y la composición de caucho con referencia a los siguientes Ejemplos.

(1) Producción de aceite de proceso de caucho

Ejemplo 10

10 Se mezclaron sesenta por ciento en volumen de aceite mineral de tipo aceite residual de vacío que contenía 0,3% en peso de asfalteno y 40% en volumen de aceite base lubricante que contenía 0,5% en peso de un compuesto aromático policíclico con una viscosidad cinemática a 40°C de 90 mm²/s, y la mezcla se extrajo a continuación en las condiciones que se muestran en la Tabla 5 usando furfural como disolvente. El furfural mezclado se retiró del refinado resultante para formar aceite de proceso de caucho. Las propiedades del mismo se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 11

15 Se obtuvo aceite de proceso de caucho de la misma manera que en el Ejemplo 10 excepto que la relación de disolvente (relación en volumen de disolvente/aceite mixto) fue 1,5. La relación de mezclado de la materia prima, las condiciones de extracción y las propiedades del aceite de proceso de caucho se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo comparativo 3

Las propiedades del producto ordinario (aceite aromático comercial A) se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

Ejemplo (Ej.), Ejemplo comparativo (Ej. C.)		Ej. 10	Ej. 11	Ej. C. 3
Relación de mezclado (% vol.)	Aceite residual de vacío	60	60	-
	Aceite base lubricante	40	40	-
Condiciones de extracción	Relación de disolvente (relación en volumen)	1,0	1,5	-
	Temperatura en lo alto de la columna de extracción (°C)	90	90	-
	Temperatura en el fondo de la columna de extracción (°C)	65	65	-
Propiedades del aceite de proceso	Contenido de compuesto aromático policíclico (% en peso)	2,9	2,6	15,6
	Viscosidad cinemática (mm ² /s) (a 100°C)	30,26	26,18	24,02
	Punto de inflamación (COC) (°C)	280	278	258
	Temperatura de destilación del 5% del volumen (°C)	435,2	440,8	431,6
	Contenido de hidrocarburo aromático (% en peso)	28,7	27,5	81,2
	Contenido de compuesto polar (% en peso)	17,4	16,8	9,7
	Densidad (a 15°C)	0,9240	0,9235	1,015
	Índice de acidez total (mg KOH/g)	0,37	0,35	0,01
	Punto de fluidez (°C)	-20,0	-20,0	10,0
	Punto de anilina (°C)	103,0	103,5	27,0
	Distribución de tipo de carbono (n-d-M) (ASTM D 3238)	% C _A	19,2	18,0
% C _N		17,2	20,6	33,0
% C _P		63,6	61,4	24,0

(2) Evaluación de propiedades de una composición de caucho

- 5 Se llevaron a cabo amasado y vulcanización del caucho con la siguiente formulación general de SBR para una cubierta de neumático usando el aceite de proceso de caucho en cada uno de los Ejemplos 10 y 11 y en el Ejemplo comparativo 3. Se evaluaron las propiedades ordinarias, la propiedad de exudación y las propiedades de envejecimiento por el calor. Los resultados se muestran en las Tablas 7 y 8.

Formulación de amasado de caucho

- 10 Los ingredientes y la relación de mezclado se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

Ingredientes		Fabricante, Marca registrada	Relación de mezclado (partes en peso)
(1)	SBR	Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., JSR 1500	100
(2)	negro de carbono	Asahi carbon, #70 (HAF)	50
(3)	ZnO N° 3	Producto comercial	3
(4)	Ácido esteárico	Producto comercial	2
(5)	Aceite de proceso de caucho		40
(6)	Azufre	Producto comercial	2
(7)	Acelerador de vulcanización	Ohuchi Shinko Kagaku K.K., NOCCELER CZ	1

Amasado de caucho

- 5 Se amasó el ingrediente (1) con un mezclador Banbury durante 1 minuto, y se plastificó. A continuación, se mezcló aquel con los ingredientes (2) a (5), y se amasó la mezcla con un mezclador Banbury durante 4 minutos. Posteriormente, esta mezcla se mezcló con los ingredientes (6) y (7), y la mezcla resultante se amasó con unos rodillos gemelos durante 10 minutos para obtener un caucho sin vulcanizar.

Vulcanización

- 10 El caucho sin vulcanizar se vulcanizó con una prensa de vulcanización a 145°C durante 60 minutos para obtener una hoja de caucho que tenía un grosor de 2 mm.

Evaluación de propiedades

- Se formó un espécimen en forma de mancuerna según JIS N° 3 a partir de la hoja de caucho vulcanizado resultante, y se evaluaron las propiedades ordinarias y las propiedades de envejecimiento por el calor del caucho vulcanizado después de envejecimiento por el calor a 100°C durante 96 horas.
- 15 En las Tablas 7 y 8 a continuación, se midió la dureza según JIS K 6253 (con un durómetro tipo A), y la elongación a la rotura, el módulo y la resistencia al estiramiento se midieron según JIS K 6251.

Tabla 7

Propiedades ordinarias

Aceite de proceso de caucho	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo comparativo 3
Dureza (JIS) (Hs)	46	46	46
Elongación a la rotura (% Eb)	740	720	760
Módulo (MPa)* ¹	4,8	4,6	4,6
Resistencia al estiramiento (MPa)	15,8	15,6	15,4
Exudación (observación visual)* ²	no	no	no

20 Notas)

*1: Tensión cuando la elongación a la rotura es 300% (M-300).

*2: Se evaluó la exudación observando visualmente la superficie del espécimen después de que fuera vulcanizado y se dejara a continuación en reposo a temperatura ambiente durante 3 días.

Tabla 8

Propiedades de envejecimiento por el calor (condiciones de envejecimiento: 100°C, 96 horas)

Aceite de proceso de caucho	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo comparativo 3
Dureza (JIS) (Hs)	54	54	55
Elongación a la rotura (% Eb)	380	380	400
Módulo (MPa)* ¹	9,6	9,5	9,2
Resistencia al estiramiento (MPa)	12,8	12,6	12,4

Nota)

5 *1: Tensión cuando la elongación a la rotura es 300% (M-300).

A partir de los resultados, se hace evidente que en los Ejemplos 10 y 11, el contenido en PCA es menos de 3% en peso y las propiedades ordinarias y las propiedades de envejecimiento por el calor son iguales que las que se dan cuando se usa aceite ordinario en el Ejemplo comparativo 3 (contenido en PCA = 15,6%) que se muestran sin que aparezca exudación.

10

REIVINDICACIONES

1. Aceite de proceso que satisface los requisitos de que
 - (a) el contenido de compuesto aromático policíclico medido por el método IP 346/92 del Instituto del Petróleo es menos de 3% en peso,
 - 5 (b) el contenido de hidrocarburo aromático medido según ASTM D 2007 es 18% en peso o más,
 - (c) el contenido de compuesto polar medido según ASTM D 2007 está entre 13 y 25% en peso,
 - (d) la viscosidad cinemática a 100°C está entre 10 y 70 mm²/s, y
 - (e) el punto de inflamación es 210°C o más.
- 10 2. Un proceso para producir el aceite de proceso según la reivindicación 1, que comprende extraer aceite mixto hecho de 20 a 90% en volumen de aceite residual y de 10 a 80% en volumen de aceite base lubricante con un disolvente polar, conteniendo el aceite mixto un compuesto aromático policíclico en el intervalo de 3 a 20% en peso, hidrocarburo aromático en el intervalo de 15 a 40% en peso y un compuesto polar en el intervalo de 5 a 30% en peso, estando la viscosidad cinemática a 100°C del aceite mixto en el intervalo de 10 y 100 mm²/s, y siendo la temperatura de destilación del 5% del volumen del aceite mixto 370°C o más, y conteniendo asfalteno en una cantidad de 2,0% en peso o menos, y siendo el disolvente polar al menos uno que se selecciona entre el grupo que
 - 15 consiste en furfural, fenol y N-metilpirrolidona.
- 20 3. El proceso para producir el aceite de proceso según se describe en la reivindicación 2, en el que la extracción se lleva a cabo por un método de contacto en contracorriente con una columna de extracción que usa furfural como disolvente polar en condiciones tales que la relación de disolvente (relación en volumen de disolvente polar/aceite mixto) está entre 0,5 y 2,5, la temperatura en lo alto de la columna de extracción está entre 60 y 115°C, la temperatura en el fondo de la columna de extracción está entre 45 y 80°C, y la temperatura en lo alto de la columna de extracción es superior a la temperatura en el fondo de la columna de extracción.
4. Una composición de caucho que se obtiene mezclando un caucho con 10 a 25% en peso, referido a la cantidad total de de la composición de caucho, del aceite de proceso según se describe en la reivindicación 1.
- 25 5. La composición de caucho según se describe en la reivindicación 4, en la que 50% en peso o más del caucho es un caucho de estireno-butadieno.