

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 114**

51 Int. Cl.:

**C08C 19/08** (2006.01)  
**C08J 11/20** (2006.01)  
**C08J 11/24** (2006.01)  
**C08J 11/26** (2006.01)  
**C08J 11/28** (2006.01)  
**C08L 19/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2007 E 07755210 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.02.2015 EP 2102277**

54 Título: **Caucho desvulcanizado y procedimientos**

30 Prioridad:

**11.12.2006 US 636611**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**02.06.2015**

73 Titular/es:

**THE SF MATERIALS CORPORATION (100.0%)  
830 LEE STREET  
MANHATTAN, KANSAS 66502, US**

72 Inventor/es:

**FAN, LIANG-TSENG y  
SHAFIE, MOHAMMAD REZA**

74 Agente/Representante:

**ARPE FERNÁNDEZ, Manuel**

ES 2 537 114 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

Caucho desvulcanizado y procedimientos

5 Campo de la invención

[0001] La presente descripción se refiere en general a composiciones y procedimientos para la desvulcanización de caucho.

10 Antecedentes de la invención

[0002] El reciclaje de neumáticos usados o desechados y otros productos de caucho, que casi siempre están curados o vulcanizados, mediante desvulcanización ha demostrado ser un problema extremadamente desafiante. Este problema se puede atribuir al hecho de la vulcanización de polímeros reticulados en el caucho o elastómero con azufre. El caucho reticulado resultante o elastómero es termoestable, lo que le impide ser fundido o reformado en otros productos como polímeros o metales termoplásticos.

[0003] Existe una necesidad cada vez más imperiosa de recuperar los neumáticos usados o desechados y otros productos de caucho en forma sin curar o desvulcanizada: Los combustibles fósiles, por ejemplo, petróleo, gas natural y carbón, son las materias primas para la fabricación de diversos tipos de caucho y elastómeros sintéticos. También son fuentes de energía para la producción y transporte de caucho natural.

[0004] Se han inventado una variedad de procesos desvulcanización para recuperar o regenerar el caucho de los neumáticos usados o desechados y otros productos de caucho que comprenden caucho curado o vulcanizado, caucho o elastómero. El caucho recuperado puede ser co-curado o co-vulcanizado con caucho virgen para fabricar nuevos neumáticos y otros productos de caucho si se pudiera llevar a cabo un proceso de desvulcanización a gran escala sin la degradación del caucho a un costo relativamente bajo. Sin embargo hasta ahora, ningún proceso de desvulcanización ha demostrado ser comercialmente viable a gran escala. Esto es debido al hecho de que cada proceso de desvulcanización inventado hasta la fecha es excesivamente caro de construir y operar; Además, cada proceso es extremadamente difícil de poner a escala y controlar, y/o es engorroso recuperar y purificar el caucho de alta calidad desvulcanizado con una mínima degradación a causa de una o más de las siguientes razones: (1) funcionamiento a una presión excesivamente elevada; (2) funcionamiento a una temperatura muy alta; (3) ser sometido a fuerzas de cizallamiento extremadamente grandes; (4) necesidad de usar recipientes y dispositivos mecánicos caros, por ejemplo, extrusoras y rodillos de alta velocidad; (5) requiere suministrar una forma especial de energía, por ejemplo, radiación de ultrasonidos y microondas; (6) ser sometido a una mezcla, o composición, de dos o más reactivos, catalizadores y/o promotores, que son con frecuencia altamente tóxicos; (7) requiere un tiempo inusualmente largo incluso para desvulcanización parcial de caucho curado o elastómero; y (8) capacidad de desvulcanizar la superficie de gránulo de caucho regenerado. A continuación se describen los procesos de desvulcanización típicos bien conocidos o inventados hasta la fecha, todos los cuales sufren de una o más de estas 8 grandes deficiencias.

[0005] La patente número US 4.104.205 describe un procedimiento para desvulcanizar elastómero curado por sulfuro que contiene grupos polares. Este proceso aplica una dosis controlada de energía de microondas de entre 915 MHz y 2.450 MHz y entre 41 y 177 vatios-hora por libra, que es suficiente para romper sustancialmente todos los enlaces carbono-azufre y azufre-azufre, pero insuficiente para romper cantidades apreciables de enlaces carbono-carbono.

[0006] La patente número US. 5.284.625 describe un procedimiento que aplica continuamente radiación ultrasónica a un elastómero o caucho vulcanizado para romper los enlaces carbono-azufre, azufre-azufre y, si se desea, los enlaces carbono-carbono en un elastómero vulcanizado. A través de la aplicación de ciertos niveles de amplitudes ultrasónicas en presencia de presión y opcionalmente calor, se informa que el curado, es decir el elastómero o caucho vulcanizado, se puede descomponer. Por medio de este proceso, el caucho se vuelve suave, permitiendo de ese modo que sea reprocesado y formado de nuevo en una manera similar al anterior con caucho o elastómero sin curar.

[0007] La patente US número 5.602.186 describe un procedimiento para desvulcanizar caucho curado por desulfuración. El proceso comprende las etapas de: (1) poner en contacto el gránulo vulcanizado de caucho con un disolvente y un metal alcalino para formar una mezcla de reacción; (2) calentar la mezcla de reacción en ausencia de oxígeno y con la mezcla a una temperatura suficiente para provocar que el metal alcalino reaccione con azufre en el caucho vulcanizado; y (3) manteniendo la temperatura por debajo de la cual se produce el craqueo térmico del caucho, desvulcanizando así el caucho vulcanizado. Dicha patente indica que es preferible controlar la temperatura por debajo de aproximadamente 300° C, o donde se inicia el craqueo térmico del caucho.

[0008] La patente número US 5.891.926 describe un procedimiento para desvulcanizar caucho curado en caucho desvulcanizado que se pueden recomponer y recurrar en productos de caucho útiles, y para la recuperación de caucho desvulcanizado del caucho vulcanizado. Dicho procedimiento comprende las etapas de: (1) calentar el caucho vulcanizado a una temperatura dentro del intervalo de entre aproximadamente 150° C a aproximadamente 300° C bajo una presión de, al menos, aproximadamente  $3,4 \times 10^6$  Pascales (34,0 atm) en 2-butanol para desvulcanizar el caucho curado en caucho desvulcanizado para producir una mezcla de caucho curado sólido, caucho desvulcanizado sólido y una solución del caucho desvulcanizado en 2-butanol; (2) eliminar la solución de caucho desvulcanizado del caucho vulcanizado sólido y el caucho desvulcanizado sólido; (3) enfriar la solución del

caucho en 2-butanol a una temperatura menor de aproximadamente 100° C; y (4) separar la goma desvulcanizada del 2-butanol.

5 [0009] La patente número US 6.380.269 describe un procedimiento para desvulcanizar la superficie de gránulo de caucho regenerado en gránulo de caucho desvulcanizado regenerado de superficie que es adecuado para recomponerse y recurrarse en productos de caucho de altas prestaciones. Dicho procedimiento comprende las etapas de: (1) calentar el gránulo de caucho regenerado a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 150° C a aproximadamente 300° C bajo una presión de al menos aproximadamente  $3,4 \times 10^6$  pascales (34,0 atm) en presencia de 2-butanol para desvulcanizar la superficie del gránulo de caucho produciendo de ese modo un lodo de gránulo de caucho desvulcanizado regenerado de superficie en 2-butanol, en el que el gránulo de caucho regenerado tiene un tamaño de partícula dentro del intervalo de aproximadamente 325 mesh hasta aproximadamente 20 de mesh; y (2) separar el gránulo de caucho desvulcanizado regenerado de superficie del 2-butanol.

10 [0010] La patente número US 6.416.705 describe un procedimiento y un aparato para desvulcanizar elastómero curado, o reticulado, o varios tipos de caucho mediante las etapas de: (1) subdividirlos en forma de partícula pequeña; (2) confinar las partículas de elastómero bajo fuerzas altas, como en un extrusor de tornillo o similar; y (3) impartir energía ultrasónica a las partículas que están confinadas para efectuar la desvulcanización. La energía se alimenta a las partículas confinadas transversalmente al eje a lo largo de cual están avanzando, y la energía de una fuente se refleja fuera de una porción del aparato y de nuevo en la zona de tratamiento a fin de lograr la máxima utilización de la energía. En casos particulares, la reflexión de la energía se consigue proporcionando cuernos ultrasónicos alimentados opuestos que resuenan en fase entre sí. En otra realización, dirigida de forma opuesta, se utilizan cuernos resonantes sintonizados, con menos de la totalidad de dichos cuernos estando alimentados y siendo el resto cuernos pasivos o sin alimentación de reflexión cuya frecuencia de resonancia está sintonizada a la de los cuernos alimentados. En un aparato, los pares de cuernos resuenan en fase debido a líneas de retardo interpuestas entre las dos fuentes de alimentación. De otra forma, la masa del cuerno pasivo es equilibrada con la del cuerno activo para alcanzar sintonización en fase que maximiza la reflexión de la energía.

15 [0011] La patente número US 6.479.558 describe un proceso y el producto resultante en el que una partícula sólida vulcanizada, tal como un gránulo de caucho vulcanizado, tiene seleccionados enlaces químicos rotos por tratamiento biológico con microorganismos termófilos seleccionados de cepas de origen natural derivados de manantiales de azufre caliente. El bio-tratamiento del gránulo de caucho hace al gránulo de caucho tratado más adecuado para su uso en las nuevas formulaciones de caucho. Como resultado, se pueden utilizar mayores niveles de carga y tamaños de gránulo de caucho tratado en nuevas mezclas de caucho.

20 [0012] La patente número US 6.541.526 describe un procedimiento mecánico/químico y composición para desvulcanizar caucho curado que mantiene las macromoléculas y hace al azufre pasivo para vulcanizar de nuevo más adelante. Dicho procedimiento comprende las etapas de: (1) triturar y moler caucho usado; (2) eliminar piezas de metal del caucho triturado y molido; y (3) añadir una composición de modificación mientras las partículas de residuos de caucho triturados se vierten entre dos rodillos que muelen aún más las partículas. La composición de modificación es una mezcla de un donador de protones que rompe selectivamente los enlaces de azufre y hace al azufre pasivo; un óxido de metal; un ácido orgánico que construye nuevos enlaces entre macromoléculas para la nueva vulcanización posterior; un inhibidor que impide el re-acoplamiento de los radicales de azufre los unos con los otros antes de que el donante de protones se adhiere al azufre; y un agente de fricción que previene deslizamiento del desecho de caucho entre los rodillos. Las partículas se someten a por lo menos diez conjuntos de rodillos.

25 [0013] La patente número US 6.590.042 describe un procedimiento para la regeneración de curado con azufre, es decir, vulcanizado, caucho, por las etapas de: (1) la combinación de restos de caucho vulcanizado finamente molido dentro de un extrusor especializado de doble tornillo capaz de proporcionar fuerte cizalladura y una mezcla justo-a-tiempo; (2) añadir un agente de regeneración a la extrusora; y (3) la masticación del resto de caucho y agente de regeneración dentro de la extrusora hasta que el resto de caucho es desvulcanizado. Dicha patente describe también una composición única de agente de regeneración, que preferentemente incluye los siguientes compuestos: aceleradores, TBBS, ZMBT, MBT, y TMTM; activadores, óxido de zinc y ácido esteárico; y sales de zinc de ácidos grasos y azufre. El caucho regenerado es adecuado para la fabricación de productos de caucho de alto grado sin la adición de un aglutinante, o para combinar con los compuestos de caucho nuevo para producir productos de caucho de alta especificación.

30 [0014] La patente número US 6.831.109 describe un procedimiento que proporciona un modificador para la desvulcanización de elastómero curado, y el caucho especialmente vulcanizado. Dicho modificador contiene una primera sustancia química, que se disocia del mismo y la formación de un catión orgánico y amina, y contiene además una segunda sustancia química como promotor de disociación de la primera sustancia química. Dicho promotor contiene un grupo funcional que constituye un aceptor de dicha amina.

35 [0015] La patente número US 6.924.319 describe un procedimiento para desvulcanizar restos desmenuzados de caucho de gránulos de caucho, los puentes de azufre en el que se rompen y son activados para nueva vulcanización. Dicho procedimiento comprende las etapas de: (1) tratar los gránulos de caucho para hinchar la estructura de caucho de la superficie de los gránulos; y (2) mezclar los gránulos de caucho tratados con una formulación de desvulcanización, actuando mecánicamente y químicamente de forma reductora sobre los gránulos de caucho, en una combinación de mezcla de calentamiento y enfriamiento. Los gránulos de caucho y la formulación de desvulcanización se calientan a una temperatura de 105 a 150° C y posteriormente se enfría inmediatamente. Un compuesto de desvulcanización se prepara mezclando el producto desvulcanización con agentes de vulcanización y agentes de unión a fin de revestir los gránulos de caucho uniformemente con ellos. El compuesto de

desvulcanización también se puede preparar mediante el recubrimiento de los gránulos de caucho hinchado en capas mezclando agentes de vulcanización tales como aceleradores, activadores, agentes auxiliares, agentes de unión, donantes de radicales de oxígeno, y limpiadores.

5 [0016] La patente US 6.992.116 describe un proceso cuya invención se basa en el descubrimiento inesperado de que la superficie de partículas granulares de caucho regenerado puede ser desvulcanizada por calentamiento de las partículas granulares a una temperatura de, al menos, aproximadamente 150° C bajo una presión de, al menos, aproximadamente 3,4x10<sup>6</sup> pascales (34,0 atm) en presencia de 2-butanol. Se basa además en el descubrimiento inesperado de que tales partículas granulares de caucho desvulcanizado de superficie tiene un tamaño de partícula dentro del intervalo de aproximadamente 325 mesh hasta aproximadamente 20 mesh, pueden ser regeneradas y curadas de nuevo en productos de caucho de alto rendimiento, tales como neumáticos, mangueras y correas de transmisión. Esta patente describe más específicamente un proceso para desvulcanizar la superficie del gránulo de caucho regenerado en el gránulo de superficie de caucho regenerado desvulcanizado que es adecuado para recomponer y curarse de nuevo en productos de caucho de alto rendimiento. Dicho procedimiento comprende las etapas de: (1) calentar el gránulo de caucho regenerado a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 150° C a aproximadamente 300° C bajo una presión de, al menos, aproximadamente 3,4x10<sup>6</sup> pascales (34,0 atm) en presencia de 2-butanol para desvulcanizar la superficie del gránulo de caucho produciendo de ese modo un lodo de gránulo de caucho regenerado desvulcanizado de superficie en el 2-butanol, en el que el gránulo de caucho regenerado tiene un tamaño de partícula dentro del intervalo de aproximadamente 325 mesh hasta aproximadamente 20 de mesh; y (2) separar el gránulo de caucho regenerado desvulcanizado de superficie del 2-butanol.

10 [0017] El documento de patente US 1.959.576 A describe un proceso de tratamiento de caucho vulcanizado que comprende mezclar el caucho con un destilado obtenido por destilación fraccionada de trementina en presencia de una arcilla que tiene una acción catalítica, calentar la masa hasta que el caucho pasa a ser una solución, extracción del disolvente por calentamiento, tratar el residuo de caucho con ácido sulfúrico diluido, y separar el caucho del ácido para obtener una masa de caucho suave substancialmente exenta de pegajosidad.

15 [0018] El documento de patente US 1.843.388 A describe un proceso de tratamiento de caucho vulcanizado, que comprende mezclar el caucho con un destilado obtenido por destilación fraccionada de trementina en presencia de una arcilla que tiene una acción catalítica, y el calentamiento de la masa hasta que el caucho pasa a disolverse.

20 [0019] El documento GB 20558 A describe un procedimiento para la regeneración de caucho de desecho impregnando el caucho a regenerar con un disolvente tal como alcohol de trementina, triturando el caucho impregnado haciéndolo pasar un gran número de veces entre cilindros giratorios preferiblemente a diferentes velocidades de rotación, y en la adición a la masa en tratamiento nuevo caucho natural o caucho natural ya regenerada en forma de crespón o caucho natural en forma de solución con el fin de asegurar la adherencia de la masa tratada a los cilindros de rotación.

25 [0020] El documento GB 159987 A describe un procedimiento para desvulcanizar caucho vulcanizado que consiste en hervir el caucho junto con alquitrán de madera o su equivalente, agua y un disolvente de azufre tal como trementina y la adición de una solución de detergente de un álcali tal como sosa cáustica por lo que el alquitrán de madera se separa del caucho junto con el azufre de la vulcanización dejando el caucho en un estado sustancialmente idéntico a su estado anterior a la vulcanización.

30 [0021] El documento US 2.324.980 A describe un procedimiento de recuperación de caucho sintético, que comprende la etapa de calentar juntos una mezcla de un agente de hinchamiento seleccionado del grupo consistente en nafta disolvente en bruto, nafta disolvente refinada, nafta de petróleo, trementina, dipenteno y cimeno, un agente suavizante seleccionado de entre el grupo consistente en nafta disolvente crudo, asfalto, residuo de asfalto de craqueo de petróleo crudo, alquitrán de pino, caucho mineral, aceite de proceso medio, colofonia, resinas de cumarona, aceite de semilla de algodón y aceite de colofonia y un polímero vulcanizado de 2-cloro-1, 3-butadieno durante un período de tiempo de menos de dos horas a una temperatura superior a 212° F (100° C).

35 [0022] El documento US 5.677.354 A describe un proceso para la recuperación de caucho curado o semicurado, sometiendo una masa de caucho a recuperar a un eficaz disolvente para hinchar dicha masa, pasando la masa de caucho hinchada formada través de medios de restricción con aberturas pequeñas, tales como una placa perforada, estando comprendidas en al menos uno de dichos medios de restricción sustancias perjudiciales o desvulcanizantes y dicha masa hinchada de caucho.

40 [0023] El documento US 5.362.759 A describe un proceso para la recuperación de material de desecho de elastómero, particularmente caucho, que incluye las etapas de impregnación del material de desecho de elastómero con un aceite esencial y luego tratar térmicamente el material impregnado a presión reducida con radiación de microondas.

45 [0024] El documento US 6.872.754 B1 describe un procedimiento para procesamiento de elastómeros. Este procedimiento utiliza dos disolventes, DMSO y d-limoneno, para ayudar en el procesamiento de elastómeros de caucho o de hidrocarburos curados en gránulos, sin alterar las propiedades físicas del elastómero. Después de que el caucho se ha ablandado lo suficiente se muele y los elastómeros se lavan y se separa de cualquier otro componente.

#### Resumen de la invención

50 [0025] Un aspecto de la presente invención proporciona un procedimiento de desvulcanizado de caucho en el que una porción de caucho vulcanizado se pone en contacto con un líquido de trementina en una mezcla de reacción en

ausencia de un metal alcalino, dióxido de carbono, recipientes de alta presión, microondas, ondas ultrasónicas y catalizadores, en el que el líquido de trementina se utiliza como un agente de desvulcanización para reducir el contenido de azufre y romper enlaces reticulados de azufre del caucho vulcanizado.

**[0026]** El líquido de trementina es uno o más líquidos cualesquiera seleccionados entre el grupo consistente en: trementina natural, trementina sintética, aceite de pino,  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno,  $\alpha$ -terpineol,  $\beta$ -terpineol, 3-careno, anetol, dipenteno (*p*-menta-1,8-dieno), resinas de terpeno, nopol, pinano, canfeno, *p*-cimeno, anisaldehído, 2-hidroperóxido de 2-pinano, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, hidrato de terpina, ocimeno, 2-pinanol, dihidromircenol, isoborneol,  $\gamma$ -terpineol, allo-ocimeno, alcoholes allo-ocimeno, geraniol, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, alcanfor, *p*-mentan-8-ol, acetato de  $\alpha$ -terpinilo, citral, citronelol, 7-metoxidihidrocitronelal, ácido 10-canforsulfónico, *p*-menteno, acetato de *p*-mentan-8-ilo, citronelal, 7-hidroxidihidrocitronelal, mentol, mentona, polímeros de los mismos, y mezclas de los mismos.

**[0027]** De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, el líquido de trementina es uno o más líquidos cualesquiera seleccionados de entre el grupo consistente en, trementina natural, trementina sintética, aceite de pino,  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno,  $\gamma$ -terpineol,  $\beta$ -terpineol, polímeros de los mismos, y mezclas de los mismos.

**[0028]** De acuerdo con un aspecto de la invención, el caucho vulcanizado se puede proporcionar en cualquier tamaño que facilite el contacto con un líquido de trementina. El caucho puede ser proporcionado como trozos, una o más piezas, o bloques, por ejemplo, fragmentos grandes o piezas de un neumático de automóvil o camión. El caucho puede comprender un dispositivo o artículo intacto como un neumático o lámina intacta. De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, el caucho vulcanizado se proporciona como gránulo de caucho vulcanizado. De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, el gránulo de caucho tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 0,074 milímetros hasta aproximadamente 50 milímetros.

**[0029]** Según un aspecto de la invención, el líquido de trementina comprende además un disolvente. De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, el disolvente se selecciona de entre el grupo consistente en alcoholes alifáticos inferiores, alcanos inferiores, y mezclas de los mismos. De acuerdo con un aspecto preferido, el disolvente se selecciona de entre el grupo consistente en etanol, propanol, butanol, heptano, y mezclas de los mismos.

**[0030]** Según un aspecto de la invención, el caucho y el líquido de trementina se ponen en contacto a una temperatura de aproximadamente 10° C a aproximadamente 180° C. Preferiblemente, el caucho es contactado por el líquido trementina a una temperatura de menos de 180° C. Más preferiblemente, el caucho es contactado por el líquido trementina a una temperatura de menos de 100° C.

**[0031]** De acuerdo con un aspecto de la invención, el procedimiento comprende además proporcionar un recipiente de reactor en el que se pone en contacto el caucho vulcanizado con el líquido de trementina. De acuerdo con un aspecto, se proporcionan medios de agitación mediante los cuales el caucho vulcanizado y el líquido trementina contenida dentro de recipiente de reactor se mezclan y se agitan.

**[0032]** Según un aspecto el caucho vulcanizado y el líquido de trementina se incuban en un tanque de almacenamiento a fin de prolongar su tiempo de contacto. De acuerdo con un aspecto adicional, el grado de desvulcanización se controla por la longitud de tiempo en el que el caucho está en contacto con el líquido de trementina y/o la temperatura de la mezcla de caucho y del líquido de trementina.

**[0033]** Según un aspecto, el caucho vulcanizado se pone en contacto con un líquido heterogéneo que comprende un líquido de trementina y agua.

**[0034]** Según un aspecto, la mezcla de reacción se complementa con la adición de un compuesto seleccionado del grupo consistente en óxidos metálicos, inhibidores de azufre radical, TBBS, ZMBT, MBT, TMTM, y sus mezclas.

**[0035]** Según un aspecto, en la mezcla de reacción se incluye un microorganismo termófilo.

**[0036]** Aun serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica otros aspectos y ventajas de la presente invención a partir de la siguiente descripción detallada, en la que se muestran y describen realizaciones preferidas de la invención, simplemente a modo de ilustración del mejor modo contemplado de llevar a cabo la invención. Como se comprenderá, la invención es capaz de otras y diferentes realizaciones, y sus diversos detalles son susceptibles de modificaciones en varios aspectos obvios, sin apartarse de la invención. En consecuencia, la descripción debe ser considerada como de naturaleza ilustrativa y no restrictiva.

#### 50 Descripción detallada de una forma de realización preferida

**[0037]** Se describen trementinas representativas conocidas que pueden ser adecuadas para su uso de acuerdo con la presente invención en la Enciclopedia de Química Industrial, sexta, edición completamente revisada, volumen 37, página 565 (2003) de Ullmann, e incluyen trementina natural, trementina sintética, aceite de pino,  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno,  $\alpha$ -terpineol,  $\beta$ -terpineol, 3-careno, anetol, dipenteno (*p*-menta-1,8-dieno), resinas de terpeno, nopol, pinano, canfeno, *p*-cimeno, anisaldehído, hidroperóxido de 2-pinano, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, hidrato de terpina, ocimeno, 2-pinanol, dihidromircenol, isoborneol,  $\gamma$ -terpineol, allo-ocimeno, alcoholes allo-ocimeno, geraniol, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, alcanfor, *p*-mentan-8-ol, acetato de  $\alpha$ -terpinilo, citral, citronelol, 7-metoxidihidrocitronelal, ácido 10-canforsulfónico, *p*-menteno, acetato de *p*-mentan-8-ilo, citronelal, 7-hidroxidihidrocitronelal, mentol, mentona, polímeros de los mismos, y mezclas de los mismos.

**[0038]** En realizaciones preferidas de la invención, un reactivo de desvulcanización de elección es  $\alpha$ -terpineol, trementina natural, trementina sintética, o aceite de pino, los últimos tres de los cuales son ricos en  $\alpha$ -terpineol. El reactivo de desvulcanización más preferido es  $\alpha$ -terpineol.

**[0039]** Se prefiere que la desvulcanización de caucho o elastómero curado (vulcanizado) se lleve a cabo a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 10° C a aproximadamente 180° C. Las temperaturas de

desvulcanización más preferidas están dentro del intervalo de aproximadamente 60° C a aproximadamente 140° C.

**[0040]** En general, es más preferido llevar a cabo el proceso bajo una presión que está dentro del rango de alrededor de  $8,0 \times 10^4$  pascales (0,8 atm o 2 libras/pulgada<sup>2</sup>) hasta aproximadamente  $2,0 \times 10^5$  pascales (2,0 atm o 30 libras/pulgada<sup>2</sup>). Se prefiere normalmente que el caucho o elastómero curado, o vulcanizado, a desvulcanizar esté inmerso en uno o más de dichos reactivos de desvulcanizado en forma de un lecho de partículas o trozos de caucho o elastómero curado, cuyos tamaños están dentro del rango de alrededor de 0,074 mm (200 mesh) hasta aproximadamente 50 mm en un recipiente (reactor) que contiene uno o más de dichos reactivos de desvulcanización; lo más preferido es que los tamaños de partícula del gránulo o piezas de caucho o elastómero curado (vulcanizado) esté dentro del intervalo de alrededor de 0,297 mm (50 mesh) hasta aproximadamente 10 mm. Normalmente se prefiere que el lecho de partículas granulares o piezas de caucho o elastómero curado (vulcanizado) sea agitado haciendo pasar el reactivo o reactivos desvulcanizante/s en forma de líquido a través del lecho de partículas granulares o por ebullición del reactivo o reactivos. Se prefiere que la duración de la desvulcanización se encuentre dentro de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 60 minutos. El caucho o elastómero curado (vulcanizado) es parcial o totalmente desvulcanizado; el grado de desvulcanización se puede conseguir mediante el control de las condiciones de desvulcanización, tales como la temperatura, y la duración de la desvulcanización y/o ajustando el tipo, la cantidad relativa y la concentración de un reactivo de desvulcanización individual en el recipiente de desvulcanización (reactor).

**[0041]** El reactivo desvulcanización más eficaz disponible hasta ahora para caucho o elastómero curado (vulcanizado) ha confirmado ser el 2-butanol. Sin embargo, es bien sabido que se necesita una gran cantidad de 2-butanol para desvulcanizar comercialmente caucho o elastómero curado (vulcanizado) a gran escala. Un proceso de desvulcanización recientemente inventado, que intenta reducir la cantidad requerida de 2-butanol, se describe en la patente número US 6.992.116. En esta invención, la reducción en el requisito de 2-butanol del 50% o más se ha logrado completando el 2-butanol con un reactivo adicional, dióxido de carbono, y el mantenimiento de la temperatura de vulcanización dentro del intervalo de aproximadamente 150° C a aproximadamente 300° C bajo una presión de, al menos, alrededor de  $3,4 \times 10^5$  pascales (34,0 atm).

**[0042]** La base de la presente invención es el descubrimiento totalmente inesperado de que una familia de reactivos de desvulcanización, que comprenden.

**[0043]** trementinas naturales y/o sintéticas, conteniendo terpineoles, pinenos y/o sus polímeros, son extraordinariamente eficaces para desvulcanizar caucho o elastómero curado (vulcanizado). Estos reactivos son "verdes", es decir, de baja toxicidad, y relativamente baratos, en comparación con todos los demás reactivos de desvulcanización conocidos, incluyendo 2-butanol y/o sus polímeros, y varias soluciones o mezclas de estos reactivos con otros compuestos. Se ha encontrado que cualquiera de dichos reactivos de desvulcanización penetra o se difunde en las partículas o piezas de caucho o elastómero curado (vulcanizado) a una velocidad apreciable, haciendo así que las partículas o piezas se hinchen y permanezcan hinchadas de forma apreciable y permanente incluso en condiciones más suaves, por ejemplo, la temperatura y la presión atmosférica, alejadas de las requeridas por los inventos recientes relativos a la desvulcanización de caucho o elastómero curado (desvulcanizado). Se observó que un trozo de neumático desechado con tamaños de aproximadamente 30 mm x 10 mm y aproximadamente 60 mm x 20 mm se convirtió en susceptible de desgarrarse tirando con la mano, cuando se calienta a aproximadamente 70° C y bajo las presiones de un poco menos de  $1,01 \times 10^5$  pascales (1,0 atm o 14,8 libras/pulgada<sup>2</sup>) alrededor de 4 horas en  $\alpha$ -terpineol, uno de los reactivos de desvulcanización recién descubiertos en la presente invención. Las piezas se transforman en una masa similar a una pasta cuando se deja en el reactivo de  $\alpha$ -terpineol durante aproximadamente 2 semanas. Cuando se analizó de forma independiente por un laboratorio certificado, se encontró que el contenido total de azufre del producto era del 0,03% en peso. Todas las observaciones y resultados antes mencionados indican de forma conjunta que los trozos de neumático usado recuperado, que estaba obviamente curado con azufre o vulcanizado, fue esencialmente desvulcanizado por completo. Se puede estimar o extrapolarse fácilmente que una pieza o partícula de caucho o elastómero curado (vulcanizado) de cualquier tamaño finito, por ejemplo, la parte de caucho de un neumático de turismos típicos, cuyas dimensiones son aproximadamente 260 mm de ancho, unos 660 mm de diámetro exterior y aproximadamente 410 mm de diámetro interior, se puede desvulcanizar, al menos, parcialmente o incluso totalmente, si se almacena con uno o más de dichos reactivos de desvulcanización con una duración que se extiende en alrededor de una a 6 semanas a una temperatura moderada entre aproximadamente 50 y 120° C y bajo la presión de aproximadamente  $1,01 \times 10^5$  pascales (1,0 atm o 14,8 libras/pulgada<sup>2</sup>). Por otra parte, bajo la misma presión pero a una temperatura moderadamente alta, por ejemplo, aproximadamente 150° C, las partículas granulares de caucho curado (vulcanizado) recuperado de neumáticos usados con tamaños que van alrededor de 100 de mesh (0,15 mm) a aproximadamente 10 de mesh (2 mm) fueron esencialmente desvulcanizados totalmente en aproximadamente 12 minutos. De hecho, la densidad de dichas partículas granulares de caucho curado (vulcanizado) se redujo desde aproximadamente 1,05 a aproximadamente 0,90. El valor de 1,05 está cerca de la densidad promedio en peso de la parte de caucho de un neumático típico de coches de pasajeros, que comprende SBR curado, caucho natural, negro de humo y cargas inorgánicas. En el estado no curado o desvulcanizado, es aproximadamente 0,90. Por otra parte, también es las densidades aproximadas conocidas de algunos tipos de caucho sintético. Vale la pena señalar que 150° C es la temperatura más baja jamás registrada por la invención reciente comparativa (Patente US nº 6.992.116) que requieren la presión de, al menos, aproximadamente  $3,4 \times 10^6$  pascales (34,0 atm). Es un hecho conocido que un temperatura superior a aproximadamente 300° C induce a la despolimerización, por tanto obteniéndose caucho desvulcanizada de bajo peso molecular, es decir, de baja calidad. Obviamente, bajo las condiciones suaves, cualquiera de los reactivos desvulcanizantes recién descritos en la presente invención se obtendrán caucho

desvulcanizado, preservando la microestructura esencialmente original del caucho; esto le permitirá mantener un peso molecular relativamente alto. Por lo tanto, cualquiera de los reactivos desvulcanizantes de esta invención rompe principalmente enlaces azufre-azufre y/o enlaces carbono-azufre en lugar de enlaces carbono-carbono. El caucho regenerado desvulcanizado en consecuencia se puede utilizar en los mismos tipos de aplicaciones como lo fue el caucho original o virgen.

[0044] Mediante la utilización de cualquiera de los reactivos de desvulcanización y los procesos de esta invención, el caucho o elastómero curado (vulcanizado) puede ser desvulcanizado con una técnica sencilla sin necesidad de recipientes de altas presión (reactores), microondas, ondas ultrasónicas, catalizadores o un reactivo adicional, tal como un metal alcalino o dióxido de carbono.

[0045] La presente invención describe más específicamente una familia de reactivos de desvulcanización, incluyendo trementinas naturales y/o sintéticas que contienen terpineoles, pinenos y/o sus polímeros, y varias soluciones homogéneas o mezclas heterogéneas de estos compuestos con otros compuestos. La presente invención también da a conocer más específicamente un grupo de procesos para desvulcanizar caucho o elastómero curado (vulcanizado) en caucho o elastómero totalmente desvulcanizado, parcialmente desvulcanizado o desvulcanizado en superficie que son capaces de ser recompuestos y curados de nuevo en productos de caucho útiles con cualquiera de los reactivos mencionados de desvulcanización. Dichos procedimientos comprenden el enfriamiento o el calentamiento del caucho o elastómero curado (vulcanizado) a una temperatura que está dentro del intervalo de aproximadamente 5° C a aproximadamente 250° C.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

[0046] En este ejemplo,  $\alpha$ -terpineol fue el reactivo de desvulcanización para una pieza rectangular de neumático para turismos curado (vulcanizado). Un neumático para turismos típico contiene nominalmente aproximadamente el 35% en peso de caucho de estireno butadieno (SBR) y aproximadamente el 18% en peso de caucho natural (NR); el resto incluye negro de carbón, materiales de relleno y azufre. El tamaño de dicha pieza rectangular de neumático para turismos curado era de aproximadamente 60 mm x 20 mm. Al principio, se cargaron la pieza que pesa aproximadamente 38 gramos y alrededor de 400 gramos del reactivo de desvulcanización en un recipiente de aproximadamente 58 mm de diámetro y 250 ml de volumen. La operación de desvulcanización (experimento) se llevó a cabo durante aproximadamente 240 minutos a la temperatura de aproximadamente 70° C y bajo la presión ligeramente inferior a  $1,01 \times 10^5$  pascales (1,0 atm o 14,7 libras/pulgada<sup>2</sup>); esta presión se mantuvo en todos los ejemplos debido a la altitud de la ubicación donde se realizaron las operaciones de desvulcanización (experimentos). La pieza absorbe alrededor del 36% del reactivo de desvulcanización al final del experimento y llegar a ser susceptible de desgarrarse tirando con la mano, significando con ello que la ruptura de los lazos de enlaces reticulados de azufre fue esencialmente completa.

### Ejemplo 2

[0047] Este ejemplo es esencialmente idéntico al ejemplo 1, excepto que el tamaño de una pieza rectangular de neumático para turismos curado (vulcanizado) a desvulcanizar fue de alrededor de 30 mm x 10 mm. Al principio, se cargaron la pieza que pesa aproximadamente 18 gramos y alrededor de 400 gramos de dicho reactivo desvulcanización en un recipiente de aproximadamente 58 mm de diámetro y aproximadamente 250 ml de volumen. La operación de desvulcanización (experimento) se llevó a cabo a la temperatura de aproximadamente 70° C y bajo la presión de un poco menos de  $1,01 \times 10^5$  pascales (1,0 atm o 14,7 libras/pulgadas<sup>2</sup>) durante aproximadamente 240 minutos. Cuando se dejó en el recipiente junto con el reactivo a aproximadamente 25° C durante 14 días, la pieza se transforma en una masa pastosa. Por otra parte, el contenido total de azufre de la masa fue analizadas por un laboratorio certificado independiente en alrededor del 0,03% en peso. Esto indica que la ruptura de enlaces cruzados de azufre en el trozo de neumático para turismos curado (vulcanizado) era esencialmente completa: El contenido de azufre de los neumáticos de pasajeros curados son nominalmente aproximadamente el 1,24% en peso.

### Ejemplo 3

[0048] En este ejemplo, como en los ejemplos 1 y 2, el reactivo de desvulcanización fue  $\alpha$ -terpineol; sin embargo, el neumático para turismos curado (vulcanizado) estaba en forma de partículas granulares. Como se indicó en los ejemplos 1 y 2, el neumático para turismos curado contenía nominalmente aproximadamente el 35% en peso de caucho de estireno butadieno (SBR) y aproximadamente el 18% en peso de caucho natural (NR); el resto incluía negro de carbón, materiales de relleno y azufre. Los tamaños de partículas de los gránulos oscilaron desde alrededor de 100 mesh (0,15 mm) a aproximadamente 10 mesh (2 mm). Al principio, se cargaron unos 5 gramos de partículas granulares y aproximadamente 15 gramos de reactivo de desvulcanización en un tubo de ensayo de alrededor de 16 mm de diámetro y alrededor de 125 mm de longitud. Estas partículas granulares formaron un lecho en la parte inferior del tubo de ensayo. Se llevaron a cabo una serie de las operaciones de desvulcanización (experimentos) a 5 temperaturas de alrededor de 16, 45, 65, 96 y 150° C, todas bajo la presión de poco menos  $1,01 \times 10^5$  pascales (1,0 atm o 14,7 libras/pulgada<sup>2</sup>). El grado de expansión del lecho en términos de la relación entre la altura del lecho a cualquier incremento de tiempo y la altura del lecho original se calcula y se registra a cada

temperatura. La ratio de expansión del lecho en los incrementos de tiempo de aproximadamente 4, 30, 60, 120 y 240 minutos fueron: aproximadamente 1,0, 1,05, 1,08 y 1,38, respectivamente, a 16° C; aproximadamente 1,0, 1,09, 1,20 y 1,47, respectivamente, a 45° C; aproximadamente 1,16, 1,35, 1,44 y 1,46, respectivamente, a 65° C; y aproximadamente de 1,36, 1,60, 1,68 y 1,68, respectivamente, a 96° C. La ratio de expansión del lecho en los incrementos de tiempo de aproximadamente 5, 12, 18, y 24 minutos fueron aproximadamente de 1,44, 1,88, 2,13 y 2,25, respectivamente, a 150° C. Nótese que la ratio de expansión del lecho es inicialmente 1 por definición.

**[0049]** Para las temperaturas de aproximadamente 16, 45, 65 y 96° C, el grado de desvulcanización se estimó a partir de la relación preestablecida entre la ratio de expansión del lecho y la densidad del caucho curado (vulcanizado) que se desvulcaniza a partir las mediciones realizadas en 4 incrementos de tiempo de aproximadamente 30, 60, 120 y 240 minutos como se mencionó anteriormente. Los grados de conversión fueron: aproximadamente 0, 15, 24 y 87 por ciento, respectivamente, a 16° C; aproximadamente 0, 23, 46 y 89 por ciento (%), respectivamente, a 45° C; aproximadamente 69, 94, 97 y 100 por ciento (%), respectivamente, a 65° C; sobre 69, 94, 97 y 100 por ciento, respectivamente, a 96° C. A 150° C, los grados de conversión se estimaron para los 4 incrementos de tiempo de aproximadamente 5, 12, 18, y 24 minutos, como también se mencionó anteriormente; que estaban aproximadamente a 54, 83, 94 y 99 por ciento, respectivamente.

**[0050]** Los resultados implican que el grado o extensión de desvulcanización del caucho o elastómero curado (vulcanizado) con el reactivo de desvulcanización  $\alpha$ -terpineol, se pueden variar fácilmente mediante la manipulación de la temperatura y la duración de la operación de desvulcanización. Todas las partículas granulares desvulcanizadas parcial o totalmente del neumático para turismos curado permanecieron expandidas incluso, al menos, dos días después del tratamiento, apenas sin ningún cambio en la relación de expansión. Esta observación indica que la expansión de las partículas granulares no era simplemente debida al hinchado físico causado por la penetración de los reactivos de desvulcanización de  $\alpha$ -terpineol en estas partículas granulares; en otras palabras, fueron de hecho desvulcanizadas. La observación se confirmó además por el hecho de que el color del reactivo de desvulcanización, que originalmente era totalmente transparente se convirtió en más oscuro y opaco con el progreso del tiempo de tratamiento; cuanto mayor es la temperatura, mayor es la tasa de cambio de color. Esto se debió a la emisión del negro de carbono y materiales de relleno de los poros de las partículas granulares; el tamaño y número de poros ampliados con el tiempo como claramente se revela a través de observaciones microscópicas.

#### Ejemplo 4

**[0051]** En este ejemplo, el reactivo de desvulcanización era una mezcla de  $\alpha$ -terpineol y n-butanol (1-butanol), formando una solución homogénea. El neumático de turismo curado (vulcanizado), que finalmente fue desvulcanizado, estaba en la forma de partículas granulares, como en el ejemplo 3. En primer lugar, se cargaron aproximadamente 5 gramos de partículas granulares y aproximadamente 15 gramos del reactivo de desvulcanización, una solución homogénea, que comprendía  $\alpha$ -terpineol y 1-butanol, en un tubo de ensayo de aproximadamente 16 mm de diámetro y aproximadamente 125 mm de longitud. Estas partículas granulares formaron un lecho en la parte inferior del tubo de ensayo. Se llevaron a cabo una serie de operaciones de desvulcanización a aproximadamente 65° C y bajo la presión de un poco menos de  $1,01 \times 10^5$  pascales (1,0 atm o 14,7 libras/pulgada<sup>2</sup>); con dicho reactivo de desvulcanización (solución) mediante la variación de sus niveles de concentración a aproximadamente 20, 40, 60, 80 y 100 de porcentaje en peso (%) de 1-butanol (o equivalentemente, aproximadamente 80, 60, 40, 20 y 0 % en peso de  $\alpha$ -terpineol), todo bajo la presión de aproximadamente  $1,01 \times 10^5$  pascales (1,0 atm. o 14,7 libras/pulgada<sup>2</sup>). El grado de expansión del lecho en términos de la ratio entre la altura del lecho para cualquier incremento de tiempo y la altura del lecho original se calculó y se registró. Los ratios de expansión del lecho para los 5 incrementos de tiempo de aproximadamente 20, 40, 60, 80 y 120 minutos fueron: Aproximadamente 1,36, 1,40, 1,42, 1,42 y 1,42, respectivamente, al 20% en peso; aproximadamente 1,31, 1,37, 1,39, 1,39 y 1,39, respectivamente, al 40% en peso; sobre 1,20, 1,24, 1,24, 1,24 y 1,24, respectivamente, al 60% en peso; aproximadamente 1,15, 1,17, 1,17, 1,17 y 1,17, respectivamente, al 80% en peso.; y alrededor de 1,16, 1,16, 1,16, 1,16 y 1,16, respectivamente, al 100 % en peso, lo que significa 1-butanol puro. Nótese que la relación de expansión de la altura del lecho, por definición, es inicialmente 1.

**[0052]** El grado de desvulcanización se estimó a partir de la relación preestablecida entre la ratio de expansión del lecho y la densidad del caucho curado (vulcanizado) que se desvulcanizado partir de las mediciones realizadas en los 5 incrementos de tiempo de aproximadamente 20, 40, 60, 80 y 120 minutos, como se mencionó anteriormente. Los grados de desvulcanización fueron: aproximadamente 85, 94, 94, 94, y 94 por ciento (%), respectivamente, a 20% en peso; sobre 76, 87, 91, 91 y 91 por ciento (%), respectivamente, a 40 de % en peso; y alrededor de 54, 62, 62, 62 y 62 por ciento (%), respectivamente, a 60% en peso. La ligera expansión del lecho observada, cuando la concentración de 1-butanol superó aproximadamente el 60% en peso, Se puede atribuir en gran parte al bien conocido hinchado físico del caucho curado (vulcanizado) inducida por la penetración de un disolvente orgánico de un tamaño molecular relativamente pequeño, por ejemplo, butanol, propanol y hexano.

**[0053]** Los resultados implican que el caucho o elastómero curado (vulcanizado) pueden ser desvulcanizado fácilmente a diferentes grados con dicho reactivo de desvulcanización, solución homogénea que comprende  $\alpha$ -terpineol y 1-butanol, mediante la variación de la concentración del reactivo y la duración de la operación de desvulcanización. Las partículas granulares parcialmente o casi totalmente desvulcanizadas del neumático de turismo curado (vulcanizado) permanecieron expandidas incluso, al menos, dos días después del tratamiento, siempre y cuando la concentración de 1-butanol fuera de menos de aproximadamente el 80% en peso (o equivalentemente, la concentración de  $\alpha$ -terpineol era mayor que aproximadamente el 20% en peso) sin un cambio

notable en la relación de expansión. Esta observación indica que la expansión de las partículas granulares no era simplemente debida al hinchado físico causado por la penetración de dicho reactivo de desvulcanización en las partículas granulares; en otras palabras, que fueron de hecho desvulcanizadas. La observación se confirmó además por el hecho de que el color del reactivo desvulcanización, que originalmente era transparente, se convirtió en más oscuro y opaco con el progreso de desvulcanización. Esto se debió a la emisión del negro de carbono y materiales de relleno de los poros de las partículas granulares.

[0054] Los datos resultantes muestran que mientras dicho reactivo de desvulcanización contenga menos de aproximadamente el 60% en peso de 1-butanol, cuanto mayor sea la concentración de 1-butanol, más lenta será la velocidad de desvulcanización y, posiblemente, menor será el máximo grado o extensión de desvulcanización que puede alcanzarse. Sin embargo, esto no es necesariamente una desventaja, especialmente cuando sólo deben alcanzarse la desvulcanización parcial o de la superficie. La adición de 1-butanol a  $\alpha$ -terpineol aliviaría la regulación del grado de desvulcanización a través de la reducción de la tasa de desvulcanización; mejora la posibilidad de minimizar el consumo y/o el coste del reactivo de desvulcanización; altera las propiedades físicas del reactivo de desvulcanización a fin de facilitar la desvulcanización.

#### Ejemplo 5

[0055] Este ejemplo es similar al ejemplo 4; sin embargo, el reactivo de desvulcanización era una solución homogénea de  $\alpha$ -terpineol y propanol, en lugar de una solución homogénea de  $\alpha$ -terpineol y 1-butanol. El neumático de turismo curado (vulcanizado), que finalmente fue desvulcanizado, estaba en forma de partículas granulares, como en los ejemplos 3 y 4. Se llevó a cabo una serie de operaciones de desvulcanización a aproximadamente 65° C y bajo la presión de un poco menor de  $1,01 \times 10^5$  Pascales (1,0 atm o 14,7 libras / pulgada<sup>2</sup>) con dicho reactivo de desvulcanización (solución) mediante la variación de sus niveles de concentración a aproximadamente el 20, 30 y 40% en peso (%) de propanol (o equivalentemente, aproximadamente el 80, 70 y 60% en peso de  $\alpha$ -terpineol). El grado de expansión del lecho en términos de la relación entre la altura del lecho a cualquier incremento de tiempo y la altura del lecho original se calculó y se registró. La ratio de expansión del lecho para los incrementos de tiempo de aproximadamente 4, 20, 60, 100 y 800 minutos fueron: Aproximadamente 1,08, 1,24, 1,29 y 1,42, respectivamente, al 20% en peso; Aproximadamente 1,09, 1,17, 1,26 y 1,34, respectivamente, al 30% en peso; y aproximadamente de 1,02, 1,07, 1,13 y 1,15, respectivamente, a alrededor del 40% en peso.

[0056] El grado de desvulcanización se estimó a partir de la relación preestablecida entre la ratio de expansión del lecho y la densidad del caucho curado (vulcanizado) que se desvulcaniza a partir de las mediciones realizadas para los 4 incrementos de tiempo de alrededor de 20, 60, 100 y 800 minutos, como se mencionó anteriormente. El grado de desvulcanización era aproximadamente el 24, 62, 72 y 94% en peso, respectivamente, al 20% en peso.; aproximadamente el 26, 46, 66 y 81% en peso, respectivamente, al 30% en peso; y aproximadamente el 6, 21, 37 y 42% en peso, respectivamente, al 40% en peso. La expansión observada del lecho, relativamente leve, cuando la concentración de propanol superó el 40%, se puede atribuir en gran parte al hinchado físico conocido del caucho curado (vulcanizado).

[0057] Los datos resultantes muestran que mientras dicho reactivo de desvulcanización contenga menos del 40% en peso de propanol, cuanto mayor sea la concentración de propanol, más lenta será la velocidad de desvulcanización y, posiblemente, menor será el máximo alcanzable de grado o extensión de desvulcanización. La comparación de los datos de este ejemplo con los del ejemplo 4, indica que los efectos del constituyente inerte en el reactivo de desvulcanización, que es una solución homogénea, 1-butanol en el ejemplo 4 y propanol en este ejemplo, en la velocidad y grado de desvulcanización son cualitativamente similares pero cuantitativamente sustancialmente diferentes. Esto ofrece un grado adicional de libertad para optimizar la operación de desvulcanización para adaptarse a su intención, que puede ser desvulcanización superficial, parcial o total, el tipo de neumático, el tamaño y la forma del caucho o elastomero curado (vulcanizado) que se desvulcanizada, y de los precios vigentes de los constituyentes del reactivo de desvulcanización. Además, es totalmente plausible que dos o más componentes solubles pueden incluirse en el reactivo de desvulcanización en forma de una solución homogénea.

#### Ejemplo 6

[0058] En este ejemplo, una solución homogénea de  $\alpha$ -terpineol y isopropanol sirvió como reactivo de desvulcanización. El neumático de turismo curado (vulcanizado), que finalmente fue desvulcanizado, estaba en la forma de partículas granulares, como en los ejemplos 4 y 5. Se llevó a cabo una serie de operaciones de desvulcanización a aproximadamente 65° C y bajo la presión de un poco menos de  $1,01 \times 10^5$  pascales (1,0 atm o 14,7 libras/pulgada<sup>2</sup>) con dicho reactivo de desvulcanización (solución) mediante la variación de sus niveles de concentración de aproximadamente el 20, 30 y 40% en peso (%) de isopropanol (o equivalentemente, aproximadamente el 80, 70, y 60% en peso de  $\alpha$ -terpineol). Las relaciones de expansión del lecho para los 4 incrementos de tiempo de aproximadamente 20, 60, 100 y 800 minutos fueron: Aproximadamente 1,04, 1,15, 1,17 y 1,17, respectivamente, al 20% en peso; aproximadamente 1,06, 1,16, 1,16 y 1,16, respectivamente, al 30% en peso; y alrededor de 1,06, 1,18, 1,18 y 1,18, respectivamente, al 40% en peso.

[0059] La extensión de desvulcanización se estimó de nuevo a partir de la relación preestablecida entre la ratio de expansión del lecho y la densidad del caucho curado (vulcanizado) que se desvulcanizo a partir de las mediciones realizadas para los 4 incrementos de tiempo de aproximadamente de 20, 60, 100 y 800 minutos, como se mencionó anteriormente. El grado de desvulcanización era aproximadamente 12, 42, 46 y 46 por ciento (%), respectivamente,

al 20% en peso; aproximadamente 18, 44, 44 y 44 por ciento (%), respectivamente, al 30% en peso; y aproximadamente 18, 48, 48 y 48 por ciento (%), respectivamente, al 40% en peso.

**[0060]** Los datos resultantes muestran que cuando la concentración de iso-propanol en el reactivo de desvulcanización era entre alrededor del 20% en peso y aproximadamente el 40% en peso, la tasa de desvulcanización y el máximo alcanzable de grado o extensión de desvulcanización exhibió relativamente pequeñas variaciones. Esto difiere sustancialmente de la tendencia de los datos obtenidos en los ejemplos 4 y 5.

#### Ejemplo 7

**[0061]** Este ejemplo es similar al ejemplo 4; una solución homogénea de  $\alpha$ -terpineol y heptano, en lugar de una solución homogénea de  $\alpha$ -terpineol y iso-propanol, es el reactivo de desvulcanización. Se llevaron a cabo una serie de operaciones de desvulcanización a aproximadamente 65° C y bajo la presión de un poco menos de  $1,01 \times 10^5$  pascales (1,0 atm o 14,7 libras/pulgada<sup>2</sup>) con el reactivo de desvulcanización (solución) variando sus niveles de concentración a aproximadamente el 20, 30 y 40% en peso (%) de heptano (o equivalentemente, aproximadamente el 80, 70 y 60% en peso de  $\alpha$ -terpineol). La ratio de expansión del lecho para los 4 incrementos de tiempo de aproximadamente 20, 60, 100 y 800 minutos fueron: Aproximadamente 1,17, 1,28, 1,28 y 1,28, respectivamente, al 10% en peso; aproximadamente 1,08, 1,23, 1,29 y 1,29, respectivamente, al 20% en peso; aproximadamente 1,13, 1,19, 1,25 y 1,25, respectivamente, al 30% en peso; y alrededor de 1,15, 1,18, 1,24 y 1,24, respectivamente, al 40% en peso.

**[0062]** La extensión de desvulcanización se estimó a partir de la relación preestablecida entre la ratio de expansión del lecho y la densidad del caucho curado (vulcanizado) que se desvulcanizó a partir de las mediciones realizadas para los 4 incrementos de tiempo de alrededor de 20, 60, 100 y 800 minutos, como se mencionó anteriormente. El grado de desvulcanización era: aproximadamente el 46, 71, 71 y 71 por ciento (%), respectivamente, al 10% en peso; aproximadamente el 24, 60, 72 y 72 por ciento (%), respectivamente, al 20% en peso; sobre 37, 48, 64 y 64 por ciento (%), respectivamente, al 30% en peso; y alrededor del 42, 48, 62 y 62 por ciento (%), respectivamente, al 40% en peso.

**[0063]** Los datos resultantes también muestran que mientras dicho reactivo de desvulcanización contenga menos de aproximadamente el 40% en peso de heptano, a mayor concentración de heptano, la tasa de desvulcanización es ligeramente más baja excepto en la primera etapa y, posiblemente menor máximo alcanzable de grado o extensión de desvulcanización.

**[0064]** La comparación de los datos en este ejemplo con los de los ejemplos 4 y 5, de nuevo indica que los efectos del constituyente inerte en el reactivo de desvulcanización en la tasa y el grado de desvulcanización obtenido en este ejemplo son algo cualitativamente similares pero sustancialmente diferente cuantitativamente a los de los ejemplos 4 y 5.

#### Ejemplo 8

**[0065]** Este ejemplo es casi idéntico al ejemplo 4 en todos los aspectos excepto que como reactivo de desvulcanización se proporcionó una solución homogénea de  $\alpha$ -terpineol y 2-butanol, en lugar de 1-butanol.

**[0066]** Aparentemente, el 2-butanol ha sido considerado como uno de los más eficaces, si no el más, reactivos de desvulcanización en algunas de las patentes, por ejemplo, la que se describe en el párrafo [0014]. Sin embargo, para que exhiba su eficacia se requieren condiciones severas en términos de presión y temperatura y algunos reactivos auxiliares y/o catalizadores.

**[0067]** Al principio, se cargaron a unos 5 gramos de partículas granulares y aproximadamente 15 gramos de dicho reactivo de desvulcanización, una solución homogénea que comprende  $\alpha$ -terpineol y 2-butanol, en un tubo de ensayo de aproximadamente 16 mm de diámetro y aproximadamente 125 mm de longitud. Estas partículas granulares forman un lecho en la parte inferior del tubo de ensayo. Se llevó a cabo una serie de operaciones de desvulcanización (experimentos) a aproximadamente 65° C y bajo la presión de un poco menor de  $1,01 \times 10^5$  pascales (1,0 atm o 14,7 libras/pulgada<sup>2</sup>). La ratio de expansión del lecho para los 5 incrementos de tiempo de aproximadamente 20, 40, 60, 80 y 120 minutos fueron: Aproximadamente 1,24, 1,29, 1,34, 1,34 y 1,34, respectivamente, al 20% en peso; aproximadamente 1,24, 1,29, 1,33, 1,33 y 1,33, respectivamente, al 40% en peso; y aproximadamente de 1,12, 1,23, 1,23, 1,23 y 1,23, respectivamente, al 60% en peso. Los correspondientes grados de desvulcanización fueron: alrededor del 62, 72, 81, 81 y 81 por ciento (%) respectivamente, al 20% en peso; Aproximadamente de 62, 72, 79, 79 y 79 por ciento (%), respectivamente, al 40% en peso; y aproximadamente de 46, 92, 94, 94 y 94 por ciento (%), respectivamente, al 60% en peso. La ligera expansión del lecho observada, cuando la concentración de 2-butanol superó aproximadamente el 60% en peso se puede atribuir en gran parte al hinchado físico bien conocido del caucho curado (vulcanizado) inducido por la penetración de un disolvente orgánico de un tamaño molecular relativamente pequeño.

**[0068]** La comparación de los resultados de este ejemplo con los de los ejemplo 4 a 7, especialmente con los del ejemplo 4, indica la eficacia de la solución que comprende  $\alpha$ -terpineol y 2-butanol y la de la solución que comprende  $\alpha$ -terpineol y 1-butanol para desvulcanizar caucho curado, son similares para cualquier concentración dada. Además, la extensión de la reducción en la eficacia de  $\alpha$ -terpineol para desvulcanizar caucho curado es muy aproximadamente la misma cuando se diluye con 1-butanol, 2-butanol, propanol, iso-propanol, y heptano,

#### Ejemplo 9

**[0069]** Este ejemplo es similar a los ejemplos 4 a 8 en casi todos los aspectos, incluyendo las partículas granulares de caucho curado (vulcanizado) desvulcanizado. La única característica era que el disolvente inerte constituyente en el reactivo de desvulcanización fue etanol, que es uno de los disolventes orgánicos disponibles más comunes. Se realizaron algunas operaciones de desvulcanización (experimentos) a aproximadamente 65° C y bajo la presión de un poco menos de  $1,01 \times 10^5$  pascales (1,0 atm o 14,7 libras/pulgadas<sup>2</sup>) para determinar si los efectos de la adición de etanol habrían sido similares a los de la adición cualquiera de otros disolventes usados en el ejemplo 4 al ejemplo 8, es decir, 1-butanol, propanol, isopropanol, heptano y 2-butanol. Los resultados indicaron que en verdad era el caso; cuando la concentración de etanol en el reactivo de desvulcanización era menos de aproximadamente el 70% en peso, los grados de desvulcanización alcanzable oscilaron desde aproximadamente el 20 por ciento (%) para alrededor de 20 minutos de tiempo de desvulcanización (tratamiento) hasta aproximadamente el 50 por ciento (%) para alrededor de 100 minutos de tiempo de desvulcanización (tratamiento).

#### Ejemplo 10

**[0070]** En este ejemplo, el reactivo de desvulcanización era una mezcla heterogénea de  $\alpha$ -terpineol y agua, en lugar de una solución homogénea de  $\alpha$ -terpineol y disolvente orgánico. El neumático de turismo curado (vulcanizado), que finalmente fue desvulcanizado, estaba en forma de partículas granulares, como en los ejemplos 4 a 9. Se llevaron a cabo una serie de operaciones de desvulcanización (experimentos) a aproximadamente 96° C y bajo la presión ligeramente menor de  $1,01 \times 10^5$  pascales (1,0 atm o 14,7 libras/pulgada<sup>2</sup>) con dicho reactivo de desvulcanización (mezcla) mediante la variación de sus fracciones de peso en la mezcla a aproximadamente el 20, 30 y 40% en peso de agua (o equivalentemente, aproximadamente al 80, 70 y 60% en peso de  $\alpha$ -terpineol). El grado de expansión del lecho en términos de la ratio entre la altura del lecho para cualquier incremento de tiempo y la altura del lecho original se calculó y se registró. Las ratios de expansión del lecho para los 4 incrementos de tiempo de aproximadamente 4, 20, 40, 60 y 80 minutos fueron: Aproximadamente 1,35, 1,46, 1,46 y 1,46, respectivamente, al 20% en peso; aproximadamente 1,33, 1,49, 1,49 y 1,49, respectivamente, al 30% en peso; y alrededor de 1,34, 1,47, 1,47 y 1,47, respectivamente, aproximadamente al 40% en peso. Los correspondientes grados de desvulcanización fueron: aproximadamente el 62, 75, 75 y 75 por ciento (%), respectivamente, al 20% en peso; aproximadamente el 59, 79, 79 y 79 por ciento (%), respectivamente, al 30% en peso; y aproximadamente del 61, 76, 76 y 76 por ciento (%), respectivamente, al 40% en peso.

**[0071]** Los datos resultantes mostraron que cuando las fracciones en peso de agua en el reactivo de desvulcanización, que era una mezcla heterogénea, eran entre alrededor del 20% en peso y aproximadamente del 40% en peso, la tasa de desvulcanización y el grado o extensión máxima alcanzable de la desvulcanización exhibía relativamente pequeñas variaciones. Esto difiere sustancialmente de la tendencia de los datos obtenidos en los ejemplos 4 y 5 y es similar a la del ejemplo 6. Sin embargo, las tasas iniciales de desvulcanización registradas en este ejemplo eran mucho mayores que las registradas en el ejemplo 6. Los resultados se pueden atribuir a los efectos de la agitación mecánica vigorosa de las partículas de los reactivos y partículas por las burbujas de agua en ebullición.

#### Ejemplo 11

**[0072]** Este ejemplo es similar al ejemplo 3 en muchos aspectos, incluyendo las partículas granulares de caucho curado (vulcanizado) desvulcanizado. La única característica es que el reactivo de desvulcanización era trementina natural en lugar de  $\alpha$ -terpineol; siendo el primero ampliamente disponible. La operación de desvulcanización (experimento) se llevó a cabo sólo a un nivel de temperatura de aproximadamente 96° C en lugar de los 5 niveles de temperatura. Como en el ejemplo 3, se mantuvo la presión a ligeramente menor que,  $1,01 \times 10^5$  pascales (1,0 atm o 14,7 libras/pulgada<sup>2</sup>). El grado de expansión del lecho en términos de la ratio entre la altura del lecho a cualquier incremento de tiempo y la altura del lecho original se calculó y se registró. Las ratios de expansión del lecho para los 4 incrementos de tiempo de aproximadamente 20, 40, 60 y 80 minutos fueron aproximadamente 1,29, 1,56, 1,60 y 1,62, respectivamente; el correspondiente grado de conversión fue de aproximadamente el 54, 86, 90 y 91 por ciento (%), respectivamente.

**[0073]** La comparación de los datos resultantes con los del ejemplo 3, indica que la trementina natural que contiene  $\alpha$ -terpineol es sólo ligeramente menos eficaz que la  $\alpha$ -terpineol para la desvulcanización de caucho curado. Vale la pena señalar que como se revela en los ejemplos 4 a 10, la eficacia del  $\alpha$ -terpineol como el reactivo de desvulcanización excede sustancialmente de la de cualquier otro reactivo que sean las soluciones o mezclas que conteniendo  $\alpha$ -terpineol.

#### Ejemplo 12

**[0074]** Este ejemplo es similar al ejemplo 11. La única característica es que el reactivo de desvulcanización era trementina sintética, que también es ampliamente disponible, en lugar de trementina natural. Dos operaciones de desvulcanización (experimentos) se llevaron a cabo para los dos niveles de temperatura de aproximadamente 96 y 150° C. En ambas temperaturas, la presión se mantuvo en poco menos de  $1,01 \times 10^5$  pascales (1,0 atm o 14,7 libras/pulgada<sup>2</sup>). El grado de expansión del lecho en términos de la relación entre la altura de la cama a cualquier incremento de tiempo y la altura del lecho original se calcula y se registra para cada temperatura. Las relaciones de

expansión de cama en los incrementos de 4 tiempo de alrededor de 20, 40, 60 y 80 minutos fueron aproximadamente 1,46, 1,48, 1,48 y 1,48, respectivamente, en torno a 96° C. El grado correspondiente de conversión fue de aproximadamente el 75, 78, 78 y 78 por ciento (%), respectivamente. Las relaciones de cama de expansión para los incrementos de 6 de tiempo de aproximadamente 2, 5, 8, 11, 14 y 24 minutos fueron

aproximadamente 1,35, 1,60, 1,75, 1,95, 2,03 y 2,03, respectivamente, en torno a 150° C. Los correspondientes grados de conversión eran unos 46, 67, 76, 87, 90 y 90 por ciento (%), respectivamente.

**[0075]** La comparación de los datos resultantes con los del Ejemplo 3 en el que  $\alpha$ -terpineol era el reactivo, indica que la trementina sintética, rica en  $\alpha$ -terpineol, es ligeramente menos efectiva que el  $\alpha$ -terpineol como el reactivo de desvulcanización a aproximadamente 96°C, pero son casi igualmente eficaces a aproximadamente 150° C. Por otra parte, la comparación de los datos de este y los ejemplos anteriores implica que trementina sintética es ligeramente menos efectiva que la trementina natural como reactivo desvulcanización a aproximadamente 96° C. Es, sin embargo, cabe señalar que trementina natural, comenzó a hervir a aproximadamente 150° C, y por lo tanto, la operación no se pudo continuar bajo la presión antes mencionada.

#### 15 Ejemplo 13

**[0076]** En este ejemplo, las partículas granulares de curado (vulcanizado) de caucho se desvulcanizaron mediante trementina natural y trementina sintética paralelamente. La operación de desvulcanización (experimento) se llevó a cabo sólo en el nivel de temperatura de aproximadamente 65° C bajo la presión de un poco menos de  $1,01 \times 10^5$  pascales (1,0 atm o 14,7 libras/pulgada<sup>2</sup>). El grado de expansión del lecho en términos de la relación entre la altura de la cama a cualquier incremento de tiempo y la altura del lecho original se calcula y se registra. Las relaciones de expansión de cama en los incrementos de 4 tiempo de alrededor de 20, 40, 60 y 80 minutos fueron aproximadamente 1,28, 1,37, 1,51 y 1,54, respectivamente, para trementina naturales; y alrededor de 1,28, 1,38, 1,43 y 1,43, respectivamente, para trementina sintética. Los correspondientes grados de conversión eran aproximadamente el 70, 86, 100 y 100 por ciento (%), respectivamente, para trementina natural; y alrededor del 70, 88, 96 y 96 por ciento (%), respectivamente, para trementina sintética.

**[0077]** La comparación de los datos resultantes con los del ejemplo 3, indica que la eficacia del  $\alpha$ -terpineol, de la trementina natural y sintética como agente de desvulcanización es casi la misma a aproximadamente 65° C.

#### 30 Ejemplo 14.

**[0078]** En este ejemplo, tanto la trementina sintética y  $\alpha$ -terpineol sirvieron como agentes de desvulcanización para desvulcanizar las partículas granulares de caucho de isopreno curado (vulcanizado), cuyos tamaños variaron de 6 a 10 mesh. La operación de desvulcanización (experimento) se llevó a cabo sólo a una temperatura de aproximadamente 96° C. La presión se mantuvo a poco menos de  $1,01 \times 10^5$  pascales (1,0 atm o 14,7 libras/pulgada<sup>2</sup>). El grado de expansión del lecho en términos de la ratio entre la altura del lecho a cualquier incremento de tiempo y la altura del lecho original se calculó y se registró. Las ratios de expansión de la cama en los 4 incrementos de tiempo de alrededor de 20, 40, 60 y 80 minutos fueron aproximadamente 1,23, 1,32, 1,45 y 1,49, respectivamente, para la trementina sintética y aproximadamente de 1,33, 1,42, 1,49 y 1,49, respectivamente, para el  $\alpha$ -terpineol. Los correspondientes grados de conversión fueron aproximadamente del 44, 58, 74 y 79 por ciento (%), respectivamente, para la trementina sintética, y aproximadamente el 59, 71, 79 y 79 por ciento (%), respectivamente, para el  $\alpha$ -terpineol.

**[0079]** La comparación de los dos conjuntos de datos resultante, indica que la trementina sintética, rica en  $\alpha$ -terpineol, es sólo ligeramente menos eficaz que el  $\alpha$ -terpineol para la desvulcanización de caucho de isopropeno curado, especialmente en la etapa temprana para la temperatura de alrededor de 96° C. La comparación de los resultados de este ejemplo con los del ejemplo 3, revela que el isopropeno curado es menos susceptible a la desvulcanización con  $\alpha$ -terpineol que los neumáticos para turismos ricos en SBR. Vale la pena señalar que como se revela en los ejemplos 4 a 10, la eficacia de  $\alpha$ -terpineol como el reactivo de desvulcanización excede sustancialmente de la de cualquier otro reactivo, como son las soluciones o mezclas que contienen  $\alpha$ -terpineol.

#### 50 Ejemplo 15

**[0080]** En este ejemplo, tanto trementina sintética y el  $\alpha$ -terpineol sirvieron como agentes de desvulcanización para desvulcanizar las partículas granulares de caucho SBR curado (vulcanizado), cuyos tamaños variaron de 6 a 10 mesh. La operación de desvulcanización (experimento) se llevó a cabo sólo a una temperatura de aproximadamente 96° C. La presión se mantuvo a poco menos de  $1,01 \times 10^5$  pascales (1,0 atm o 14,7 libras/pulgada<sup>2</sup>). El grado de expansión del lecho en términos de la ratio entre la altura del lecho a cualquier incremento de tiempo y la altura del lecho original se calculó y se registró. Las ratios de expansión del lecho en los 4 incrementos de tiempo de alrededor de 20, 40, 60 y 80 minutos fueron aproximadamente 1,46, 1,54, 1,54 y 1,54, respectivamente, para la trementina sintética, y alrededor de 1,60, 1,64, 1,64 y 1,64, respectivamente, para el  $\alpha$ -terpineol. Los correspondientes grados de conversión eran aproximadamente el 75, 85, 85 y 85 por ciento (%), respectivamente, para la trementina sintética, y aproximadamente el 90, 93, 93 y 93 por ciento (%), respectivamente, para el  $\alpha$ -terpineol.

**[0081]** La comparación de los dos conjuntos de datos resultantes, indica que la trementina sintética, rica en  $\alpha$ -terpineol, es sólo ligeramente menos eficaz que el  $\alpha$ -terpineol para la desvulcanización del caucho SBR curado a la temperatura de aproximadamente 96° C. La comparación de los resultados de este ejemplo con los del ejemplo 3,

revela que el SBR curado es casi igualmente susceptible a la desvulcanización con  $\alpha$ -terpineol tal como un neumático de turismos curado, rico en SBR.

- 5 **[0082]** Será, por lo tanto, apreciado por los expertos en la técnica que tengan el beneficio de esta descripción que la presente invención es capaz de proporcionar composiciones y procedimientos adecuados para la desvulcanización de caucho. Además, ha de entenderse que la forma de la invención mostrada y descrita debe ser tomada como formas de realización preferidas actualmente. Se pueden hacer diversas modificaciones y cambios en cada etapa de procesamiento, como sería evidente para un experto en la técnica que tengan el beneficio de esta descripción. Se pretende que las siguientes reivindicaciones sean interpretadas para abarcar todas estas modificaciones y cambios y, en consecuencia, la descripción y los dibujos deben ser considerados con carácter ilustrativo y no en un sentido
- 10 restrictivo. Por otra parte, se pretende que las reivindicaciones adjuntas se entenderán para incluir realizaciones alternativas.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de devulcanización de caucho que comprende poner en contacto un caucho vulcanizado con un líquido de trementina en una mezcla de reacción en ausencia de un metal alcalino, de dióxido de carbono, de recipientes de alta presión, de microondas, de ondas ultrasónicas y de catalizadores, en el que el líquido trementina es utilizado como un agente de desvulcanización para reducir el contenido de azufre y romper los enlaces reticulados de azufre del caucho vulcanizado,  
 5 en el que dicho líquido de trementina se selecciona del grupo consistente en: trementina natural, trementina sintética, aceite de pino,  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno,  $\alpha$ -terpineol,  $\beta$ -terpineol, 3-careno, anetol, dipenteno (*p*-menta -1,8-dieno), resinas de terpeno, nopol, pinano, canfeno, *p*-cimeno, anisaldehído, 2-hidroperóxido de 2-pinano, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, hidrato de terpina, ocimeno, 2- pinanol, dihidromircenol, isoborneol,  $\gamma$ -terpineol, allo-ocimeno, alcoholes allo-ocimeno, geraniol, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, alcanfor, *p*-mentan-8-ol, acetato de  $\alpha$ -terpinilo, citral, citronelol, 7-metoxidihidrocitronelal, ácido 10-canforsulfónico, *p*-menteno, acetato de *p*-mentan-8-ilo, citronelal, 7-hidroxidihidrocitronelal, mentol, mentona, polímeros de los mismos, y mezclas de los mismos.  
 10 15
2. Procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho líquido de trementina se selecciona del grupo consistente en, trementina natural, trementina sintética, aceite de pino,  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno,  $\alpha$ -terpineol,  $\beta$ -terpineol, polímeros de los mismos, y mezclas de los mismos.
3. Procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho caucho vulcanizado se proporciona en forma de, al menos, un artículo intacto de caucho vulcanizado, trozo de caucho vulcanizado, bloque de caucho vulcanizado, gránulo de caucho vulcanizado, fragmento de caucho vulcanizado, o una pluralidad o mezcla de los mismos.  
 20
4. Procedimiento de la reivindicación 3, en el que dicho caucho vulcanizado está en forma de gránulos de caucho.  
 25
5. Procedimiento de la reivindicación 4, en el que dichos gránulos de caucho tiene un tamaño medio de partícula desde aproximadamente 0,074 milímetros hasta aproximadamente 50 milímetros.
6. Procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho líquido de trementina comprende además un disolvente o un líquido inmiscible con el líquido de trementina.  
 30
7. Procedimiento de la reivindicación 6, en el que dicho disolvente se selecciona de entre el grupo consistente en alcoholes alifáticos inferiores, alcanos inferiores, y mezclas de los mismos.
8. Procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicho disolvente se seleccionada de entre el grupo consistente en etanol, propanol, butanol, heptano, y mezclas de los mismos.  
 35
9. Procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicho líquido inmiscible con el líquido de trementina comprende además agua.  
 40
10. Procedimiento de la reivindicación 9, en el que dicho agua está en ebullición.
11. Procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicho caucho y dicho líquido de trementina se ponen en contacto a una temperatura desde aproximadamente 10° C hasta aproximadamente 180° C.  
 45
12. Procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además:  
 proporcionar un recipiente reactor dentro del cual dicho caucho vulcanizado se pone en contacto con dicho líquido de trementina;  
 proporcionar medios para agitar dicho caucho vulcanizado y dicho líquido de trementina en dicho recipiente reactor;  
 50 y agitar dicho caucho y dicho líquido de trementina.
13. Procedimiento de la reivindicación 12, en el que dicho caucho vulcanizado se pone en contacto con dicho líquido de trementina durante un período de tiempo para inducir un grado predeterminado de desvulcanización.
14. Procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además incubar dicho caucho vulcanizado con dicho líquido de trementina en un tanque de almacenamiento.  
 55
15. Procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho caucho es puesto en contacto con dicho líquido de trementina a una temperatura de 180° C.  
 60
16. Procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicho caucho se pone en contacto con dicho líquido de trementina a una temperatura menor de 100° C.
17. Procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de proporcionar a dicha mezcla de reacción durante dicho contacto, un compuesto seleccionado del grupo consistente en óxidos metálicos, inhibidores  
 65

de radicales de azufre, N-terc-butilo-2-benzotiazol sulfenamida (TBBS), mercaptobenzotiazol de cinc (ZMBT), 2-mercaptobenzotiazol (MBT), monosulfuro de tetrametiltiuram (TMTM), y mezclas de los mismos.

5 18. Procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de proporcionar un microorganismo termófilo a dicha mezcla de reacción durante dicho contacto.

19. Procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicho alcano inferior es hexano.

10 20. Procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha puesta en contacto desvulcaniza totalmente una pieza o partícula de caucho vulcanizado o elastómero de cualquier tamaño finito, por ejemplo, la parte de caucho de un neumático de automóvil típico, cuyas dimensiones son aproximadamente 260 mm de ancho, alrededor de 660 mm de diámetro exterior y alrededor de 410 mm de diámetro interior, en el que dicho caucho vulcanizado o elastómero se almacena con uno o más agentes de desvulcanización por una duración de aproximadamente de una semana hasta 6 semanas a una temperatura de entre aproximadamente 50 y 120° C y bajo la presión de aproximadamente 15  $1,01 \times 10^5$  pascales (1,0 atm o 14,8 libras/pulgada<sup>2</sup>).

21. Utilización de un líquido de trementina como agente de desvulcanización para reducir el contenido de azufre y romper los enlaces reticulados de azufre de un caucho vulcanizado, en el que el caucho vulcanizado se pone en contacto con el líquido de trementina en una mezcla de reacción en ausencia de un metal alcalino, de dióxido de carbono, de recipientes de alta presión, de microondas, de ondas ultrasónicas y de catalizadores, en el que dicho líquido de trementina se selecciona del grupo consistente en: trementina natural, trementina sintética, aceite de pino,  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno,  $\alpha$ -terpineol,  $\beta$ -terpineol, 3-careno, anetol, dipenteno (*p*-menta-1,8-dieno), resinas de terpeno, nopol, pinano, canfeno, *p*-cimeno, anisaldehído, hidroperóxido de 2-pinano, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, acetato de isobornilo, hidrato de terpina, ocimeno, 2- pinanol, dihidromircenol, isoborneol,  $\gamma$ -terpineol, 25 allo-ocimeno, alcoholes allo-ocimeno, geraniol, 2-metoxi-2,6-dimetil-7,8-epoxioctano, alcanfor, *p*-mentan-8-ol, acetato de  $\alpha$ -terpinilo, citral, citronelol, 7-metoxidihidrocitronelal, ácido 10-canforsulfónico, *p*-menteno, acetato de *p*-mentan-8-ilo, citronelal, 7-hidroxidihidrocitronelal, mentol, mentona, polímeros de los mismos, y mezclas de los mismos.

**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

5 La lista de referencias citada por el solicitante lo es solamente para utilidad del lector, no formando parte de los documentos de patente europeos. Aún cuando las referencias han sido cuidadosamente recopiladas, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

**Documentos de patente citado en la descripción**

- US 4104205 A [0005]
- US 5284625 A [0006]
- US 5602186 A [0007]
- US 5891926 A [0008]
- US 6380269 B [0009]
- US 6416705 B [0010]
- US 6479558 B [0011]
- US 6541526 B [0012]
- US 6590042 B [0013]
- US 6831109 B [0014]
- US 6924319 B [0015]
- US 6992116 B [0016] [0041] [0043]
- US 1959576 A [0017]
- US 1843388 A [0018]
- GB 20558 A [0019]
- GB 159987 A [0020]
- US 2324980 A [0021]
- US 5677354 A [0022]
- US 5362759 A [0023]
- US 6872754 B1 [0024]

10 **Bibliografía de patentes citada en la descripción**

- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2003, vol. 37, 565 [0037]