

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 299**

51 Int. Cl.:

**B29B 7/74** (2006.01)

**C07C 4/22** (2006.01)

**C08J 11/12** (2006.01)

**C10G 1/02** (2006.01)

**C10G 1/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.11.2011 PCT/EP2011/069925**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12084335**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2011 E 11784471 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 2655493**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de un plastificante respetuoso con el medio ambiente**

30 Prioridad:

**22.12.2010 DE 102010061480**

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

**22.03.2019**

73 Titular/es:

**CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND GMBH  
(100.0%)  
Vahrenwalder Strasse 9  
30165 Hannover, DE**

72 Inventor/es:

**RECKER, CARLA y  
HAAS, EWGENI**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 705 299 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 para la fabricación de un plastificante respetuoso con el medio ambiente

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un plastificante respetuoso con el medio ambiente adecuado especialmente para su uso en neumáticos de vehículos o en artículos técnicos de caucho.

Además del caucho y de las sustancias de relleno, los plastificantes forman otra clase importante de áridos en compuestos de caucho como los que se utilizan para neumáticos de vehículos (neumáticos, neumáticos de dos ruedas, neumáticos macizos) y artículos técnicos de caucho (mangueras, correas, cintas, paños, membranas, juntas, resortes neumáticos, fuelles, revestimientos interiores de automóviles, cueros artificiales). Los plastificantes se añaden en ocasiones en grandes cantidades a los compuestos de caucho para reducir el precio del compuesto, para mejorar las propiedades de flujo del compuesto (ahorro de energía durante el procesamiento, evitar picos de energía), para mejorar la dispersión de las sustancias de relleno, para mejorar las propiedades de confección y adhesión y para influir en las propiedades físicas del compuesto y de los vulcanizados producidos a partir del mismo.

10 Por regla general, casi todos los plastificantes utilizados en la industria del caucho se basan en el petróleo. Desde un punto de vista ecológico, especialmente en lo que se refiere a las emisiones contaminantes y a la escasez de materias primas, el petróleo ya no será sostenible en el futuro como materia prima para la producción de plastificantes de caucho. Como alternativa, en los compuestos de caucho se utilizan como plastificantes, por ejemplo, aceites vegetales, como se describe, por ejemplo, en los documentos DE 101 08 981 A1 y DE 602 18 446 T2. Los aceites vegetales allí descritos pueden utilizarse como único plastificante, aunque normalmente se utilizan en combinación con otro plastificante obtenido a partir de petróleo. Sin embargo, los aceites vegetales tampoco están disponibles en grandes cantidades para la industria del caucho.

Como otra alternativa, en el documento WO 2010/012531 A1 se describe el uso de los así llamados aceites BTL (aceites de biomasa a líquido). En este caso, las biomásas sólidas son el material de partida para la fabricación de plastificantes que a su vez se puede llevar a cabo de diferentes maneras. Aquí hay que mencionar a modo de ejemplo la pirólisis rápida con tiempos de espera muy cortos en el reactor, la licuefacción directa por hidrogenación, en la que durante la pirólisis se forman hidrocarburos de producto estables mediante hidrógeno (a presión), el así llamado procedimiento Carbo-V, basado en el procedimiento Fischer-Tropsch, y la licuefacción directa catalítica en la que la pirólisis se realiza en una caja de aceite con un aditivo de catalizador. En los documentos DE 102 15 679 A1 y DE 10 2005 040 490 A1, por ejemplo, se describen de forma muy general los procedimientos de licuefacción directa.

Se conoce un procedimiento para la licuefacción directa de biomasa por Willner, Marktfruchtreport 2005, Mitteilungen der Landwirtschaftskammer, Landwirtschaftskammer Schleswig-Holstein, Kiel.

35 Sin embargo, en este caso el problema radica en que la biomasa disponible es limitada. Por lo tanto, si la producción de BTL, tanto para combustibles como también para aceites plastificantes, se utiliza en el futuro a mayor escala, esto dará lugar a una competencia por la superficie y el aprovechamiento debido al aumento del uso de terrenos agrícolas y forestales. También hay que tener en cuenta los gastos de recolección, transporte, trituración y otros.

Por consiguiente, la invención se basa en la tarea de proporcionar un procedimiento para la fabricación de plastificantes respetuosos con el medio ambiente, mediante el cual se obtenga un plastificante que, por una parte, pueda garantizar una independencia del petróleo como fuente de materia prima y fuente de energía y que, por otra parte, no presente los problemas antes citados causados por los aceites BTL. Además, los materiales de partida para la fabricación del plastificante deben estar disponibles con relativa facilidad.

Esta tarea se resuelve con un procedimiento para la fabricación de plastificantes caracterizado por que el material polimérico vulcanizado de alto peso molecular se convierte en una fase de bajo peso molecular mediante licuefacción térmica directa.

45 Sorprendentemente se ha comprobado que a partir de un material polimérico se puede fabricar un plastificante respetuoso con el medio ambiente.

Con esta finalidad, el material polimérico vulcanizado de alto peso molecular se convierte en una fase de bajo peso molecular mediante licuefacción térmica directa. Después de la conversión, la fase de bajo peso molecular se obtiene de una forma adecuada conocida por el experto en la materia, pudiéndose utilizar como plastificante respetuoso con el medio ambiente para compuestos de caucho. Esto da lugar finalmente a una clara mejora del equilibrio ecológico de los productos finales como los neumáticos de vehículo y los artículos técnicos de caucho.

La existencia de una fase de bajo peso molecular significa que el plastificante está presente como aceite plastificante.

55 En el caso del material polimérico vulcanizado de alto peso molecular se trata preferiblemente de caucho, es decir, polímeros elásticos, compuestos de caucho (verde o vulcanizado), elastómeros termoplásticos (TPE), compuestos que contienen TPE (verde o vulcanizado), plásticos termoplásticos o duroplásticos. Para la fabricación del plastificante pueden utilizarse especialmente compuestos de caucho que están previstos para su uso en neumáticos o en artículos técnicos de caucho (compuesto verde), que se han previsto (compuesto vulcanizado, residuos) o que

ya se han utilizado (compuesto vulcanizado, residuos). Son posibles mezclas de dos o más de los materiales poliméricos antes mencionados.

5 Dado que en el caso de los materiales poliméricos mencionados se trata generalmente de materiales de desecho que se generan, por ejemplo, durante o después de la producción de neumáticos o de artículos técnicos de caucho (TRG = technical rubber goods) y que están presentes como neumáticos usados o antiguos TRG o que están presentes como residuos plásticos, por ejemplo, procedentes de envases o similares, por ejemplo, fracciones ligeras de trituradoras, con el procedimiento según la invención se crea una ruta de reciclado adicional para los materiales de desecho de este tipo.

10 El plastificante fabricado mediante licuefacción térmica directa de material polimérico se puede utilizar como un plastificante ya usado en la industria del caucho. Se produce un verdadero "Recycling" y no un "Downcycling", ya que en los productos finales acabados no es preciso asumir compromisos con respecto a las propiedades físicas.

15 Especialmente en el caso de los materiales poliméricos que contienen sustancias de relleno, esto también es debido al hecho de que, mediante el uso de la licuefacción térmica directa del material polimérico, el plastificante así producido no tiene ninguna influencia negativa en el efecto de refuerzo de las sustancias de relleno normalmente contenidas en los compuestos de caucho. Los procedimientos pirolíticos conocidos dan lugar a plastificantes que se utilizan como combustible en la recuperación de energía, con lo que las sustancias de relleno contenidas en el compuesto de caucho pierden claramente su potencial de refuerzo.

20 Con respecto a un control simplificado del proceso, se ha demostrado que resulta ventajoso que el material polimérico esté disponible en forma de polvo polimérico y/o granulado polimérico. Esto da lugar a una aportación simplificada del material polimérico en el correspondiente aparato de reacción.

El polvo polimérico y/o el granulado polimérico se basan preferiblemente en neumáticos desgastados, conteniendo en una forma de realización preferida caucho natural o sintético y/o caucho de butadieno y/o caucho de estireno butadieno.

25 Estos cauchos diénicos se utilizan habitualmente en la fabricación de neumáticos y TRG y, por este motivo, se encuentran en los materiales de desecho correspondientes. Además, si los cauchos citados están presentes en el material polimérico es posible obtener una producción especialmente buena de plastificantes. Resultan preferibles producciones del 90% o más.

La licuefacción térmica directa del material polimérico tiene lugar fundamentalmente en relación con la producción de BTL.

30 Se obtienen resultados especialmente buenos si la licuefacción térmica directa del material polimérico tiene lugar a temperaturas de entre 100 y 500°C, preferiblemente a temperaturas de entre 150 y 420°C.

También resulta ventajoso craquear el material polimérico vulcanizado de alto peso molecular en una fase de lodo.

En una forma de realización preferida, la fase de lodo craqueada puede representar el producto final.

35 Craqueo es el término utilizado por los expertos en la materia para describir la disociación de hidrocarburos con una longitud de cadena mayor (alto peso molecular) en hidrocarburos con una longitud de cadena menor (bajo peso molecular, también conocido como peso molecular reducido).

40 En la producción de BTL se diferencia a menudo entre procedimientos de una etapa y de dos etapas, llevándose a cabo, en el caso de los procedimientos de dos etapas durante el proceso de fabricación, la generación de un gas de síntesis fundamentalmente en un primer paso del procedimiento mediante gasificación y realizándose la sinterización de un combustible en un segundo paso del procedimiento.

En el marco del procedimiento según la invención se ha demostrado que resulta ventajoso que el craqueo tenga lugar en una sola etapa. El procedimiento de una sola etapa proporciona un buen rendimiento y ahorra, al mismo tiempo, otro paso del procedimiento.

45 Además, el procedimiento puede llevarse a cabo de forma escalonada, es decir, paso a paso, o de forma continua, siendo esta última la opción especialmente preferida, dado que es la menos costosa a escala industrial.

También se ha demostrado que resulta ventajoso utilizar al menos un aceite base para la conversión del material polimérico vulcanizado de alto peso molecular en una fase de bajo peso molecular. Esto se aplica tanto al procedimiento escalonado, como también al procedimiento continuo, utilizándose el aceite base fundamentalmente para el inicio del proceso.

50 En primer lugar, en caso de uso de un aceite base, éste se calienta a una temperatura adecuada para el aceite en cuestión, añadiéndose a continuación el material polimérico a craquear. Una temperatura adecuada para el aceite base debería ser por regla general una temperatura a la que el aceite base no comience a descomponerse completamente, como queda demostrado por la ausencia de una corriente reactiva.

55 En una forma de realización preferida, el aceite base se selecciona del grupo compuesto por aceite mineral, lubricantes de aceites vegetales de hidrocarburos de cadena larga y recta y polímeros líquidos con un peso molecular medio  $M_w$  de 150 a 5000 g/mol. Sin embargo, también es posible que el aceite base sea un aceite BTL o

un aceite producido de acuerdo con el procedimiento según la invención, o una mezcla de estos aceites y/o de los aceites antes citados.

5 Los aceites vegetales son mezclas de diferentes acilglicérols y contienen otras sustancias acompañantes como ácidos grasos libres, fosfolípidos, colorantes, esteroides, aceites etéreos, vitaminas, etc. En una forma de realización preferida, en el caso de los aceites vegetales se trata de colza y/o de aceite de girasol.

En caso de uso de aceite mineral, éste se selecciona preferiblemente del grupo formado por DAE (Distilled Aromatic Extracts) y/o RAE (Residual Aromatic Extract) y/o TDAE (Treated Distilled Aromatic Extracts) y/o MES (Mild Extracted Solvents) y/o aceites nafténicos, resultando el grupo TDAE especialmente preferible.

10 La invención se explica a continuación más detalladamente por medio de un ejemplo de realización. Para ello se indican en la tabla 1 las características de los materiales poliméricos utilizados y del plastificante fabricado mediante el procedimiento según la invención.

#### Ejemplo de realización

15 Como material polimérico se utiliza un polvo de caucho obtenido a partir de un compuesto vulcanizado de banda de rodadura de camión. Como componente del caucho, el polvo de caucho contiene proporciones elevadas de un polisopreno natural (NR), proporciones reducidas de caucho de polibutadieno (BR) y, en parte, sólo trazas de caucho de estireno butadieno (SBR). En este caso, la indicación utilizada en la tabla 1 (partes por cada cien partes de caucho por peso) es la cantidad habitual para fórmulas compuestas en la industria del caucho. La dosificación de las partes por peso de las distintas sustancias se refiere siempre a 100 partes por peso de la masa total de todos los cauchos presentes en la mezcla. El ejemplo de realización se refiere a ensayos a escala de laboratorio, siendo necesario para las aplicaciones industriales adaptar los parámetros correspondientes especialmente en dependencia del tamaño del reactor correspondiente.

20 El aceite plastificante se fabricó de acuerdo con el procedimiento según la invención. Como aceite base se utilizó el aceite TDAE. En un aparato de reacción de 11 volúmenes se calentaron 302,42 g de aceite TDAE (VIVATEC 500, Hansen-Rosenthal KG, Hamburgo) a 300°C. La fase de calentamiento tarda 80 minutos en alcanzar la temperatura de lodo deseada de 300°C. A continuación, esta temperatura se mantiene durante 22 minutos para registrar el así llamado valor obtenido por el ensayo en blanco. El valor obtenido por el ensayo en blanco es un flujo másico del producto causado por el craqueo del aceite base. Este flujo también está presente más adelante cuando se añade el material polimérico, de manera que el flujo másico total de condensado durante el ensayo esté compuesto por el valor obtenido por el ensayo en blanco y por el flujo másico provocado por la adición del material polimérico. Una vez transcurrido el tiempo de precalentamiento, se inicia la aportación del material polimérico. Aquí también hay que tener en cuenta que es preciso realizar un cambio de fracción, a fin de poder evaluar mejor la influencia del material polimérico en el condensado resultante. Durante la aportación controlada y continua del material polimérico se observa el par de giro del agitador en el aparato de reacción para garantizar que la viscosidad del lodo no aumente demasiado. En caso de aumentos temporales de la viscosidad es posible realizar de un modo controlado una breve pausa durante la aportación del material polimérico. En el presente ejemplo de realización se añaden 604,31 g de material polimérico a una velocidad de 111,57 g/h durante un período de tiempo de 325 minutos. La temperatura se mantiene a 300°C durante todo el proceso de licuefacción térmica directa.

La tabla 1 muestra que ya no hay ninguna proporción de material polimérico de alto peso molecular.

Se utilizaron los siguientes métodos de ensayo, siempre que no se indique directamente en el cuadro:

- 40 - Extracto de acetona (= suma de todas las sustancias extraíbles de la mezcla de caucho vulcanizada como, por ejemplo, antioxidantes, plastificantes, etc.) según DIN DIN ISO 308
- Contenido de negro de carbono con TGA según DIN 51006
- Residuo de calcinación a 550°C según DIN 53568, DIN 12904, DIN 12491
- Contenido de azufre según ASTM D2622
- 45 - Temperatura de transición vítrea Tg según ISO DIS 28343
- Contenido de aromáticos policíclicos (valor PAK) según IP 346
- Contenido de nitrógeno en relación con ASTM 147
- Contenido de Zn, Cu y Fe en relación con ASTM D7260

Tabla 1

<b>Método de ensayo</b>	<b>Unidad</b>	<b>Polvo 1</b>	<b>Aceite plastificante</b>
Extracto de acetona	%	6,4	--
Contenido de negro de carbono	% en peso	28,7	15,2
Residuo de calcinación	%	6	3,2
Contenido de azufre	%	1,22	1,11
Tg	°C	-62	-17
NR	phr	83	--
BR	phr	17	--
SBR	phr	Trazas	--
PAK	%	--	0,12
Contenido de nitrógeno	%	--	0,23
Zn	%	1,06	0,58
Cu	mg/kg	1,4	3,5
Fe	mg/kg	24,9	7,6
Viscosidad @ RT		No disponible	pastoso

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la fabricación de plastificante, caracterizado por que un material polimérico vulcanizado de alto peso molecular se convierte en una fase de bajo peso molecular mediante licuefacción térmica directa.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el material polimérico vulcanizado de alto peso molecular está presente en forma de polvo polimérico y/o en forma de granulado polimérico.
- 10 3. Mezcla de caucho según la reivindicación 2, caracterizada por que el polvo polimérico y/o el granulado polimérico se basan en neumáticos desgastados.
4. Procedimiento según la reivindicación 2 o 3, caracterizado por que el polvo polimérico y/o el granulado polimérico contienen caucho natural o sintético y/o caucho de butadieno y/o caucho de estireno butadieno.
- 15 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la licuefacción térmica directa tiene lugar a temperaturas de entre 100 y 500°C.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que la licuefacción térmica directa tiene lugar a temperaturas de entre 150 y 420°C.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el material polimérico vulcanizado de alto peso molecular se craquea en una fase de lodo.
- 25 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el material polimérico vulcanizado de alto peso molecular se craquea en una sola etapa.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que para la conversión del material polimérico vulcanizado de alto peso molecular en una fase de bajo peso molecular se utiliza un aceite base.
- 30 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que el aceite base se selecciona del grupo compuesto por aceite mineral, lubricantes de aceites vegetales de hidrocarburos de cadena larga y recta y polímeros líquidos con un peso molecular medio  $M_w$  de 150 a 5000 g/mol.