



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112014012566-0 B1



(22) Data do Depósito: 19/11/2012

(45) Data de Concessão: 13/10/2020

(54) Título: MÉTODO PARA DESVULCANIZAR UM MATERIAL ELASTOMÉRICO RETICULADO TERMOFIXO DE ENXOFRE

(51) Int.Cl.: C08J 11/18; C08C 19/08.

(30) Prioridade Unionista: 25/11/2011 US 13/304,509.

(73) Titular(es): NEW RUBBER TECHNOLOGIES HOLDINGS, INC..

(72) Inventor(es): JAMES F. FISHER.

(86) Pedido PCT: PCT CA2012001063 de 19/11/2012

(87) Publicação PCT: WO 2013/075216 de 30/05/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 23/05/2014

(57) Resumo: MÉTODO PARA DESVULCANIZAR UM MATERIAL ELASTOMÉRICO RETICULADO TERMOFIXO Um material elastomérico reticulado termofixo, tal como borracha de pneu de refugo, é desvulcanizado submetendo-se o material a um processo de mistura mecânica na presença de 0,5 a 2% em peso de um catalisador orgânico tendo um terminal tiol.

MÉTODO PARA DESVULCANIZAR UM MATERIAL ELASTOMÉRICO RETICULADO TERMOFIXO DE ENXOFRE

Campo da Invenção

[1] A invenção refere-se o campo de reciclagem de resíduos e, em particular a um método de desvulcanizar um material de elastômero reticulado, tal como refugo de operações de moldagem.

Fundamentos da Invenção

[2] A desvulcanização é um método de reciclar material elastomérico termofixo residual para produzir um material que possa ser vulcanizado novamente em produtos úteis. Um elastômero termofixo resulta de um polímero que é irreversivelmente curado. Os processos da técnica anterior para a desvulcanização usam técnicas químicas, ultrassônicas, biológicas com microrganismos, mecânicas, micro-onda ou vapor.

[3] Um tal processo conhecido como mistura de alto cisalhamento (HSM) fornece níveis extremamente altos de tensões de cisalhamento e extensionais, desse modo induzindo as reações químicas no material sendo processado. Patente U.S. N° 7.461.970, designado ao requerente, descreve um tal processo. Este usa o mecanismo de mistura tendo dois membros de mistura opostos giratórios relativos a outro cerca de um eixo geométrico e que tem superfícies de revestimento que se estende sempre a partir do eixo geométrico para definir uma câmara de mistura. Um arranjo das formações de mistura em pelo menos uma das superfícies atua para misturar o material e impulsionar o material dentro da câmara em direção ao eixo geométrico. Este processo mecânico tem demonstrado a capacidade aos elastômeros termofixos não reticulados usando a energia de cisalhamento tal que aproximadamente 60% das propriedades físicas originais dos materiais são recuperados.

[4] Outros processos mecânicos incluem a etapa de adição das substâncias químicas ao material na câmara de mistura. Entretanto, estas substâncias químicas são extremamente tóxicas e causam gases tóxicos a

serem emitidos durante o processo. Hoje estes processos são apenas usados nos países onde não existem controle das emissões tóxicas ou regulamentos obrigatórios para proteger o ambiente de tal contaminação.

[5] WO 03/014206A1, administrado ao requerente descreve um processo para o tratamento dos elastômeros reticulados tal que uma porção pré-determinada dos materiais não tratados permanecem como grânulos vulcanizados para produzir, portanto, um material fluxível que compreende elastômero vulcanizado dispersado em uma matriz do elastômero desvulcanizado.

Sumário da Invenção

[6] Observou-se que a adição de um catalisador adequado com um terminal tiol ao processo mecânico da mistura de alta cisalhamento foi mostrado melhorar significativamente as propriedades dos materiais recuperados e aproximadamente dividir igualmente o tempo do processamento.

[7] De acordo com a presente invenção aqui é fornecido um método de desvulcanizar um material elastomérico reticulado termofixo, que compreende submeter o material a um processo de mistura mecânica em uma temperatura menor do que 80°C na presença de uma quantidade de 0,5 a 2% em peso de um catalisador biológico tendo um terminal tiol.

[8] Para o catalisador biológico é significado um catalisador obtido a partir de uma fonte biológica, tal como cabelo. Os aminoácidos com os grupos tiol representam uma fonte biológica adequada. Um catalisador preferido é L-cisteína. A adição de um tal catalisador pode melhorar as propriedades tanto quanto 12,5% e reduzir o tempo de processamento para 50%.

[9] A quantidade de 0,5 a 2% em peso foi selecionada como uma faixa por causa deste ser a dosagem típica de enxofre em um compostos de borracha e a quantidade do catalisador biológico foi selecionada para igualar

esta dosagem.

[10] Os catalisadores biológicos não são tóxicos, prontamente disponíveis e custo efetivo na porcentagem e não causam re-cura da borracha sem adição planejada dos aceleradores de borracha. Estes são efetivos em temperaturas moderadas, $< 80^{\circ}\text{C}$ e preferivelmente na faixa de 25 a 40°C . Se a temperatura do processo de desvulcanização excede cerca de 80°C , o material pode vulcanizar novamente, deste modo, anulando o objetivo do processo de desvulcanização.

Descrição Detalhada das Formas de realização da Invenção

[11] A Figura 1 mostra um misturador de alto cisalhamento (HSM) 100, do tipo descrito na Patente U.S. N°. 7.461.970. Este dispositivo foi usado para demonstrar a invenção.

[12] Um primeiro processo foi conduzido usando um composto de controle, borracha natural 65A e usando um protocolo HSM aceitável e então pós-processado suficientemente para produzir um grupo principal combinável.

[13] O enxofre e o acelerador de borracha foram adicionados para atingir um composto de controle curável. As propriedades físicas e reológicas do composto controle foram então avaliadas usando um reômetro de matriz móvel.

[14] Um segundo processo foi conduzido usando o mesmo composto controle sob o HSM idêntico e protocolo composto como usado no primeiro dito processo. Entretanto, 1% em peso do material L-cisteína foi pré-dispersado no dito composto controle durante o processo HSM imediatamente antes da etapa de plastificação final. O processo foi controlado dentro da faixa de temperatura de 25°C - 80°C , a temperatura preferido sendo 60°C .

[15] Um grupo principal combinável curável foi produzido como um resultado. As mesmas propriedades físicas e reológicas do dito novo grupo principal combinável foram avaliadas para determinar o efeito da

adição do catalisador - L-cisteína.

[16] Os resultados comparativos são mostrados abaixo.

Características de cura - MDR 6 mins @ 170°C		
Parâmetro	Composto controle 65A borracha natural	Compostos controle mais 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
Propriedades físicas – 20 min @ 150°C		
Parâmetro	Composto controle 65A borracha natural	Compostos controle mais 1% L-cisteína
Tração em psi 1 psi = 68,9 kPa	2328	2620
% de alongamento	231	246
Durômetro A	66	67

Os parâmetros identificados têm os seguintes significados:

MDR: reômetro de matriz móvel

ML: torque mínimo

MH: toque máximo

TS2: tempo de queima (tempo a 2 pontos de elevação no torque na curva do reômetro)

T50: tempo a 50% da cura máxima MH

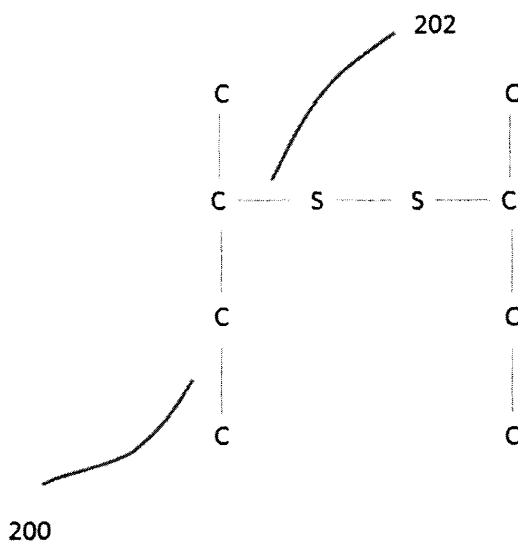
T59: tempo a 90% da cura máxima.

[17] Total, um melhoramento a 12,5% nas propriedades físicas e tempo do processo reduzido de cerca de 50% foi atingido. O primeiro processo aconteceu cerca de dez minutos para processar um tamanho de batelada de 1,5 Kg e o dito segundo processo aconteceu cerca de cinco minutos para processar o mesmo tamanho de batelada.

[18] A L-cisteína é um aminoácido de ocorrência natural e suplemento nutricional. Também é usado como um expectorante na medicina para liquidificar a mucosa pela quebra das ligações de bissulfeto nas proteínas. Visto que a L-cisteína é ingerida por humanos para os propósitos médicos é claramente não tóxica. Consequentemente, o uso de L-cisteína em um processo industrial semelhante a desvulcanização não causa as emissões tóxicas a serem criadas por seu uso. Outros homólogos genéricos de cisteína também podem ser usados como o catalisador no processo, incluindo cistina, que é o produto derivado a partir da combinação de duas moléculas de cisteína para dar uma ligação S-S.

[19] A estrutura química reticulada de um elastômero termofixo

típico é como segue:



[20] As cadeias, 200, de átomos de carbono C são reticuladas a cada outro pelas ligações químicas, ou reticulações 202, com elementos de enxofre S.

[21] Para adição entre 0,5% a 2%, a forma de realização preferida sendo 1%, em peso da L-cisteína a um composto de borracha natural no novo processo das ligações químicas ou reticulações entre os elementos de enxofre são alvejados e enfraquecidos pela L-cisteína. Este causa mais destas reticulações a serem seletivamente desligado, enquanto as ligações químicas, ou conexões, entre os elementos de carbono não são enfraquecidos e permanecem fortes. Por esta razão, os requerentes acreditam que os compostos orgânicos similares com um terminal tiol darão os mesmos ou efeitos similares.

[22] A energia de cisalhamento mecanicamente aplicada separa mais as conexões de enxofre 202 do que as conexões de carbono, portanto, preservando mais das cadeias de carbono 200. Este por sua vez, preserva mais das propriedades originais dos materiais e também permite ser finalizada em menos tempo.

[23] Também outras substâncias químicas orgânicas de fonte biológica que tem o terminal tiol -S-H também podem ser usadas como o catalisador no processo por causa destes interagirem em uma maneira similar

como L-cisteína através de um terminal tiol e são inerentemente não tóxicas.

[24] O processo é útil pelas desvulcanização do material de elastômero termofixo reticulado, tal como borracha de refugo a partir das operações de moldagem. Estas borrachas têm um valor alto. O processo de desvulcanização restaura a borracha em um estado pré- vulcanizado, em que pode ser vulcanizado novamente nos produtos úteis. O resíduo de borracha de refugo das operações de moldagem podem ser reutilizadas. A invenção também é aplicável para a borracha de refugo dos pneus, embora esta seja submetida a um número de outros tratamentos e não é geralmente como adequado para a reciclagem total.

[25] Todas as referências são incorporadas neste por referência.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de desvulcanizar um material elastomérico reticulado termofixo de enxofre, caracterizado por submeter uma batelada do material a um processo de mistura mecânica de alto cisalhamento em uma temperatura menor do que 80°C na presença de uma quantidade de 0,5 a 2% em peso de um catalisador biológico não tóxico tendo um terminal tiol para restaurar o material a um estado pré-vulcanizado adequado para revulcanização em produtos úteis.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador biológico é um aminoácido.

3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador é cisteína.

4. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o catalisador é L-cisteína.

5. Método de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que compreende cerca de 1% em peso de L-cisteína.

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o processo de mistura é realizado em temperatura de cerca de 60°C.

7. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador é cistina.

8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o material de elastômero reticulado é borracha de refugo.