

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 743**

51 Int. Cl.:

C10G 1/10	(2006.01)	C08L 19/00	(2006.01)
C08J 11/18	(2006.01)		
C08J 11/16	(2006.01)		
C08J 11/22	(2006.01)		
C08L 17/00	(2006.01)		
C08L 21/00	(2006.01)		
C08F 4/80	(2006.01)		
C08C 19/08	(2006.01)		
C08F 2/38	(2006.01)		
C10G 50/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.02.2010** **PCT/FR2010/050292**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2011** **WO11101551**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2010** **E 10715917 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016** **EP 2536810**

54 Título: **Procedimiento de preparación de oligómeros telequéricos a partir de residuos de neumáticos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.03.2017

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)
3, rue Michel-Ange
75016 Paris, FR y
UNIVERSITÉ DU MAINE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**PILARD, JEAN-FRANÇOIS;
CAMPISTRON, IRÈNE;
SADAKA, FATEN y
LAGUERRE, ALBERT**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 603 743 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

Procedimiento de preparación de oligómeros telequéricos a partir de residuos de neumáticos

La presente invención se refiere a un procedimiento de reciclaje de residuos que contienen caucho, en particular residuos de neumáticos, que permite obtener oligómeros telequéricos de interés de masas molares medias que pueden ir de 500 a 50.000 g/mol por degradación controlada de cadenas de polidienos.

La acumulación de residuos neumáticos en el mundo, que llega a centenas de millares de toneladas por año, constituye un grave problema para el medio ambiente.

Desde el principio de los años 70, los diferentes países de la Unión Europea han establecido legislaciones restrictivas dirigidas a prohibir el vertido de estos residuos y obligar a las industrias contaminantes a reciclar sus residuos. La industria está muy incitada por lo tanto a reducir su producción de residuos y/o a valorizar sus residuos principalmente mediante reutilización o reciclaje. En Francia, por ejemplo, la ley de 15 de julio de 1.975, modificada por la ley del 13 de julio de 1.992, sienta las bases jurídicas y los principios fundamentales dirigidos hacia un mayor control de los residuos. El decreto N° 2002-1563 del 24 de diciembre de 2.002 se refiere más particularmente a la eliminación de los residuos de neumáticos e impone restricciones a la recogida y el retratamiento de los neumáticos usados.

Los residuos de neumáticos son materiales extremadamente complejos que comprenden, además del material polimérico, denominado "goma" que representa 43 a 47% en masa de un neumático y materiales textiles de refuerzo (5 a 6% en masa), varillas y carcasas de acero (16 a 27% en masa). La parte de goma es en sí misma a menudo una mezcla de elastómeros naturales y sintéticos (caucho natural, poliisopreno, polibutadieno, caucho butilo, copolímeros tales como el poli(estireno-co-butadieno), cargas (principalmente negro de carbono, que puede representar del orden de 21% en masa del neumático) y diferentes antioxidantes de proporciones muy pequeñas.

La principales vías de valorización de los neumáticos conocidas actualmente son la valorización energética, que utiliza el poder calorífico del neumático desprendido por su combustión, y la valorización material, que comprende la valorización mecánica y la valorización química; la valorización mecánica utiliza el neumático usado entero del que se ha retirado la parte metálica, o triturado, para diferentes aplicaciones, principalmente en el campo de las obras públicas; la valorización química consiste en degradar el neumático usado del que se ha retirado la parte metálica, por diferentes técnicas tales como la pirólisis y la desvulcanización térmica, termomecánica o mecanoquímica extremadamente costosas en energía y que llevan a mezclas complejas y mal definidas de hidrocarburos. Estas mezclas complejas no homogéneas de compuestos orgánicos (C5-C20), con una proporción importante de compuestos aromáticos se pueden utilizar como combustibles en las refinerías de petróleo. [Ref.: R. Murillo, E. Aylon, M.V. Navarro, M. S. Callen, A. Aranda, A. M. Mastral, *Fuel Process Technol.*, 87 (2), 143-147, 2.005. C. Berruero, E. Esperanza, F. J. Mastral, J. Ceamanos, P. García Bacaicoa, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 74 (1-2), 245-253, 2.005].

La Solicitante se ha interesado por los productos de degradación química de los neumáticos y otros residuos industriales que contienen caucho natural o sintético en una proporción de al menos 10%, preferentemente al menos 20% a 80%, preferentemente al menos 35% a 70% en masa con respecto a la masa total del residuo. La Solicitante ha observado así que las degradaciones de la técnica anterior eran consumidoras de energía porque tratan el residuo a temperatura alta y presión elevada, eran relativamente costosas debido al precio de los reactivos utilizados, podrían ser contaminantes y finalmente daban lugar a productos de un interés industrial limitado.

No obstante, la puesta a punto de nuevos métodos de degradación se enfrentaba a numerosos problemas técnicos: las gomas de los neumáticos son por naturaleza reticuladas con azufre o con peróxidos durante la fabricación de los neumáticos. Esta reticulación implica la formación de enlaces S-S entre las cadenas de los polímeros hidrocarbonados que crean una red tridimensional que implica un refuerzo del caucho (inicialmente viscoso), dándole sus propiedades de elasticidad, de resistencia al frío y al calor moderado y de resistencia a los disolventes. Cualquier acción química sobre las cadenas poliméricas requiere un acceso facilitado de los reactivos a su objetivo (los dobles enlaces carbono-carbono) y requiere por lo tanto en primer lugar la ruptura de los puentes S-S; los reactivos utilizados habitualmente para la degradación de los polímeros eran caros y con una disponibilidad limitada, lo que hace que el interés industrial de las reacciones sea limitado; los catalizadores utilizados se encontraban a menudo desactivados debido a la variedad de componentes que forman el residuo.

Un verdadero problema técnico de reciclaje de neumáticos y otros materiales industriales que contienen caucho se planteaba así desde hace mucho tiempo debido a la heterogeneidad del material que compone el residuo y también debido a la presencia en gran cantidad de cargas del tipo negro de carbono, que necesitan una separación y una recuperación.

Estas importantes dificultades que debían ser superadas pueden explicar que los reciclajes químicos usados actualmente se limitan a métodos puestos a punto desde hace mucho tiempo (pirólisis, desvulcanización) que eran aceptables desde el punto de vista económico cuando la energía y las materias primas derivadas del petróleo eran poco caras. En la actualidad, el precio de la energía hace que estas técnicas sean cada vez menos aceptables para

los industriales afectados y para los poderes públicos, y hay una verdadera necesidad de encontrar alternativas menos costosas y menos contaminantes.

Por ejemplo, el documento US 4.305.850 describe un método de descomposición del caucho natural o sintético vulcanizado en presencia de peróxidos y de un agente de hinchamiento del caucho a temperaturas inferiores a 100°C.

Por otra parte, en la técnica anterior se ha descrito la preparación de oligómeros telequéricos por degradación química, a baja temperatura, del caucho purificado, de origen natural o sintético. [S. Gillier-Ritoit *et al.*, *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 42-46, 2.003; S. S. Solanky *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.* 206,1057-1063, 2.005; R. S. Mauler *et al.*, *Polymer Bulletin*, 35,151-156, 1.995; R. S. Mauler *et al.*, *Eur. Polym. J.*, 33 (3), 399-402, 1.997; J. C. Marmo *et al.*, *Macromolecules* 28, 2602-2606, 1.995]. En estas referencias, los polímeros degradados han sido sometidos a una o varias etapas de purificación previamente a su degradación.

La invención propone un procedimiento que permite producir una composición homogénea de oligómeros telequéricos que tienen funciones reactivas, cetonas y aldehídos, en los extremos de las cadenas oligoméricas, lo que les hace susceptibles de ser utilizados como macromonómeros capaces de ser copolimerizados con varios comonómeros, mediante una degradación controlada de residuos que contienen caucho, a una temperatura comprendida entre 15 y 40°C y a presión ambiente. El procedimiento según la invención permite, con respecto a los procedimientos de la técnica anterior, economizar energía en el retratamiento del residuo, limitar la contaminación que resulta de la degradación (ausencia de desprendimiento gaseoso relacionado con la subida de la temperatura; ausencia de desnaturalización de la estructura química de las cadenas poliméricas debida igualmente a la subida de la temperatura, y que implica la formación de compuestos aromáticos tales como el benceno y el tolueno reconocidos como sustancias CMR (cancerígeno, mutágeno y tóxico para la reproducción), ser más económico y abrir nuevos campos de aplicación para los residuos, debido al interés industrial de los oligómeros obtenidos.

Así, el procedimiento de la invención presenta una solución de reciclaje poco consumidora de energía, principalmente si se la compara con una pirólisis a 500°C, que se realiza en una sola etapa (sin incluir la etapa opcional de separación de las cargas y de los productos orgánicos volátiles), no contaminante, que utiliza reactivos poco costosos o reciclables ellos mismos, permitiendo esta solución obtener productos de masa y estructura bien definidas para su reutilización en la síntesis de nuevos materiales.

Más precisamente, la presente invención tiene como objetivo un procedimiento de fabricación de una composición que comprende oligómeros telequéricos, llevando dichos oligómeros en sus extremos funciones reactivas y teniendo una estructura bien definida como se demuestra por los análisis de resonancia magnética nuclear y por el índice de polimolecularidad, comprendiendo dicho procedimiento:

- poner en contacto al menos un residuo que contiene caucho, que va de productos bien definidos, como los residuos de producción, a formulaciones complejas del tipo de residuos de neumáticos;
- con un agente de degradación química elegido entre un agente de escisión específica de los dobles enlaces; y un agente de transferencia en presencia de un catalizador;
- a una temperatura que va de 15 a 40°C, preferentemente de 17 a 35°C,
- a presión ambiente.

Ventajosamente, la obtención de los oligómeros por el procedimiento de la invención es eficaz con buenos rendimientos en masa que van de 80 a 100%.

Ventajosamente, el índice de polimolecularidad de la composición obtenida por el procedimiento de la invención es de aproximadamente 2, lo que (1) indica una ruptura estadística a lo largo de las cadenas, (2) refleja que todo el reactivo ha sido utilizado para la ruptura de los dobles enlaces carbono-carbono y (3) prueba que no hay reacciones secundarias del tipo, por ejemplo, de formación de dioles y/o de epóxidos sin ruptura de las cadenas.

Las masa molares medias en número y los índices de polimolecularidad se determinan por SEC (cromatografía de exclusión estérica) a 35°C con un instrumento ThermoFinnigan SEC (equipado con un equipo de automuestreo Spectra SYSTEM AS 1000, y detectores Spectra SYSTEM UV2000 y Spectra SYSTEM RI150), con columnas de 5 mm MIXED-D gel PL (Polymer Laboratories) calibradas con una serie de poliestirenos patrón (580-483,103 g·mol⁻¹). Como eluyente se utiliza THF (1,0 mL/min). Los pesos moleculares estandarizados del poliestireno se corrigen con el factor B Benoît como se describe en el documento Busnel J. P., *Polymer* 23, 139, 1.982.

Según un modo de realización preferido de la invención, el residuo es un residuo que contiene una carga, principalmente pero no exclusivamente un residuo de neumáticos, y el procedimiento comprende preferentemente una etapa subsiguiente de separación de la fase sólida y la fase líquida de la composición, en la que se recupera la fase líquida que contiene los oligómeros telequéricos. La fase sólida, que contiene el negro de carbono, puede ser reutilizada en una nueva formulación.

La separación puede ser realizada por cualquier técnica conocida por el experto en la técnica, principalmente, pero no exclusivamente, la centrifugación.

En este modo de realización preferido del procedimiento de la invención, en el que el residuo es un residuo de neumáticos, los oligómeros telequéricos obtenidos son oligoisoprenos y oligobutadienos carboniltelequéricos.

- 5 Según un modo de realización particular de la invención, el residuo de neumáticos usados es de neumático cortado, trozos, polvo o granulado, preferentemente polvo o granulado obtenidos generalmente por retirada de la parte metálica del neumático, disminución de la temperatura y trituración de los neumáticos usados.

Según un primer modo de realización de la invención, el agente de degradación química es un agente de escisión específica de los dobles enlaces, muy preferentemente el ácido peryódico.

- 10 En este modo de realización ventajosamente, la duración de la reacción es inferior o igual a 48 horas, preferentemente inferior o igual a 24 horas. Cuando el agente de degradación química es el ácido peryódico, se utilizan 2 equivalentes de ácido peryódico por doble enlace que se quiere escindir.

- 15 En este primer modo de realización, ventajosamente, los oligómeros obtenidos tienen masas molares medias que van de 500 a 10.000 g/mol, preferentemente que van de 400 a 9.000 g/mol, muy preferentemente que van de 900 a 700 g/mol.

- 20 Según un segundo modo de realización de la invención, el agente de degradación química es un agente de transferencia utilizado en presencia de un catalizador, preferentemente el agente de transferencia es una molécula hidrocarbonada que tiene un doble enlace carbono-carbono disustituido simétrico y dos funciones acetato, éster, amina, alcohol protegido, etc. Preferentemente, el agente de transferencia es el cis-2-buten-1,4-diacetato. Según un modo de realización preferido, el catalizador es un catalizador denominado "Grubbs de 2ª generación". Los catalizadores de Hoveyda-Grubbs y de Grubbs de 3ª generación también pueden ser utilizados. En este modo de realización, preferentemente, la reacción transcurre a temperatura ambiente, entre 17 y 25°C. El tiempo de reacción es de 2 a 5 horas, preferentemente 3 horas aproximadamente. Los oligómeros se obtienen con un rendimiento superior a 50% en masa, preferentemente 75% en masa aproximadamente. La estructura de los oligómeros está bien definida, lo que se demuestra por diferentes análisis, entre los cuales RMN preferentemente. Ventajosamente, en este segundo modo de realización los oligómeros obtenidos tienen una masa molar media que va de 10.000 a 100.000 g/mol, preferentemente que va de 20.000 a 900.000 g/mol, muy preferentemente que va de 30.000 a 70.000 g/mol.

- 30 Según un modo de realización preferido, el procedimiento de la invención se realiza directamente en el lugar de producción del residuo.

En el sentido de la presente invención:

por "residuo" se entiende cualquier residuo de un procedimiento de producción de transformación o de utilización, cualquier sustancia, material o más generalmente cualquier bien o mueble rechazado, no deseado, abandonado o que su poseedor destina al abandono;

- 35 por "residuo que contiene caucho" se entiende cualquier material rechazado, no deseado, abandonado o que su poseedor destina al abandono, que comprende caucho sintético o natural; el término "residuo que contiene caucho" comprende en particular los residuos que comprenden caucho natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, caucho butilo, cloropreno o poli(estireno-butadieno); los residuos de caucho, en el sentido de la presente invención, comprenden los residuos de caucho industrial y los residuos de neumáticos; los "residuos de neumáticos" comprenden los neumáticos usados, los residuos de fabricación de neumáticos y los residuos de recauchutado, y principalmente los neumáticos cortados, los trozos, los granulados y los polvos;

por "neumático cortado" se entiende un neumático que ha sido cortado en fragmentos cuyo tamaño es superior a 300 mm;

por "trozos" se entiende neumáticos cortados en fragmentos irregulares de 15 a 300 mm;

- 45 por "granulado" se entiende los trozos obtenidos a partir de neumáticos reducidos a una granulometría comprendida entre 1 y 15 mm por procedimientos mecánicos, criogénicos o térmicos;

por "polvo" se entiende un polvo formado por partículas de granulometría inferior a 1 mm, generalmente obtenido por reducción mecánica, criogénica o térmica;

- 50 por "homogéneo" se entiende que tiene un índice de polimolecularidad que va de 1 a 3, preferentemente 1,5 a 2,5, más preferentemente de aproximadamente 2. El término homogéneo se refiere a las estructuras químicas de los oligómeros.

El término "aproximadamente", seguido por un valor numérico, significa el valor numérico más o menos 10%.

Los términos “carboniltelequélícos” y “telequélícos” se emplean indiferentemente uno u otro en la presente invención.

Por “degradación controlada” se entiende una reacción de degradación que permite obtener fracciones compuestas de oligómeros de masas molares y de microestructuras (funcionalidades, estereoquímica) homogéneas. El índice de polimolecularidad es un medio usado para calificar el reparto de las masas molares de los oligómeros obtenidos al término de la reacción. La resonancia magnética nuclear se usa para verificar la estructura química de la composición.

Los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C se registran en un espectrómetro de transformada de Fourier BRUKER 400 a 400,13 y 100,62 MHz respectivamente. Los datos de ^1H se dan como sigue: desplazamiento químico (multiplicidad: s: singlete, t: triplete, q: cuadruplete y m: multiplete, integración y atribución de los picos). Los desplazamientos químicos se dan en ppm de retorno a partir del tetrametilsilano (TMS). Los datos de RMN de ^{13}C se dan: desplazamiento químico (atribución de los picos).

La invención se comprenderá mejor a la vista de los siguientes ejemplos que ilustran de forma no limitativa el procedimiento descrito anteriormente.

Ejemplos

Las muestras de los residuos de neumáticos han sido suministradas por la empresa Delta-Gom.

Los productos sintetizados se caracterizan por RMN de ^1H , RMN de ^{13}C , IRTF y cromatografía de exclusión estérica.

Como ejemplo no limitativo, si el residuo es un residuo de neumáticos contiene, una vez retiradas las partes metálicas, esencialmente caucho, denominado goma, y negro de carbono. El número de dobles enlaces que se deben escindir se estima calculando en primer lugar la masa de goma:

$$m(\text{goma}) = m(\text{residuo}) - m(\text{negro de carbono})$$

en la que m es la masa (en el residuo se conoce el porcentaje en masa de negro de carbono, lo que permite determinar la masa de negro de carbono);

el número de moles de unidades poliisoprenicas o de unidades polibutadiénicas (por lo tanto, el número de dobles enlaces) se calcula según la fórmula general:

$$\text{número de dobles enlaces} = m(\text{goma}) / x\% M(\text{PI}) + y\% M(\text{PB})$$

en la que:

m (goma) = masa de la goma;

M (PI) = masa molar de una unidad de poliisopreno (68);

M (PB) = masa molar de una unidad de polibutadieno (54);

x es el porcentaje de unidades de poliisopreno en masa con respecto a la masa total de la goma;

y es el porcentaje de unidades de polibutadieno en masa con respecto a la masa total de la goma.

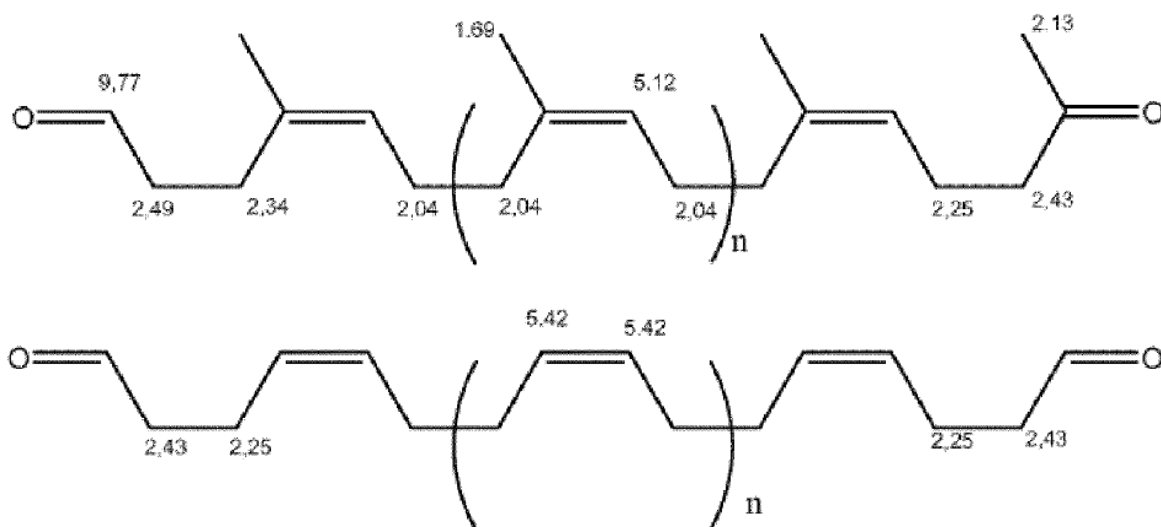
Ejemplo 1

En un matraz a 30°C provisto de un refrigerante y de un agitador mecánico, se añade gota a gota ácido peryódico en disolución en THF (0,47 mol/L) sobre los polvos (0,5-1,5 mm) o los granulados (1 mm-12 mm) en THF (2 g/50 mL). Se continúa la reacción durante 24 horas a 30°C. A continuación se centrifuga la mezcla de reacción durante 10 minutos a 10.000 rpm con el fin de recuperar el negro de carbono. A continuación se filtra la fase orgánica sobre una columna de celita o de CaCO_3 , y se concentra en un evaporador rotatorio. El producto obtenido se seca a vacío.

Las condiciones de operación y los rendimientos en oligómeros obtenidos se presentan en la siguiente tabla.

Ejemplos	Masa de residuos de neumáticos (g)	Tipo de residuos de neumáticos	Masa de ácido peryódico (g)	T (°C)	t (h)	Rto (%)
1	2	Polvos	0,47	30	24	82
2	2	Polvos	0,71	30	24	84
3	2	Granulados	0,76	30	24	94

El RMN de ^1H del producto obtenido da:



Y la cromatografía por exclusión estérica indica una masa molar media comprendida entre 900 y 7.000 g/mol.

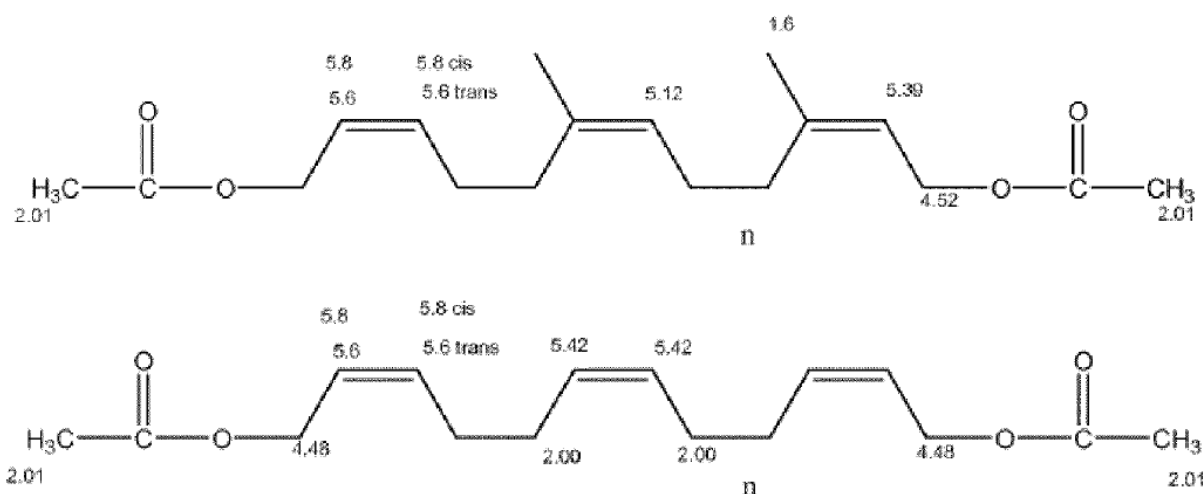
Ejemplo 2

- 5 En un primer tubo Schlenk se introducen los polvos en tolueno o diclorometano. En un segundo tubo Schlenk se introduce el Grubbs II y el agente de transferencia de cadena (ATC): el cis-but-2-en-1,4-diacetato en el mismo disolvente. El contenido del segundo tubo se transfiere al primer tubo Schlenk por medio de una cánula metálica. La mezcla de reacción se pone con agitación mecánica durante 3 horas. La reacción se detiene por adición de etanol. El medio de reacción se centrifuga durante 10 minutos a 10.000 rpm. La disolución se filtra sobre celita o CaCO_3 .
- 10 Finalmente, se evapora el disolvente en un evaporador rotatorio. El producto obtenido se seca a vacío.

Las condiciones de operación y los rendimientos en oligómeros obtenidos se presentan en la siguiente tabla.

Ejemplos	Masa de residuos de neumáticos (g)	Disolvente	Volumen (mL)	Masa del Grubbs II (g)	Masa del ATC	T (°C)	t (h)	Rto (%)
1	0,74	Diclorometano	15	0,045	0,019	17	3	75

El RMN de ^1H del producto obtenido da:



Y la cromatografía por exclusión estérica indica una masa molar media comprendida entre 10.000 y 100.000 g/mol.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de reciclaje de desechos de neumáticos, comprendiendo dicho procedimiento:
- poner en contacto:
- 5 o al menos un residuo de neumáticos que comprende caucho y una carga;
- o con un agente de degradación química elegido entre los agentes de escisión específica de los dobles enlaces; y un agente de transferencia en presencia de un catalizador de Grubbs de segunda o de tercera generación, o un catalizador de Hoveyda-Grubbs;
- 10 a una temperatura que va de 15 a 40°C, y a presión ambiente; lo que lleva a una composición que comprende oligómeros telequéricos que llevan en sus extremos funciones reactivas; y
- una etapa subsiguiente de separación de la fase sólida y de la fase líquida de la composición, en la que se recupera la fase líquida que contiene dicho oligómeros telequéricos.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el índice de polimolecularidad de la composición que comprende los oligómeros telequéricos es de 2.
- 15 3.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el residuo neumático se elige entre el neumático cortado, trozos, polvo o granulado.
- 4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el agente de degradación química es un agente de escisión específica de los dobles enlaces.
- 20 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el agente de escisión específica de los dobles enlaces es el ácido peryódico.
- 6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el agente de degradación química es un agente de transferencia utilizado en presencia de un catalizador de Grubbs de segunda o de tercera generación, o de un catalizador de Hoveyda-Grubbs.
- 25 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el agente de transferencia es el cis-2-buten-1,4-diacetato, utilizado en presencia de un catalizador de Grubbs de segunda o de tercera generación, o de un catalizador de Hoveyda-Grubbs.

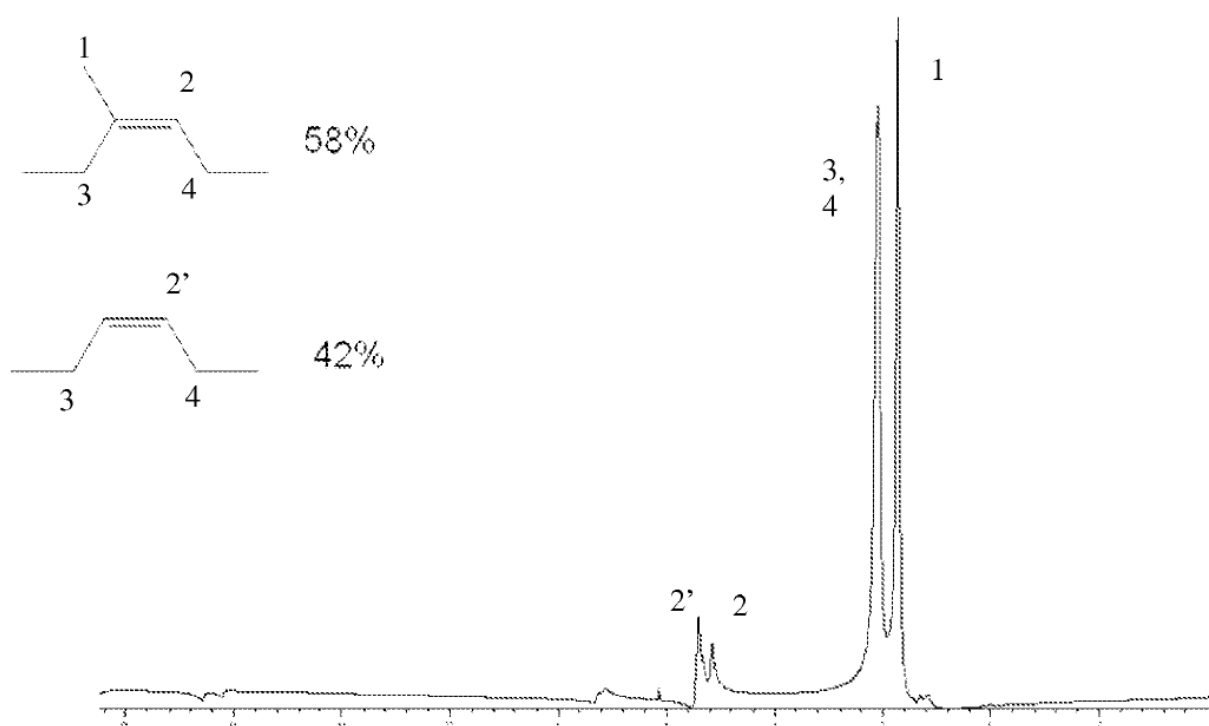


Figura 1