

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 957 342**

21 Número de solicitud: 202230479

51 Int. Cl.:

C08L 7/00 (2006.01)
C08L 1/02 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
F25D 29/00 (2006.01)
C09K 5/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

02.06.2022

43 Fecha de publicación de la solicitud:

17.01.2024

71 Solicitantes:

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
 (100.0%)
 C/ Jordi Girona 31
 08034 Barcelona (Barcelona) ES**

72 Inventor/es:

**CANAU, Nicolas y
 MASPOCH RULDUÀ, M^a Lluisa**

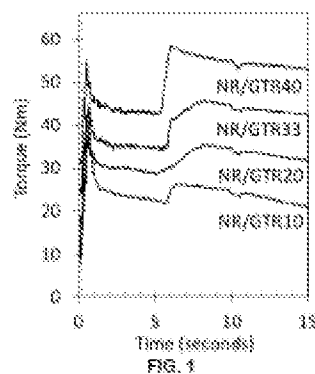
74 Agente/Representante:

TORNER LASALLE, Elisabet

54 Título: **Composición de caucho con efecto elastocalórico**

57 Resumen:

La presente invención describe una composición que comprende una mezcla de caucho natural, residuo de caucho y nanocristales de celulosa. Además, la presente invención describe un método para la obtención de una composición que comprende: a) masticar caucho natural en un mezclador; b) añadir residuo de caucho y polvo de nanocristal de celulosa al caucho natural masticado obteniendo una primera mezcla; c) añadir un agente vulcanizante a la primera mezcla obtenida en la etapa b) obteniendo una segunda mezcla; y d) vulcanizar la segunda mezcla obtenida en la etapa c). Asimismo, la presente invención describe el uso de la composición referida para el calentamiento o la refrigeración de edificios.



ES 2 957 342 A1

DESCRIPCIÓN

COMPOSICIÓN DE CAUCHO CON EFECTO ELASTOCALÓRICO

Campo de la técnica

- 5 La presente invención se refiere a una composición basada en caucho que presenta propiedades elastocalóricas. También se refiere al método de obtención de la composición y al uso de ésta en distintas aplicaciones.

Estado de la técnica

- 10 La energía sostenible y el reciclaje de materiales son dos temas fundamentales que pretenden contribuir a reducir el impacto medioambiental de la producción de energía y de materiales. El desarrollo de la energía sostenible responde a la creciente demanda de regular la temperatura en la superficie de nuestro planeta sin aumentar las emisiones de gases que producen efecto invernadero. Los materiales calóricos poseen propiedades prometedoras que pueden contribuir a lograr este objetivo. Se trata de sólidos que pueden intercambiar el calor del medio
- 15 ambiente, lo que incluye aplicaciones de enfriamiento y refrigeración. Sin embargo, los materiales calóricos convencionales utilizan materiales basados en tierras raras, que no sólo son caros, sino que también son propensos a la escasez de suministro.

- 20 Para superar este problema, es necesario investigar soluciones innovadoras que permitan su aplicación comercial eficiente, al mismo tiempo que se atiendan las actuales preocupaciones económicas y ecológicas.

- El artículo científico Candau et al. Polymer 236 (2021) 124309 divulga mezclas de caucho natural vulcanizado y de residuos de caucho, así como las propiedades elastocalóricas de estas mezclas. En particular, este documento divulga composiciones que tienen un 20 % en peso de partículas de residuo de caucho (consistentes en caucho de neumáticos molido) en
- 25 una matriz de caucho natural que mantiene e incluso mejora ligeramente el intercambio de calor.

Existen también varias solicitudes de patente en la bibliografía que describen mezclas de caucho natural y caucho reciclado para una variedad de aplicaciones, sin mencionar el efecto elastocalórico.

- 30 Por ejemplo, EP2476657 A1 describe composiciones y métodos para obtener una mezcla de asfalto que comprende un agente que incrementa la elasticidad que puede ser, entre otros, una mezcla de polvo de caucho natural y de caucho reciclado.

Además, CA2104344A1 describe unas partículas de plástico que tienen una capa sulfonada. Estas partículas de plástico pueden ser de caucho natural o reciclado, e incluso se pueden embeber en una matriz de celulosa, por ejemplo.

Otros documentos también describen la obtención de variados materiales compuestos a base de caucho y otros aditivos, aunque no se menciona tampoco el efecto elastocalórico asociado a dichos materiales.

Por ejemplo, WO2020247663A describe un método para preparar un material compuesto a partir de un elastómero sólido, que puede ser caucho natural, y puede contener materiales de relleno como la nanocelulosa, entre otros.

En la presente invención se describe una composición alternativa a las composiciones conocidas y descritas en el estado de la técnica con propiedades mejoradas, específicamente, en relación al efecto elastocalórico.

Breve descripción de la invención

En un primer aspecto, la presente invención describe una composición que comprende una mezcla de caucho natural (NR), residuo de caucho y nanocristales de celulosa (CNC).

En un segundo aspecto, la presente invención describe un método para obtener una composición que comprende: a) masticar caucho natural en un mezclador; b) añadir residuo de caucho y polvo de nanocristal de celulosa al caucho natural masticado obteniendo una primera mezcla; c) añadir un agente vulcanizante a la primera mezcla obtenida en la etapa b) obteniendo una segunda mezcla; y d) vulcanizar la segunda mezcla obtenida en la etapa c).

En un tercer aspecto, la presente invención describe el uso de la composición referida en este texto para el calentamiento o la refrigeración de edificios.

Otras características de la invención aparecerán en la siguiente descripción detallada.

Breve descripción de las Figuras

La FIG. 1 muestra el par de torsión en función del tiempo para las mezclas NR/GTR10, NR/GTR20, NR/GTR33 y NR/GTR40 (10, 20, 33 y 40 se refiere al % en peso de GTR de la mezcla). Los datos del eje vertical se han desplazado hacia arriba con un incremento de 10 Nm en aras de la claridad.

La FIG. 2 muestra el par de torsión en función del tiempo para las mezclas NR, NR/CNC1, NR/CNC3 y NR/CNC5 (1, 3 y 5 se refiere al % en peso de CNC de la mezcla). Los datos del eje vertical se han desplazado hacia arriba con un incremento de 10 Nm en aras de la claridad.

La FIG. 3 muestra el par de torsión en función del tiempo para las mezclas NR/GTR40, NR/GTR40/CNC1, NR/GTR40/CNC5 y NR/GTR40/CNC10 (GTR40 se refiere al % de GTR de la mezcla, mientras que CNC1, 5 y 10 se refiere al % en peso de CNC de la mezcla). Los datos del eje vertical se han desplazado hacia arriba con un incremento de 10 Nm en aras de la claridad.

La FIG. 4 muestra la temperatura en la superficie de un caucho natural vulcanizado durante un ciclo de tracción en función de la deformación (%) y en función del tiempo (segundos).

La FIG. 5 muestra el aumento de la temperatura en la superficie de la muestra durante la carga simple de un NR, NR/GTR10, NR/GTR20, NR/GTR33 y NR/GTR40.

10 La FIG. 6 muestra el tiempo de difusión térmica tras la carga y la descarga durante el ensayo cíclico de un NR, NR/GTR40, NR/GTR40/CNC1, NR/GTR40/CNC5 y NR/GTR40/CNC10.

La FIG. 7 muestra los cambios de temperatura medidos tras la carga, la descarga, el intervalo de temperatura y el tiempo de difusión tras la carga y tras la descarga en función de la fracción de peso del CNC.

15 La FIG. 8 muestra el aumento de la temperatura en la superficie de la muestra durante la carga única de un NR, NR/GTR33, NR/GTR33/CNC1, NR/GTR33/CNC5 y NR/GTR33/CNC10.

La FIG. 9 muestra el tiempo de difusión térmica tras la carga y la descarga durante el ensayo cíclico de un NR, NR/GTR33, NR/GTR33/CNC1, NR/GTR33/CNC5 y NR/GTR33/CNC10.

20 La FIG. 10 muestra el intervalo de temperatura en la superficie de la muestra durante la carga cíclica de un NR, NR/GTR40, NR/GTR40/CNC1, NR/GTR40/CNC5 y NR/GTR40/CNC10.

La FIG. 11 muestra el aumento de la temperatura en la superficie de la muestra durante la carga única de un NR, NR/GTR40, NR/GTR40/CNC1, NR/GTR40/CNC5 y NR/GTR40/CNC10.

25 Descripción detallada de la invención

La composición según la presente invención está definida tal y como se describe en la presente descripción.

Salvo que se indique lo contrario, todos los porcentajes relativos al contenido de un elemento o a un conjunto de elementos se refieren al porcentaje en peso con respecto al peso total de la composición.

30

Se entenderá también que cualquier rango de valores ofrecido puede no resultar óptimo en sus valores extremos y puede requerir de adaptaciones de la invención para que dichos valores extremos sean aplicables, estando dichas adaptaciones al alcance de un experto en la materia.

- 5 La composición según la presente invención comprende una mezcla de caucho natural, residuo de caucho y nanocristales de celulosa, en donde el residuo de caucho, preferentemente, es caucho de neumático molido.

El caucho neumático molido, según la presente invención, comprende preferentemente una mezcla de caucho natural, caucho de estireno-butadieno y negro de carbón.

- 10 Preferiblemente, el caucho natural en el caucho de neumático molido está en una cantidad entre el 30% y el 60% en peso respecto al total en peso del caucho neumático molido, preferiblemente entre el 35% y el 55%.

Preferiblemente, el caucho de estireno-butadieno en el caucho de neumático molido está en una cantidad entre el 1% y el 15% en peso respecto al total en peso del caucho neumático

- 15 molido, preferiblemente entre el 5% y el 10%.

Preferiblemente, el negro de carbón en el caucho de neumático molido está en una cantidad entre el 30% y el 60% en peso respecto al total en peso del caucho neumático molido, preferiblemente entre el 35% y el 55%.

- 20 Además, la composición según la presente invención puede comprender adicionalmente hidroxilamina.

Preferiblemente, la hidroxilamina está en una cantidad entre el 0,01% y el 0,5% en peso respecto al peso total de la composición, preferiblemente entre el 0,05% y el 0,25%.

El caucho natural de la composición tiene, preferiblemente, una viscosidad de Mooney a 100°C entre 40 y 80, preferiblemente entre 45 y 70.

- 25 Además, el caucho natural presente en la composición según la presente invención está preferiblemente en una cantidad entre el 40% y el 70% en peso respecto al total de la composición, preferiblemente entre el 45% y el 65%.

- 30 El residuo de caucho presente en la composición según la presente invención está preferiblemente en una cantidad entre el 15% y el 45% en peso respecto al total de la composición, preferiblemente entre el 20% y el 40%.

Los nanocristales de celulosa presentes en la composición según la presente invención están preferiblemente en una cantidad entre el 0,1% y el 20% en peso respecto al pesto total de la composición, preferiblemente entre el 1% y el 15%.

5 Los nanocristales de celulosa comprenden, preferiblemente, la sal sódica de sulfato de celulosa.

Los nanocristales de celulosa, también llamados nanocelulosa, son nanomateriales derivados de la celulosa. Específicamente, son partículas rígidas en forma de varilla formadas por segmentos de cadena de celulosa en una estructura cristalina casi perfecta.

10 La presente invención también describe un método para obtener una composición que comprende las siguientes etapas: a) masticar caucho natural en un mezclador; b) añadir residuo de caucho y polvo de nanocristal de celulosa al caucho natural masticado obteniendo una primera mezcla; c) añadir un agente vulcanizante a la primera mezcla obtenida en la etapa b) obteniendo una segunda mezcla; d) vulcanizar la segunda mezcla obtenida en la etapa c); donde la etapa a) se realiza, preferiblemente, a una temperatura entre 70°C y 130°C.

15 Además, la etapa de masticado a) se realiza, preferiblemente, durante un tiempo comprendido entre 1 y 10 minutos; preferiblemente se realiza en rotación entre 10 y 60 rpm, preferiblemente entre 20 y 50 rpm, preferiblemente 40 rpm.

20 La etapa de añadido de residuo de caucho y polvo de nanocristal de celulosa al caucho natural masticado b) preferiblemente se realiza durante un tiempo comprendido entre 1 y 10 minutos; así como la etapa c), de añadido de agente vulcanizante a la primera mezcla obtenida en la etapa b), que preferiblemente se realiza durante un tiempo comprendido entre 1 y 10 minutos.

25 La etapa d), de vulcanizado de la segunda mezcla obtenida en la etapa c), se realiza preferiblemente a una temperatura entre 150 °C y 200 °C. Esta etapa se realiza a una presión alta, superior a la atmosférica, preferiblemente entre 2 y 6 MPa. Preferiblemente, el agente vulcanizante es peróxido de dicumil. Otras alternativas pueden ser azufre.

Generalmente, el agente vulcanizante se añade en la etapa d) en una cantidad entre el 0,5 % y el 3 % en peso respecto al peso total de caucho natural descrito en la etapa a).

30 La presente invención también describe el uso de la composición aquí descrita para el calentamiento o la refrigeración de edificios, aprovechando las propiedades elastocalóricas de la composición.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de caucho natural (NR, del inglés *natural rubber*)

El caucho natural (NR) de este estudio es un SMR (Caucho Malayo estándar, del inglés *Standard Malaysian Rubber*) CV60 (viscosidad de Mooney ML 1+4, 100°C: 55-60),
5 proporcionado por la compañía Akrochem (EEUU) con un 0,15% en peso de hidroxilamina añadido en la etapa de látex para evitar que el caucho crudo se endurezca mientras se almacena.

Ejemplo 2: Preparación de caucho de neumático molido (GTR, del inglés *ground tyre rubber*)

10 El caucho de neumático molido (GTR) fue proporcionado por la compañía J. Allock & Sons (Reino Unido) usando la transformación del pulido del neumático en migas de caucho más finas mediante una criomolienda controlada. El GTR se compone de un 55% en peso de caucho (85% en peso de caucho natural (NR) y 15% en peso de caucho de butadieno estireno (SBR, del inglés *styrene butadiene rubber*)) y un 45% en peso de negro de carbón. Las migas
15 de GTR están libres de contaminantes como textiles, metal y suciedad de la carretera. Las partículas de GTR se tamizaron primero con una tamizadora vibratoria (Analysette 3, Alemania) con una malla 120's (medida <125 µm). Antes de su procesamiento, las partículas de GTR se secaron durante la noche en un horno de vacío (Vaciotem-TV, J.P. SELECTA®, Spain) para evitar la absorción de humedad, sobre gel de sílice a 70 °C para eliminar cualquier
20 humedad.

Ejemplo 3: Preparación de nanocristales de celulosa (CNC, del inglés *cellulose nanocrystals*)

Los cristales de nanocelulosa (CNC) son un polvo sólido blanco y seco proporcionado por CelluForce NCCTM. Su nombre químico es sal sódica de sulfato de celulosa (NaCS) obtenida
25 por el método de sulfatación. Los CNC tienen una densidad de 0,7 g.mol⁻¹. Los CNC se almacenaron a temperatura ambiente en un lugar seco, fresco y ventilado antes de su utilización.

Ejemplo 4: Preparación de caucho natural (NR)

El caucho natural se masticó dentro de la cámara de un mezclador interno (Brabender Plastic-Corder W50EHT, Brabender GmbH & Co., Alemania) a una temperatura de 100 °C, durante 5
30

minutos y a una velocidad de rotación de 40 rpm. Tras 10 minutos de masticación, se añadió un 1,5 % en peso de peróxido de dicumilo (DCP, del inglés *dicumyl peroxide*), y la mezcla continuó durante 5 minutos. Durante el paso de mezcla en el mezclador interno (Brabender), se midió el par de torsión en función del tiempo de mezcla utilizando el software WinMix
5 Brabender Mixer.

Ejemplo 5: Preparación de caucho natural vulcanizado (NR vulcanizado)

La mezcla que contiene NR y DCP se vulcanizó en caliente según el tiempo óptimo estimado a 170 °C y 4 MPa. Para realizar los ensayos de tracción, se extrajeron probetas con forma de hueso de perro de 1 mm de grosor, 4 mm de anchura y 15 mm de longitud a partir de las
10 láminas moldeadas en caliente mediante troquelado con una punzonadora de preparación de probetas (CEAST).

Ejemplo 6: Preparación de mezclas de caucho natural / caucho de neumático molido (NR/GTR)

El caucho natural se masticó dentro de la cámara de un mezclador interno (Brabender Plastic-Corder W50EHT, Brabender GmbH & Co., Alemania) a una temperatura de 100 °C, durante 5
15 minutos y a una velocidad de rotación de 40 rpm. Tras 5 minutos de masticación, se añadieron las partículas de GTR en un contenido que variaba del 10 al 40 % en peso. Tras 5 minutos más, se añadió el agente vulcanizador peróxido de dicumilo (DCP) (1,5 % en peso de la fracción NR) y se mezcló durante 5 minutos. Durante cada paso de mezcla en el mezclador
20 interno (Brabender), se midió el par de torsión en función del tiempo de mezcla utilizando el software WinMix Brabender Mixer, como se muestra en la FIG. 1.

Ejemplo 7: Preparación de mezclas de caucho natural vulcanizado / caucho de neumático molido (NR/GTR vulcanizado)

La mezcla que contiene NR, GTR y DCP se vulcanizó según el tiempo óptimo estimado a 170
25 °C bajo 4 MPa. Para realizar el ensayo de tracción, se extrajeron probetas con forma de hueso de perro de 1 mm de grosor, 4 mm de anchura y 15 mm de longitud a partir de láminas moldeadas en caliente mediante troquelado con una punzonadora de preparación de probetas (CEAST).

Ejemplo 8: Preparación de mezclas de caucho natural / nanocristales de celulosa (NR/CNC)

El caucho natural se masticó dentro de la cámara de un mezclador interno (Brabender Plastic-Corder W50EHT, Brabender GmbH & Co., Alemania) a una temperatura de 100 °C, durante 5 minutos y a una velocidad de rotación de 40 rpm. Después de 5 minutos de masticación, se añadió el polvo CNC en un contenido que variaba del 1 al 10 % en peso. Tras 5 minutos más, se añadió el agente vulcanizador peróxido de dicumilo (DCP) (1,5 % en peso de la fracción NR) y se mezcló durante 5 minutos. Durante cada paso de mezcla en el mezclador interno (Brabender), se midió el par de torsión en función del tiempo de mezcla utilizando el software WinMix Brabender Mixer, como se muestra en la FIG. 2.

Ejemplo 9: Preparación de mezclas vulcanizadas de caucho natural / residuo de caucho (NR/CNC vulcanizado)

La mezcla que contiene NR, CNC y DCP preparado según el método explicado en el Ejemplo 7, se vulcanizó a continuación según el tiempo óptimo estimado a 170 °C bajo 4 MPa, siguiendo el método descrito en el Ejemplo 5.

Ejemplo 10: Preparación de mezclas de caucho natural, caucho de neumático molido y nanocristales de celulosa (NR/GTR/CNC)

El caucho natural se masticó dentro de la cámara de un mezclador interno (Brabender Plastic-Corder W50EHT, Brabender GmbH & Co., Alemania) a una temperatura de 100 °C, durante 5 minutos y a una velocidad de rotación de 40 rpm. Después de 5 minutos de masticación, se añadieron las partículas GTR y el polvo CNC en un contenido que variaba del 10 al 40 % en peso y del 1 al 10 % en peso, respectivamente. Después de 5 minutos más se añadió el agente vulcanizador peróxido de dicumilo (DCP) (1,5 % en peso de la fracción NR) y se mezcló durante 5 minutos. Durante cada paso de mezcla en el mezclador interno (Brabender), se midió el par de torsión en función del tiempo de mezcla utilizando el software WinMix Brabender Mixer, como se muestra en la FIG. 3.

Ejemplo 11: Preparación de mezclas de caucho natural vulcanizado / caucho de neumático molido / nanocristales de celulosa (NR/GTR/CNC vulcanizado)

La mezcla que contiene NR, GTR, CNC y DCP preparado según el método explicado en el Ejemplo 10, se vulcanizó a continuación según el tiempo óptimo estimado a 170 °C bajo 4 MPa, siguiendo el método descrito en el Ejemplo 5.

Ejemplo 12: Propiedades elastocalóricas del caucho natural vulcanizado

El caucho natural vulcanizado (NR vulcanizado) se deformó mecánicamente a temperatura ambiente mediante un ensayo de tracción uniaxial realizado en una máquina de ensayos universal Zwick/Roell (Z005) equipada con un sensor de fuerza de 5 kN. La velocidad de la cruceta durante las fases de carga y descarga se eligió igual a 3000 mm/min, lo que
5 corresponde a una velocidad de deformación nominal de $2 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$ según las dimensiones de la probeta (15 mm de longitud). Las muestras de caucho se estiraron hasta una deformación del 500%, seguida de una fase de relajación en el estado deformado durante un minuto. Tras el paso de relajación, las probetas se descargaron con la misma tasa de deformación nominal de $2 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$ hasta el estado relajado (fuerza cero), seguido de otra
10 relajación durante un minuto más. El campo de temperatura en la cara frontal de las muestras se registró mediante una cámara de infrarrojos (InfraTech Imager® 8800) equipada con un detector MCT con una resolución de temperatura a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ superior a $0,035 \text{ K}$. En la FIG. 4 se muestra la temperatura de la superficie medida durante cuatro fases del ensayo.

La temperatura en la superficie de la muestra aumenta durante la fase de carga, especialmente a partir del 300% de la deformación, lo que se atribuye a la capacidad del caucho natural vulcanizado de sufrir una cristalización inducida por la deformación asociada a un calentamiento de más de $4 \text{ }^\circ\text{C}$ debido a su carácter exotérmico (calor latente de transición de fase). La temperatura en la superficie de la muestra disminuye progresivamente hasta la temperatura ambiente después de 1 minuto de relajación. La descarga rápida da lugar a un
20 enfriamiento de más de $6 \text{ }^\circ\text{C}$ con respecto a la temperatura ambiente. Esto se debe a la fusión de la fase cristalina formada previamente durante la carga y se asocia a un comportamiento endotérmico debido al calor latente de fusión.

Example 13: Elastocaloric properties of the vulcanized natural rubber / ground tyre rubber blends (vulcanized NR/GTR)

Las mezclas de caucho natural vulcanizado / caucho de neumático molido (NR/GTR vulcanizado) cuya preparación se describió en el Ejemplo 6 y en el Ejemplo 7 se deformaron mecánicamente a temperatura ambiente mediante ensayos de tracción uniaxial realizados en la misma máquina de ensayos universal descrita en el Ejemplo 12. La fase de carga realizada hasta el fallo está asociada a un aumento de la temperatura en la superficie de la muestra. El
30 aumento de la temperatura fue mayor al aumentar la cantidad de partículas de caucho de neumático molido, y el aumento de temperatura medido justo antes del fallo mostró un máximo de $6,6 \text{ }^\circ\text{C}$ para la mezcla vulcanizada NR/GTR33. El aumento de la temperatura con las partículas GTR se atribuye a la localización de la deformación en la matriz de caucho natural,

debido a la presencia de rellenos de negro de humo de refuerzo en las partículas GTR, que da lugar a un efecto nucleante en la cristalización inducida por la deformación, que se produce a una deformación más baja, y por lo tanto favorece el efecto elastocalórico asociado.

Las mezclas de caucho natural vulcanizado / caucho de neumático molido (NR/GTR vulcanizado) se sometieron a ciclos mecánicos. El intervalo de temperatura es la máxima diferencia de temperatura medida entre el calentamiento (carga) y el enfriamiento (descarga). El intervalo de temperatura aumenta al aumentar el contenido de GTR de 0 a 40 % en peso. Esto se debe probablemente a la capacidad de calentar/enfriar durante la carga/enfriamiento asociada a las propiedades elastocalóricas de estas mezclas, reforzadas por el efecto de nucleación, como se ha descrito anteriormente en la FIG. 5.

El tiempo de difusión es el tiempo necesario para que la temperatura en la superficie de la muestra vuelva a la temperatura ambiente durante la etapa de relajación. Se estudian dos casos: (i) la relajación tras una carga rápida y (ii) la relajación tras una descarga rápida. En ambos casos, el tiempo de difusión térmica se reduce en presencia de GTR, lo que probablemente se deba a la mayor conductividad térmica de las mezclas vulcanizadas de NR/GTR en comparación con las vulcanizadas de NR, debido a su contenido en partículas de negro de carbón, como se muestra en la FIG. 6.

Ejemplo 14: Propiedades elastocalóricas de mezclas de caucho natural vulcanizado / nanocristales de celulosa (NR/CNC vulcanizado)

Las mezclas de caucho natural vulcanizado / nanocristales de celulosa (NR/CNC vulcanizado) cuya preparación se describió en el Ejemplo 8 y el Ejemplo 9 se deformaron mecánicamente a temperatura ambiente mediante ensayos de tracción uniaxial realizados en la misma máquina de ensayos universal descrita en el Ejemplo 12. Se encontró que el calentamiento/enfriamiento máximo medido durante la carga/descarga aumentaba desde el NR vulcanizado hasta la mezcla NR/CNC1 vulcanizada, cuyo intervalo de temperatura es el máximo encontrado para esa mezcla, con un valor de 11 °C en comparación con 9,6 °C para el NR vulcanizado. Se espera que este aumento se deba a un efecto nucleante del CNC sobre la cristalización inducida por la deformación en la matriz de caucho natural, de la que procede principalmente el efecto elastocalórico (tanto para el calentamiento como para el enfriamiento). En efecto, al igual que en el caso de las partículas GTR que contienen negro de humo, las CNC son cargas de refuerzo que localizan la deformación en la matriz de caucho y, por tanto, aceleran la cristalización inducida por la deformación.

El tiempo de difusión térmica disminuye de 60 s a 45 s entre el NR vulcanizado y el NR/CNC1 vulcanizado para la muestra relajada en el estado deformado, y de 24 s a 20 s para la muestra relajada en el estado no deformado. Al igual que en el caso de las partículas GTR, se espera que esto se deba a la mayor conductividad térmica del CNC debido a su naturaleza cristalina, favoreciendo el transporte térmico. Este efecto también puede verse potenciado en el estado deformado, probablemente debido a la orientación de las fibras a lo largo del eje de estiramiento. No se observa ningún otro efecto significativo tanto en el intervalo de temperatura como en el tiempo de difusión al aumentar el contenido de CNC del 1 al 5 % en peso, lo que probablemente se deba a una dispersión no eficiente del CNC en la matriz de NR. En lo sucesivo, la preparación de mezclas que contengan concomitantemente partículas de CNC y GTR puede utilizarse para aumentar la fuerza de cizallamiento durante la mezcla y limitar la eventual agregación no deseada de las partículas de CNC, como se muestra en la FIG. 7.

Ejemplo 15: Propiedades elastocalóricas de las mezclas de caucho natural vulcanizado/caucho de neumático molido/nanocristales de celulosa

El caucho natural vulcanizado / caucho de neumático molido / nanocristales de celulosa (NR/GTR/CNC) cuya preparación se describió en el Ejemplo 10 y en el Ejemplo 11 se deformó mecánicamente a temperatura ambiente mediante ensayos de tracción uniaxial realizados en la misma máquina de ensayos universal descrita en el Ejemplo 12. El aumento de temperatura durante la carga de la muestra de caucho se presenta en la FIG. 8. Se observa que el aumento de temperatura de la serie de la mezcla vulcanizada NR/GTR33/CNC disminuye primero al añadir un 1 % en peso de CNC (NR/GTR33/CNC1), pero luego aumenta con contenidos más altos, alcanzando 7,6 °C para un contenido de CNC del 10 % en peso. Esto sugiere un efecto sinérgico de las partículas GTR y CNC en las capacidades elastocalóricas durante la fase de carga en las mezclas vulcanizadas NR/GTR/CNC en comparación con las de las mezclas vulcanizadas NR/GTR. Esto puede atribuirse a la capacidad de las nanopartículas CNC para limitar la aglomeración de GTR durante las diferentes fases de elaboración de los materiales (mezcla y curado).

El tiempo de difusión térmica después de la carga disminuye regularmente al añadir CNC a la mezcla vulcanizada NR/GTR40, hasta alcanzar un mínimo de 42 s para la mezcla vulcanizada NR/GTR40/CNC10 (FIG. 9). Al igual que para el calentamiento durante la fase de carga, se observa un efecto sinérgico en la disminución del tiempo de difusión térmica en el estado deformado. Se pueden emplear las mismas razones que las presentadas en la FIG. 8. El

impacto del CNC en la difusión térmica es menos evidente en el estado sin carga, ya que las fibras están probablemente orientadas de forma aleatoria, por lo que no se puede utilizar una dirección específica de la trayectoria térmica para promover el transporte térmico.

5 Se ha comprobado que el intervalo de temperatura que combina las capacidades de calentamiento y enfriamiento durante la carga y la descarga, respectivamente, aumenta progresivamente en las mezclas NR/GTR40/CNC al aumentar el contenido de CNC del 1 al 10 % en peso, hasta alcanzar un valor máximo en torno a los 10,5 °C. Este valor es superior al del NR vulcanizado, pero sigue siendo inferior al de la mezcla NR/GTR40, tal y como se muestra en la FIG. 10.

10 Se realizan ensayos individuales hasta el fallo para centrarse en las propiedades elastocalóricas asociadas al calentamiento en las mismas mezclas NR/GTR40/CNC (FIG. 11). Curiosamente, se encuentra que la capacidad de calentamiento en las mezclas NR/GTR40/CNC se incrementa ampliamente mientras se añade CNC de 1 a 10 % EN PESO, alcanzando un máximo de 7,4 °C para el NR/GTR40/CNC10 vulcanizado en comparación con
15 6 °C para la mezcla NR/GTR vulcanizado y 5,7 °C para el NR vulcanizado. Se espera que la elevada cantidad de partículas de caucho de desecho (GTR) aumente las fuerzas de cizallamiento durante la etapa de mezclado, favoreciendo así la dispersión espacial del CNC. A su vez, la fina dispersión de las partículas de CNC puede utilizarse para evitar la reagregación de las partículas de GTR durante la etapa de curado. Se espera que estos dos
20 mecanismos promuevan tanto la dispersión de GTR como de CNC mientras se utilizan simultáneamente, especialmente cuando se comparan con la mezcla de NR/CNC o NR/GTR.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende una mezcla de caucho natural, residuo de caucho y nanocristales de celulosa.
2. La composición según la reivindicación 1, en donde el residuo de caucho es caucho de neumático molido.
5
3. La composición según la reivindicación 2, en donde el caucho de neumático molido comprende una mezcla de caucho natural, caucho de estireno-butadieno y negro de carbón.
4. La composición según la reivindicación 3, en donde el caucho natural en el caucho de neumático molido está en una cantidad entre el 35% y el 55% respecto al total en peso de caucho de neumático molido.
10
5. La composición según la reivindicación 3 o 4, en donde el caucho de estireno-butadieno en el caucho de neumático molido está en una cantidad entre el 5% y el 10% en peso respecto al peso total de caucho de neumático molido.
6. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en donde el negro de carbón en el caucho de neumático molido está en una cantidad entre el 35% y el 55% en peso respecto al peso total de caucho de neumático molido.
15
7. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende hidroxilamina.
8. La composición según la reivindicación 7, en donde la hidroxilamina está en una cantidad entre el 0,05% y el 0,25% en peso respecto al peso total de la composición.
20
9. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el caucho natural de la composición tiene una viscosidad de Mooney a 100°C entre 45 y 70.
10. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el caucho natural está en una cantidad entre el 45% y el 65% en peso respecto al peso total de la composición.
25
11. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el residuo de caucho está en una cantidad entre el 20% y el 40% en peso respecto al peso total de la composición.

12. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los nanocristales de celulosa están en una cantidad entre el 1% y el 15% en peso respecto al peso total de la composición.

13. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los
5 nanocristales de celulosa comprende la sal sódica de sulfato de celulosa.

14. Método para obtener una composición que comprende:

a) masticar caucho natural en un mezclador;

b) añadir residuo de caucho y polvo de nanocristal de celulosa al caucho natural masticado obteniendo una primera mezcla;

10 c) añadir un agente vulcanizante a la primera mezcla obtenida en la etapa b) obteniendo una segunda mezcla;

d) vulcanizar la segunda mezcla obtenida en la etapa c).

15. El método según la reivindicación 14, en donde la etapa a) se realiza a una temperatura entre 70°C y 130°C.

15 16. El método según la reivindicación 14 o 15, en donde la etapa a) se realiza durante un tiempo de entre 1 y 10 minutos.

17. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en donde la etapa a) se realiza en rotación entre 20 y 50rpm.

20 18. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, en donde la etapa b) se realiza durante un tiempo de entre 1 y 10 minutos.

19. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, en donde la etapa c) se realiza durante un tiempo de entre 1 y 10 minutos.

20. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 19, en donde la etapa d) se realiza a una temperatura entre 150 y 200°C.

25 21. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 20, en donde la etapa d) se realiza a una presión entre 2 y 6 MPa.

22. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 21, en donde el agente vulcanizante es peróxido de dicumil.

23. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 22, en donde el agente vulcanizante se encuentra en una cantidad entre el 0,5% y el 3% en peso respecto al peso
5 total de caucho natural de la etapa a).

24. Uso de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para el calentamiento o la refrigeración de edificios.

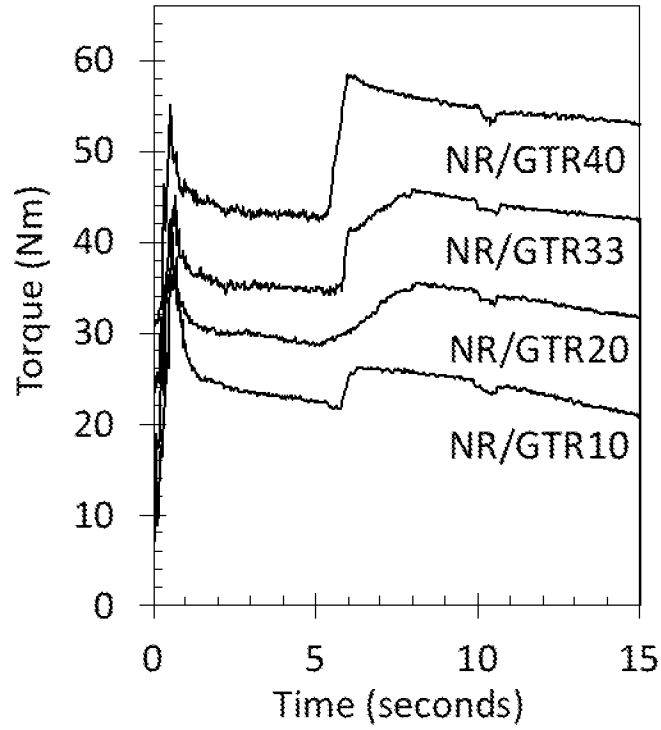


FIG. 1

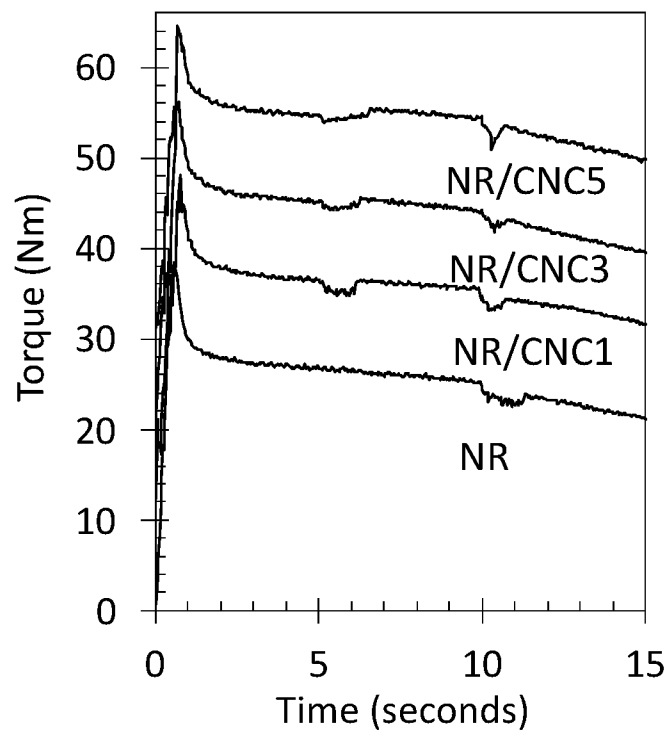


FIG. 2

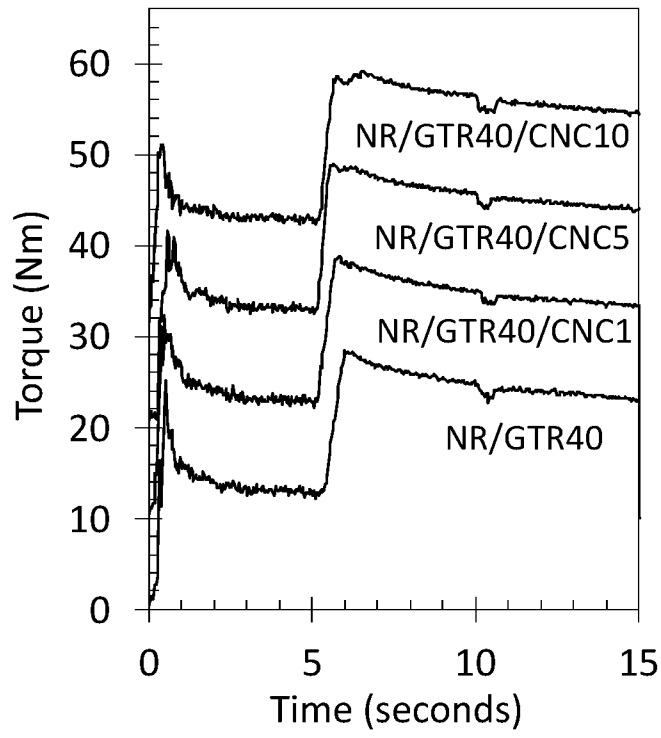


FIG. 3

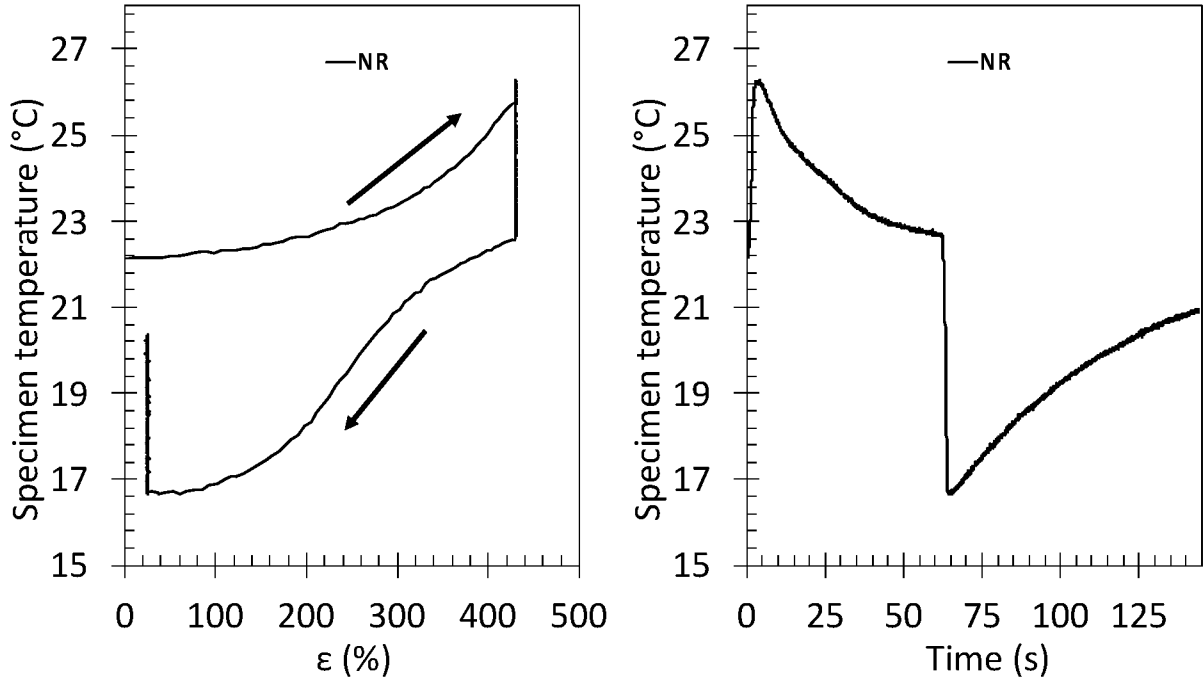


FIG. 4

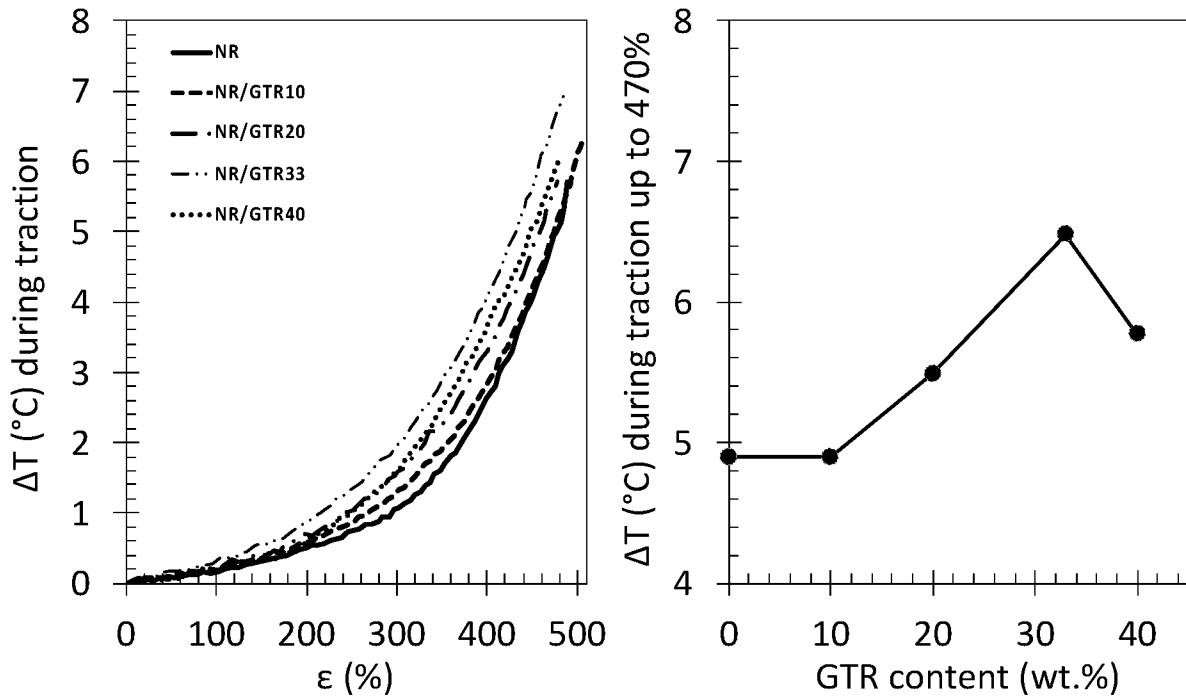


FIG. 5

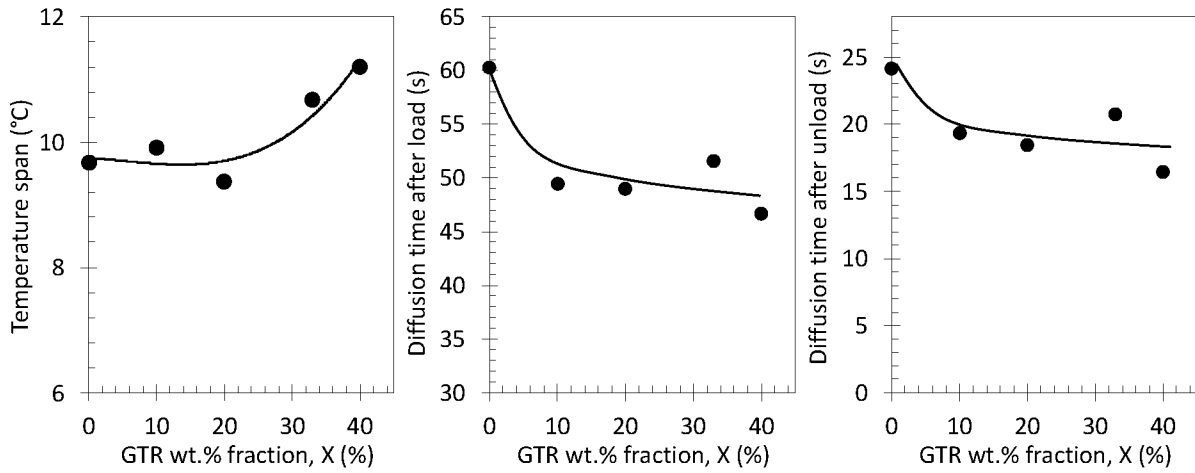


FIG. 6

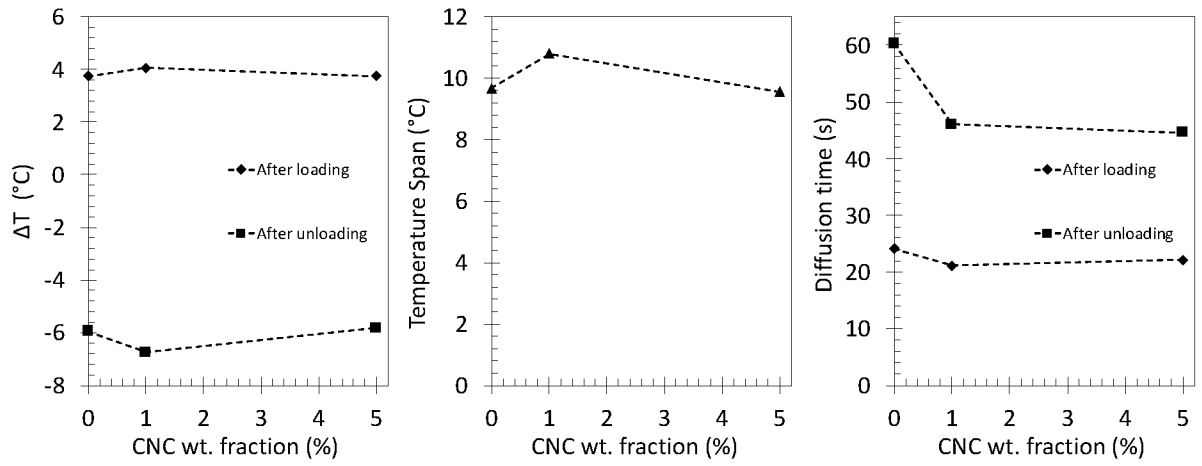


FIG. 7

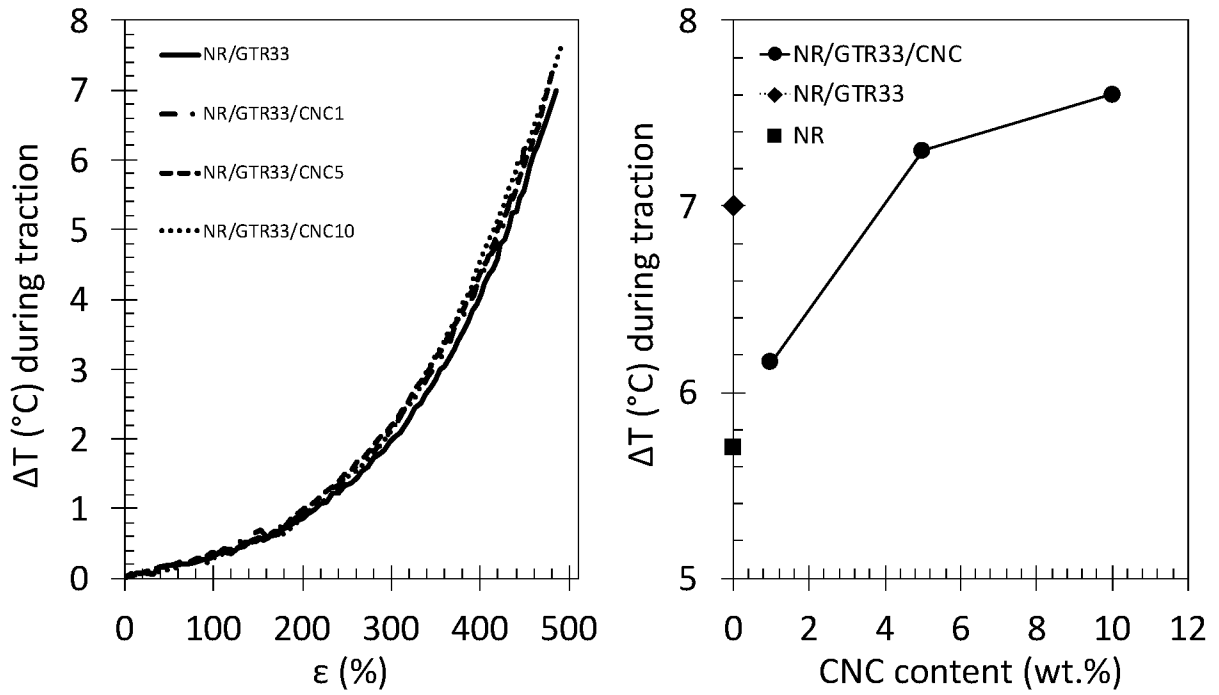


FIG. 8

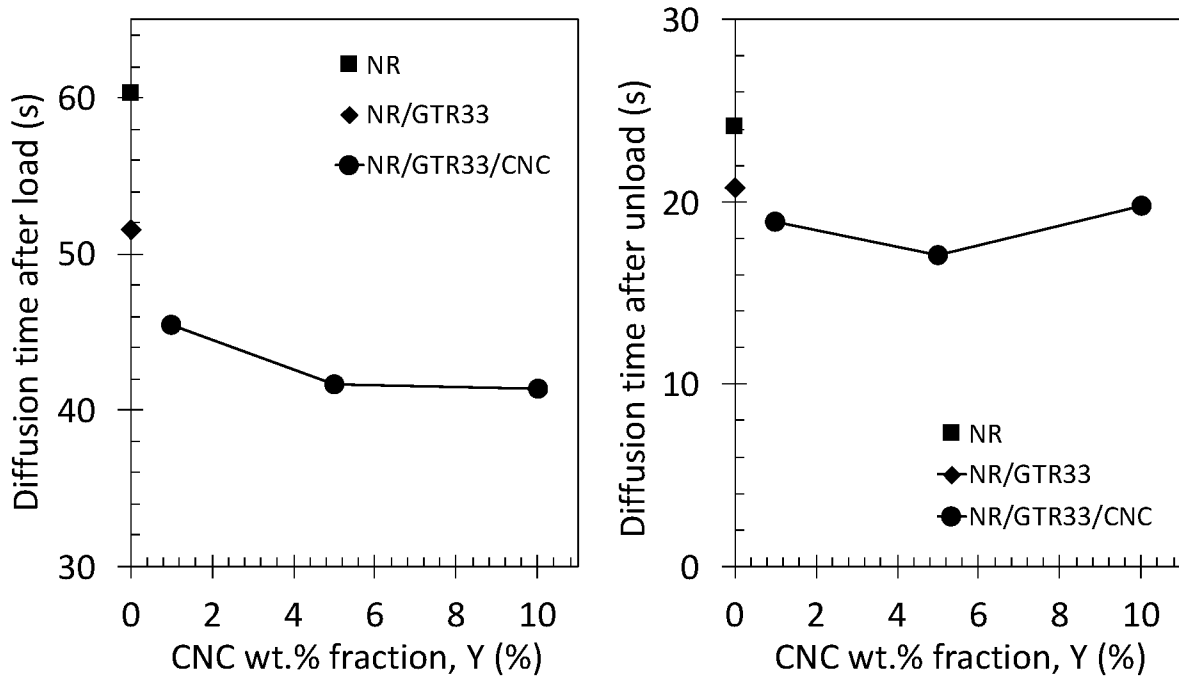


FIG. 9

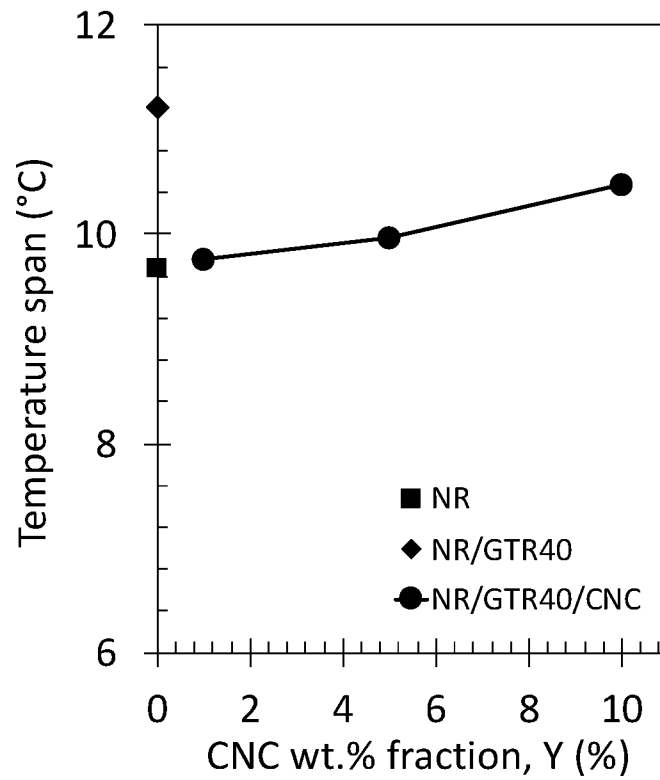


FIG. 10

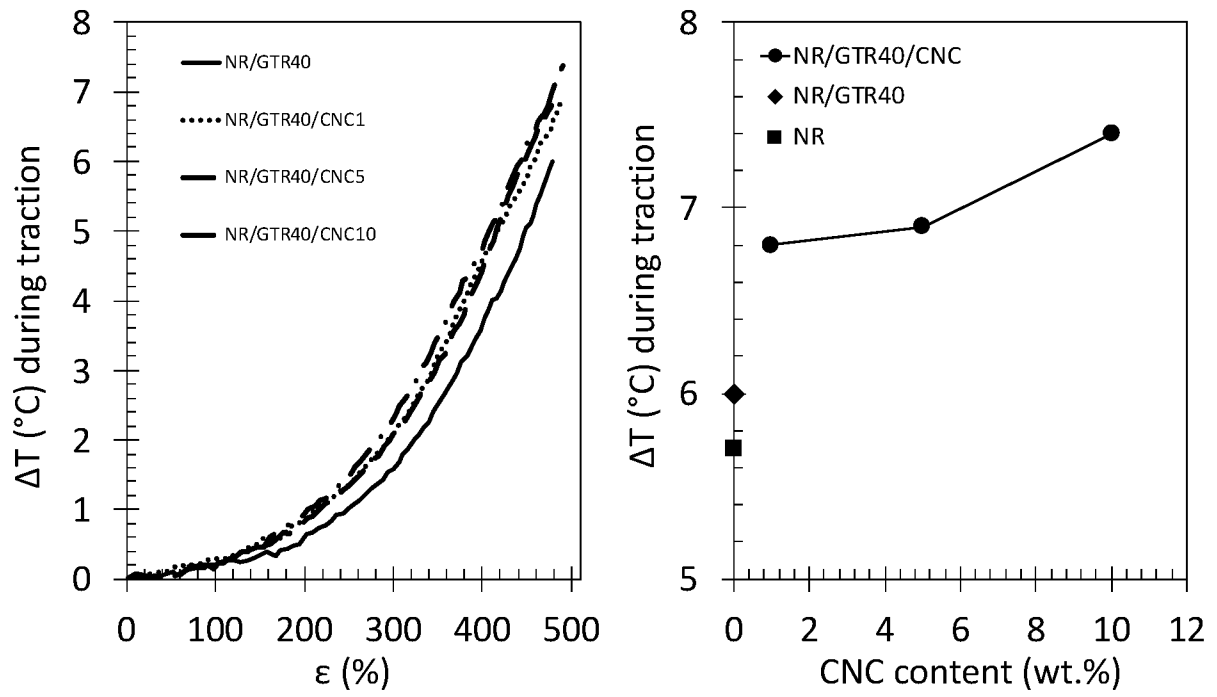


FIG. 11



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 202230479

22 Fecha de presentación de la solicitud: 02.06.2022

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. ci.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
D, X	CANAU NICOLAS et al. Elastocaloric effect in vulcanized natural rubber and natural/wastes rubber blends. Polymer, 29/10/2021, Vol. 236, N° 124309, ISSN 0032-3861, <DOI: 10.1016/j.polymer.2021.124309>. Ver resumen; página 2, sección 2.	1-24
A	W. J. CHEN et al. Exploring nanocrystalline cellulose as a green alternative of carbon black in natural rubber/butadiene rubber/styrene-butadiene rubber blends. eXPRESS Polymer Letters, 09/2014, Vol. 8, N° 9, Páginas 659-668, <DOI: 10.3144/expresspolymlett.2014.69>. Ver resumen; sección 2.	1-24
A	CN 104356434 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 18/02/2015 Párrafos [0005 - 0011]; ejemplos 1-6.	1-24
A	WO 2021079650 A1 (SUMITOMO RUBBER IND) 29/04/2021 Párrafos [0027 - 0038]; párrafos [0045 - 0051]; párrafos [0061 - 0066]; párrafo [0076]; párrafo [0086].	1-24
A	CAO LIMING et al. Using cellulose nanocrystals as sustainable additive to enhance mechanical and shape memory properties of PLA/ENR thermoplastic vulcanizates. Carbohydrate Polymers, 13/11/2019, Vol. 230, N° 115618, ISSN 0144-8617, <DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115618>. Ver resumen; sección 2.	1, 14

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

D: citado en la solicitud por el solicitante

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
25.04.2023

Examinador
M. d. Taboada Rivas

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08L7/00 (2006.01)

C08L1/02 (2006.01)

C08L9/06 (2006.01)

C08K3/04 (2006.01)

F25D29/00 (2006.01)

C09K5/02 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08L, C08K, F25D, C09K

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, CAPLUS