

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 779**

51 Int. Cl.:

C08C 19/08 (2006.01)

C08J 11/28 (2006.01)

C08L 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2012** **PCT/CA2012/001063**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2013** **WO13075216**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2012** **E 12852015 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2016** **EP 2782958**

54 Título: **Método de desvulcanización de un material elastomérico reticulado**

30 Prioridad:

25.11.2011 US 201113304509

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

04.04.2017

73 Titular/es:

**NEW RUBBER TECHNOLOGIES HOLDINGS, INC.
(100.0%)
129 Mountain View Avenue
San Rafael, CA 94901, US**

72 Inventor/es:

FISHER, JAMES F.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques
o Bemerkungen) en el folleto original publicado
por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 607 779 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

Método de desvulcanización de un material elastomérico reticulado

5 Campo de la invención

La invención se refiere al campo del reciclado de residuos, y en particular a un método de desvulcanización de un material elastómero reticulado, tal como restos de operaciones de moldeo.

10 Antecedentes de la invención

La desvulcanización es un método de reciclado de residuos de materiales elastoméricos termoestables para producir un material que pueda ser vuelto a vulcanizar en forma de productos útiles. Un elastómero termoestable es el resultado de un polímero que se cura irreversiblemente. Los procesos de la técnica anterior para desvulcanización usan técnicas químicas, ultrasónicas, biológicas con microorganismos, mecánicas, de microondas o vapor.

Uno de dichos procesos mecánicos conocidos como mezclador de alta cizalladura (HSM) proporciona niveles extremadamente altos de cizalladura y esfuerzos extensionales, induciendo de ese modo reacciones químicas en el material que se está procesando. La patente de Estados Unidos n.º 7.461.970, asignada al presente solicitante, describe dicho proceso. Usa un aparato de mezcla que tiene dos elementos de mezcla en oposición giratorios relativamente entre sí alrededor de un eje y que tienen superficies enfrentadas que se extienden separándose del eje para definir una cámara de mezcla. Una matriz de formaciones de mezcla sobre al menos una de las superficies actúa para mezclar el material e impulsar el material dentro de la cámara hacia el eje. Este proceso mecánico ha demostrado la capacidad para des-reticular elastómeros termoestables usando la energía de cizalladura de modo que se recuperan aproximadamente el 60 % de las propiedades físicas originales de los materiales.

Otros procesos mecánicos incluyen la etapa de añadir productos químicos al material en la cámara de mezcla. Sin embargo, estos productos químicos son extremadamente tóxicos y provocan la emisión de gases tóxicos durante el proceso. Hoy en día estos procesos solo se usan en países en donde no hay controles sobre emisiones tóxicas o normativa exigible para proteger el medio ambiente frente a dicha contaminación.

El documento WO 03/014206A1, asignado al presente solicitante describe un proceso para tratamiento de elastómeros reticulados de modo que una parte predeterminada del material sin tratar permanece como gránulos vulcanizados para producir de ese modo un material que pueda fluir que comprende el elastómero vulcanizado disperso en una matriz de elastómero desvulcanizado. Los documentos CN1385461 y Mouri, M. "De-vulcanisation conditions and mechanical properties of re-vulcanised rubber for EPDM" (parte II) (01-01-2000) describen la regeneración de caucho.

40 Sumario de la invención

Los presentes inventores han descubierto que la adición de un catalizador adecuado con un tiol terminal al proceso mecánico de mezcla de alta cizalladura se ha demostrado que mejora significativamente las propiedades de los materiales recuperados y aproximadamente en la mitad de tiempo de procesamiento.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención se proporciona un método de desvulcanización de un material elastómero termoestable reticulado con azufre, que comprende someter un lote de material a un proceso de mezcla mecánica en un mezclador de alta cizalladura a una temperatura de menos de 80 °C en presencia de una cantidad del 0,5 al 2 % en peso de un catalizador biológico no tóxico que tenga un tiol terminal para restaurar el material a un estado prevulcanizado adecuado para revulcanización en forma de productos útiles.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención se proporciona un método de desvulcanización de un material elastómero termoestable reticulado con azufre, que comprende someter un lote de material a un proceso de mezcla mecánica en un mezclador de alta cizalladura a una temperatura de menos de 80 °C en presencia de una cantidad del 0,5 al 2 % en peso de cistina para restaurar el material a un estado prevulcanizado adecuado para revulcanización en forma de productos útiles.

Por catalizador biológico se quiere indicar un catalizador obtenido a partir de una fuente biológica, tal como pelo. Los aminoácidos con grupos tiol representan una fuente biológica adecuada. Un catalizador preferido es la L-cisteína. La adición de dicho catalizador puede mejorar las propiedades tanto como en un 12,5 % y reducir el tiempo de procesamiento en un 50 %.

La cantidad del 0,5 al 2 % en peso se seleccionó como un intervalo debido a que esta es la dosificación típica de azufre en un compuesto de caucho, y la cantidad de catalizador biológico se seleccionó para coincidir con esta dosificación.

Los catalizadores biológicos son no tóxicos, fácilmente disponibles y efectivos en coste en el porcentaje y no provocan nuevo curado del caucho sin adición planificada de aceleradores del caucho. Son efectivos a temperaturas modestas, < 80 °C, y preferentemente en el intervalo de 25 - 40 °C. Si la temperatura del proceso de desvulcanización supera aproximadamente 80 °C, el material puede volver a vulcanizar, frustrando así el objeto del proceso de desvulcanización.

Descripción detallada de realizaciones de la invención

La Figura 1 muestra un mezclador de alta cizalladura (HSM) 100, del tipo descrito en la patente de Estados Unidos n.º 7.461.970. Este dispositivo se usó para demostrar la invención.

Se llevó a cabo un primer proceso usando un compuesto de control, Caucho natural 65A, y usando un protocolo de HSM aceptado y a continuación post-procesando suficientemente para producir un concentrado combinable.

Se añadieron azufre y acelerador del caucho para alcanzar un compuesto de control curable. Se evaluaron a continuación las propiedades físicas y reológicas del compuesto de control usando un reómetro de troquel móvil.

Se llevó a cabo un segundo proceso usando el mismo compuesto de control bajo idéntico HSM y protocolo de combinación como el usado en dicho primer proceso. Sin embargo, se dispersó previamente un 1 % en peso de material de L-cisteína en dicho compuesto de control usando el proceso HSM inmediatamente antes de la etapa de plastificado final. El proceso se controló dentro del intervalo de temperatura de 25 °C - 80 °C, siendo la temperatura preferida 60 °C.

Se produjo como resultado un concentrado combinable curable. Se evaluaron las mismas propiedades físicas y reológicas de dicho concentrado combinable novedoso para determinar el efecto de la adición del catalizador L-cisteína.

Los resultados comparativos se muestran a continuación.

Características de curado - MDR, 6 minutos a 170 °C		
Parámetro	Compuesto de control caucho natural 65A	Compuesto de control más 1 % L-cisteína
ML	15,67	14,73
MH	27,88	27,37
TS2	0,56	0,46
TC50	1,1	0,58
TC90	1,34	1,21
Propiedades físicas - 20 minutos a 150 °C		
Parámetro	Compuesto de control caucho natural 65A	Compuesto de control más 1 % L-cisteína
Tensión MPa	16,05	18,06

(16,05 MPa corresponden a 2328 psi y 18,06 MPa corresponden a 2620 psi)

Alargamiento %	231	246
Durómetro A	66	67

Los parámetros identificados tienen los siguientes significados:

MDR - reómetro de troquel móvil

ML - par mínimo

MH - par máximo

TS2 - tiempo de inicio del curado (tiempo para elevar en 2 puntos en el par en la curva del reómetro)

T50 - tiempo para el 50 % de curado máximo del MH

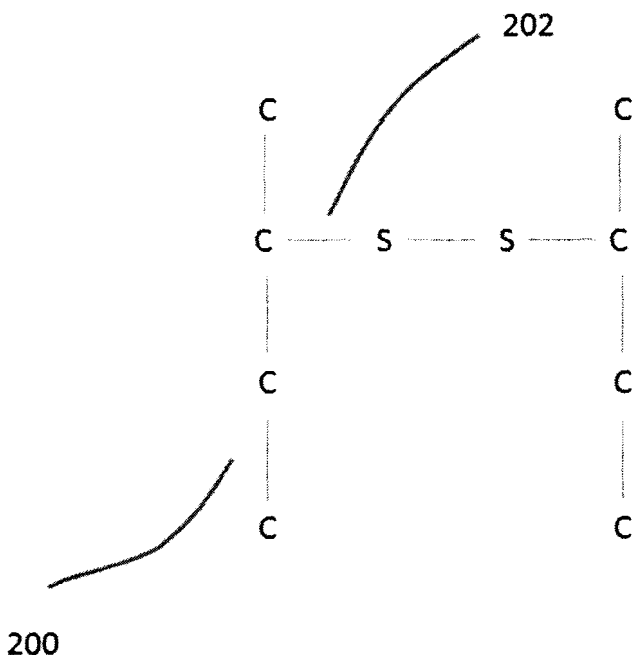
T90 - tiempo para el 90 % de curado máximo.

Globalmente, se consiguió una mejora del 12,5 % en las propiedades físicas y una reducción en el tiempo de proceso de aproximadamente el 50 %. Este primer proceso llevó aproximadamente diez minutos para procesar un tamaño de lote de 1,5 kg y dicho segundo proceso llevó aproximadamente cinco minutos para procesar el mismo tamaño de lote.

La L-cisteína es un aminoácido que se da naturalmente y un suplemento nutritivo. También se usa como un expectorante en medicina para licuar mucosidades mediante la rotura de los enlaces di-sulfuro en proteínas. Dado

que la L-cisteína se ingiere por los seres humanos para finalidades médicas es claramente no tóxico. En consecuencia, el uso de L-cisteína en un proceso industrial como la desvulcanización no provoca que se creen emisiones tóxicas por su uso. Otros homólogos genéricos de la cisteína también pueden usarse como catalizadores en el proceso, incluyendo la cistina, que es el producto derivado de la combinación de dos moléculas de cisteína para dar un enlace S-S.

La estructura química reticulada de un elastómero termoestable típico es la siguiente:



Cadenas, 200, de átomos de carbono C se reticulan entre sí mediante enlaces químicos, o reticulaciones 202, con elementos de azufre S.

Al añadir entre 0,5 % a 2 %, siendo la realización preferida del 1 %, en peso de L-cisteína a un compuesto de caucho natural en el proceso novedoso los enlaces químicos o las reticulaciones entre los elementos de azufre se enfocan y debilitan por la L-cisteína. Esto provoca que más de estas reticulaciones se desunen selectivamente, mientras que los enlaces químicos, o uniones, entre los elementos de carbono no se debilitan y permanecen fuertes. Por esta razón, los presentes solicitantes creen que compuestos orgánicos similares con un tiol terminal producirán los mismos o similares efectos.

La energía de cizalladura mecánicamente aplicada rompe más enlaces de azufre 202 que enlaces de carbono preservando de ese modo más cadenas de carbono 200. Esto a su vez preserva más de las propiedades originales del material y también permite que el proceso se complete en menos tiempo.

También, otros productos químicos orgánicos de origen biológico que tienen tiol terminal-S-H pueden usarse también como el catalizador en el proceso debido a que interactúan en una forma similar a la L-cisteína a través del tiol terminal y son inherentemente no tóxicos.

El proceso es útil para desvulcanización de un material elastómero termoestable reticulado, tal como de restos de caucho de operaciones de moldeo. Este caucho tiene un alto valor. El proceso de desvulcanización restaura el caucho a un estado previo al vulcanizado, en el que puede revulcanizarse en forma de productos útiles. El desperdicio de caucho de restos de operaciones de moldeo puede reutilizarse. La invención es aplicable también a restos de caucho de neumáticos, aunque este está sometido a un cierto número de otros tratamientos y no es generalmente tan adecuado para un reciclado completo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método de desvulcanización de un material de elastómero termoestable reticulado con azufre, **caracterizado por** someter un lote del material a un proceso mecánico de mezcla de alta cizalladura en un mezclador de alta cizalladura a una temperatura de menos de 80 °C en presencia de una cantidad del 0,5 al 2 % en peso de un catalizador biológico no tóxico que tenga un tiol terminal para restaurar el material a un estado previo al vulcanizado adecuado para revulcanización en forma de productos útiles.
- 10 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador biológico es un aminoácido.
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador es cisteína.
4. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el catalizador es L-cisteína.
- 15 5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, que comprende aproximadamente el 1 % en peso de L-cisteína.
6. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el proceso de mezcla se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 60 °C.
- 20 7. Un método de desvulcanización de un material de elastómero termoestable reticulado con azufre, **caracterizado por** someter un lote del material a un proceso mecánico de mezcla de alta cizalladura en un mezclador de alta cizalladura a una temperatura de menos de 80 °C en presencia de una cantidad del 0,5 al 2 % en peso de cistina para restaurar el material a un estado previo al vulcanizado adecuado para revulcanización en forma de productos útiles.
- 25 8. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el material de elastómero reticulado es un resto de caucho.