

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 430**

51 Int. Cl.:

B29B 17/02 (2006.01)

C10B 47/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2013** **E 13001992 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016** **EP 2783824**

54 Título: **Procedimiento para la recuperación de fibras de carbono a partir de materiales sintéticos con contenido en fibras de carbono**

30 Prioridad:

28.03.2013 EP 13001622

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

30.12.2016

73 Titular/es:

**ELG CARBON FIBRE INTERNATIONAL GMBH
(100.0%)
Kremerkamp 16
47138 Duisburg, DE**

72 Inventor/es:

GEHR, MARCO

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 595 430 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 recuperación de fibras de carbono a partir de materiales sintéticos con contenido en fibras de carbono

5 La presente invención se refiere al sector técnico de la recuperación (reciclaje) de fibras de carbono a partir de materiales sintéticos con contenido en fibras de carbono, en particular a particular a partir de materiales sintéticos reforzados con fibras de carbono (CFKs), preferiblemente a partir de materiales compuestos (materiales composite) con contenido en fibras de carbono o bien reforzados con fibras de carbono.

10 En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para la recuperación (reciclaje) de fibras de carbono a partir de materiales sintéticos con contenido en fibras de carbono, en particular a partir de materiales sintéticos reforzados con fibras de carbono (CFKs), preferiblemente a partir de materiales compuestos (materiales composite) con contenido en fibras de carbono o bien reforzados con fibras de carbono.

15 En general, los materiales sintéticos reforzados con fibras de carbono (denominados de manera sinónima también CFKs) pueden denominarse materiales compuestos de fibras de materiales sintéticos, en los que una pluralidad de fibras de carbono, preferiblemente en varias capas, son incorporadas como refuerzo en una matriz tal como material sintético. Como matriz de material sintético pueden utilizarse tanto durómetros tales como resinas epoxídicas, acrilatos y poliuretanos, como termoplastos tales como acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poliamida (PA), polilactato (PLA), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), policarbonato (PC), poli(tereftalato de etileno) (PET), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), polietereetercetona (PEEK) y poli(cloruro de vinilo) (PVC). Sin embargo, también es posible embeber fibras de carbono en una matriz a base de material cerámico (denominadas de manera sinónima también materiales compuestos de fibras cerámicos), con el fin de obtener componentes térmicamente muy solicitados a una carga tales como discos de freno.

25 Los materiales sintéticos reforzados con fibras de carbono (CFKs) presentan una elevada resistencia y rigidez con un peso simultáneamente bajo y se emplean preferiblemente en sectores en los que se requieren resistencias y rigideces específicas del peso elevadas. Por ejemplo, los CFKs se utilizan en la industria aeronáutica y aeroespacial, en la industria de la energía eólica, en la construcción de vehículos o para aparatos deportivos tales como marcos de bicicleta, patines de velocidad, raquetas de tenis, flechas deportivas y cañas de pescar. En la industria de la construcción, los materiales sintéticos reforzados con fibras de carbono (CFKs) pueden pegarse en forma de laminillas superficialmente sobre la superficie de la pieza componente, con el fin de reforzar las estructuras.

30 La resistencia y rigidez de materiales o bien piezas componentes producidos a partir de materiales sintéticos reforzados con fibras de carbono (CFKs) es, por lo general - tal como en el caso de otros materiales compuestos de fibras-matriz - en la dirección de la fibra esencialmente mayor que transversalmente a la dirección de la fibra. Así, por ejemplo, la resistencia transversal a las fibras de carbono puede ser mayor que la resistencia del material de la matriz utilizado. Con el fin de garantizar una resistencia y rigidez uniformes de los materiales o bien piezas componentes a base de CFKs en todas las direcciones en el espacio, distintas capas de fibras se tienden en diferentes direcciones. Por ejemplo, en el caso de piezas componentes de la construcción de alto rendimiento, las direcciones de las fibras son determinadas mediante cálculos de ordenador tal como la teoría clásica de laminados, con el fin de alcanzar la resistencia y rigidez predeterminadas.

40 Las fibras primarias de carbono utilizadas para la producción de CFKs (denominadas de manera sinónima también fibras virgen) se producen industrialmente de manera predominante a partir de materiales de partida con contenido en carbono, en particular poliacrilonitrilo (PAN), mediante reacciones de estabilización al aire, subsiguiente pirólisis en atmósfera inerte y subsiguiente grafitización. La rigidez y resistencia de las fibras primarias de carbono puede controlarse de manera predeterminada en este caso durante el proceso de fabricación mediante la tensión previa así como la temperatura en la carbonización y grafitización, de modo que se pueden adquirir comercialmente diferentes tipos de fibras. En virtud de su producción rentable se emplean predominantemente fibras HT (fibras muy resistentes), así como fibras IM (fibras de módulo intermedio) como fibras primarias de carbono. Con el fin de aumentar la adherencia de las fibras primarias de carbono después de la grafitización, puede llevarse a cabo una oxidación de la superficie de las fibras primarias de carbono mediante tratamiento electroquímico. Por lo general, las fibras primarias de carbono se proveen, a continuación, de un agente encolante tal como una resina epoxídica y se reúnen para formar los denominados hilados. Estos hilados se enrollan en una última etapa para formar husos textiles convencionales.

55 En función de la longitud de fibra de las fibras primarias de carbono empleadas pueden utilizarse diferentes procedimientos para la producción de materiales sintéticos reforzados con fibras de carbono (CFKs). Partes de CFK con largas fibras primarias de carbono pueden producirse, por lo general, mediante procedimientos de inyección de resina (también denominados moldeado por transferencia de resina (RTM)). En una primera etapa del procedimiento de inyección de resina se preparan las denominadas preformas, las cuales se componen de una capa o de varias capas de fibras primarias de material sintético tejidas con el fin de garantizar una resistencia y rigidez constantes en todas las direcciones del espacio. Estas preformas son mezcladas, en una segunda etapa, en un molde de colada cerrado con una matriz licuada a base de material sintético y eventualmente endurecedor. Después del

endurecimiento de la matriz y de la separación del material de borde en exceso se obtienen las correspondientes piezas componentes de CFK.

5 La producción de materiales sintéticos reforzados con fibras de carbono (CFKs) con fibras primarias de carbono cortas, en particular con fibras primarias de carbono desmenuzadas, tiene lugar en general mediante procedimientos de colada por inyección. Para ello, las fibras primarias de carbono desmenuzadas se mezclan por tandas con una matriz licuada a base de material o materiales sintéticos, se extruden y, a continuación, se elaboran mediante procedimientos de colada por inyección para formar piezas componentes de CFK.

10 El empleo de materiales sintéticos reforzados con fibras de carbono (CFKs) conduce, sin embargo, en comparación con el empleo de piezas componentes del mismo tipo a base de materiales de metales ligeros tales como aluminio, magnesio y titanio, a costes considerablemente elevados en relación con el producto acabado final. Esto depende, en particular, de la producción compleja y costosa de fibras primarias de carbono a partir de materiales de partida con contenido en carbono, en particular poliacrilonitrilo (PAN). Además, el consumo mundial de fibras primarias de carbono para la producción de piezas componentes de CFK aumenta fuertemente, de modo que, en virtud de la elevada demanda mundial de fibras primarias de carbono, no es de esperar una reducción significativa de los costes en el caso del empleo de materiales sintéticos reforzados con fibras de carbono.

A pesar de la elevada demanda de fibras primarias de carbono, se desechan grandes cantidades de fibras primarias de carbono no elaboradas, pero ya previamente impregnadas con un material sintético (denominadas también materiales pre-impregnados o también fibras pre-impregnadas) en las que el material sintético está endurecido o en las que se ha rebasado la fecha de almacenamiento, como residuos con contenido en CFK.

20 También durante la fabricación de piezas de aeronaves y piezas para palas de aerogeneradores, así como en virtud de las formas de modelo, residuos de producción, prototipos, cargas defectuosas y los denominados componentes de "final de vida" a eliminar resultan grandes cantidades de residuos de material sintético con contenido en CFK que deben ser eliminados.

25 La eliminación de residuos de material sintético con contenido en CFK en vertederos de basura no es, sin embargo, rentable en virtud de las fibras de carbono valiosas contenidas en los mismos. Además, por lo general, se espera que los residuos de material sintético con contenido en CFK, en virtud de su inercia química, permanezcan invariables a lo largo de un elevado espacio de tiempo y no puedan ser degradados en vertederos de basura. Además de ello, en virtud de prescripciones legales, en muchos países europeos no es posible sin más o incluso está prohibida una eliminación ilimitada de residuos con contenido en CFK.

30 Por consiguiente, existe una gran demanda de procedimientos rentables y eficientes para la recuperación o bien el reciclaje de fibras de carbono a partir de residuos con contenido en CFK, en particular ante los antecedentes de la demanda mundialmente existente de fibras de carbono para la producción de piezas componentes de CFK.

35 En el estado de la técnica son conocidos procedimientos para la recuperación de fibras de carbono a partir de residuos con contenido en CFK. Sin embargo, estos procedimientos requieren el uso de una atmósfera inerte o el uso de un vacío durante la separación de la matriz de material sintético, de modo que son necesarios dispositivos estanzqueizados y complejos, así como una realización compleja del procedimiento.

En virtud de los procedimientos y dispositivos complejos, son elevados los costes para la recuperación (reciclaje) de fibras de carbono a partir de residuos con contenido en CFK con los procedimientos precedentemente descritos.

40 Además, los residuos con contenido en CFK han de ser tratados previamente de manera compleja antes de la recuperación (reciclaje), en particular mediante procedimientos mecánicos y/o químicos.

Por este motivo, hasta ahora sólo ha sido posible de manera limitada el empleo de fibras de carbono recicladas en piezas componentes de CFK en virtud del tratamiento previo mecánico, en particular del desmenuzamiento. Además, las fibras de carbono recicladas presentan una elevada proporción de residuos de la pirólisis o bien de la coquización que puede repercutir negativamente sobre la incorporación en una matriz de material sintético.

45 Procedimientos de este tipo del estado de la técnica se describen, por ejemplo, en el documento DE 10 2008 002 846 B4, el documento EP 0 636 428 A1 y el documento DE 100 26 761 C1.

También se conocen en el estado de la técnica procedimientos a escala de laboratorio para el reciclaje de fibras de carbono a partir de residuos con contenido en CFK. Sin embargo, también estos procedimientos son a menudo complejos e inadecuados para el reciclaje de fibras de carbono a escala industrial.

50 El documento US 2010/0189629 A1 se refiere a un dispositivo así como a un procedimiento para el reciclaje de fibras de carbono, estando previstas en el caso del procedimiento y del dispositivo conforme al documento US 2010/0189629 A1 varias zonas de pirólisis.

Por lo tanto, la presente invención tiene por misión proporcionar un procedimiento para la recuperación (reciclaje) de fibras de carbono a partir de materiales sintéticos con contenido en fibras de carbono, en particular a partir de

materiales sintéticos reforzados con fibras de carbono (CFKs), preferiblemente a partir de materiales compuestos (materiales composite) con contenido en fibras de carbono o bien reforzados con fibras de carbono, en el que se deben evitar al menos ampliamente o bien al menos debilitar los inconvenientes previamente descritos, ligados al estado conocido de la técnica.

5 En particular, una misión de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la recuperación (reciclaje) de fibras de carbono a partir de materiales sintéticos con contenido en fibras de carbono, en el que el procedimiento pueda ser llevado a cabo de manera económica y a escala industrial. Además, mediante el procedimiento se deben obtener fibras de carbono recicladas que estén al menos esencialmente exentas de residuos de la pirólisis o bien de la coquización y presenten una buena capacidad de incorporación en materiales sintéticos.

10 La solicitante ha encontrado ahora de manera sorprendente que el planteamiento del problema precedentemente descrito puede resolverse de manera eficiente llevando a cabo el procedimiento para la recuperación (reciclaje) de fibras de carbono a partir de materiales sintéticos con contenido en fibras de carbono de manera que la matriz de material sintético de materiales sintéticos con contenido en fibras de carbono de este tipo se someta en un dispositivo de pirólisis con al menos una primera y una subsiguiente segunda zona de pirólisis, a una pirólisis en presencia de oxígeno, aumentándose el contenido en oxígeno de la segunda zona de pirólisis con respecto al contenido en oxígeno de la primera zona de pirólisis y/o aumentándose la temperatura de la segunda zona de pirólisis con respecto a la temperatura de la primera zona de pirólisis.

El procedimiento de acuerdo con la invención resulta, por una parte, en una separación selectiva de la matriz de material sintético, de manera que se obtienen fibras de carbono recicladas que no presentan, al menos esencialmente, residuos de la pirólisis o bien de la coquización. Por otra parte, la realización conforme a la invención del procedimiento conduce a una oxidación parcial de la superficie de las fibras de carbono recicladas, es decir, a una superficie más áspera y afín a la unión, en particular hidrofílica, y a un aumento de grupos con contenido en oxígeno en la superficie de las fibras de carbono recicladas resultantes tales como grupos hidroxilo, aldehído, carboxilo, etc. La oxidación parcial de la superficie de las fibras de carbono recicladas, que resultan del procedimiento de acuerdo con la invención, conduce, en virtud de la superficie más áspera y funcionalizada, en particular más hidrofílica de las fibras de carbono recicladas, a una humectabilidad aumentada y, por consiguiente, también a una capacidad de incorporación mejorada en materiales sintéticos en comparación con fibras primarias de carbono o fibras de carbono recicladas habitualmente.

Para la solución del problema precedentemente descrito, la presente invención propone, por consiguiente, un procedimiento para la recuperación (reciclaje) de fibras de carbono a partir de materiales sintéticos con contenido en fibras de carbono, en particular de materiales sintéticos reforzados con fibras de carbono (CFKs), preferiblemente de materiales compuestos (materiales composite) con contenido en fibras de carbono o bien reforzados con fibras de carbono conforme a la reivindicación 1. Otras propiedades ventajosas del procedimiento de acuerdo con la invención son objeto de las respectivas reivindicaciones de procedimiento subordinadas.

35 Se entiende de por sí que ejecuciones y formas de realización particulares, que solamente se describen en relación con un aspecto de la invención, también son válidas correspondientemente con relación a los otros aspectos de la invención, sin que esto se describa de forma expresa.

Por lo demás, se cumple que el experto en la materia pueda desviarse, refiriéndose a la aplicación o condicionado por el caso particular, de los datos numéricos, de valores o bien de intervalos recogidos en lo que sigue, sin que abandone el marco de la presente invención.

Objeto de la presente invención – conforme a la presente invención – es, por consiguiente, un procedimiento para la recuperación (reciclaje) de fibras de carbono a partir de materiales sintéticos con contenido en fibras de carbono, en particular a partir de materiales sintéticos reforzados con fibras de carbono (CFKs), preferiblemente a partir de materiales compuestos (materiales composite) con contenido en fibras de carbono y/o reforzados con fibras de carbono,

en el que un objeto a base de un material sintético con contenido en fibras de carbono, que comprende fibras de carbono en una matriz de material sintético, se somete a una pirólisis multi-etapa en presencia de oxígeno, descomponiéndose en el caso de la pirólisis el material sintético de la matriz de material sintético y obteniéndose las fibras de carbono,

50 en el que la pirólisis se lleva a cabo en un dispositivo de pirólisis P, comprendiendo el dispositivo de pirólisis P al menos las siguientes zonas de tratamiento en la secuencia especificada en lo que sigue y el objeto a reciclar o bien a tratar recorre en esta secuencia las zonas de tratamiento siguientes:

(A) una zona de calentamiento A, en la que se calienta el objeto a tratar y/o a reciclar hasta una temperatura definida T(A),

55 (B1) seguidamente, una primera zona de pirólisis B1, en la que a una temperatura T(B1) definida y a un contenido en oxígeno G(B1) definido se emplea y/o se lleva a cabo una pirólisis del material sintético de la matriz de material sintético del objeto a tratar,

(B2) seguidamente, una segunda zona de pirólisis B2, en la que, en el caso de una temperatura T(B2) definida y de un contenido en oxígeno G(B2) definido se lleva a cabo una subsiguiente pirólisis del material sintético de la matriz de material sintético todavía remanente después de la zona de pirólisis B1 del objeto a tratar hasta la separación al menos esencialmente completa,

- 5 (C) seguidamente, una zona de enfriamiento C para enfriar las fibras de carbono RF recicladas, obtenidas a partir de la segunda zona de pirólisis B2,

aumentándose el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 con respecto al contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1, y en el que la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumenta con respecto a la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1,

- 10 ajustándose el contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 en el intervalo de 0,1% en vol. hasta 12% en vol. y ajustándose el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 en el intervalo de 3% en vol. hasta 20% en vol., pero con la condición de que el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente con respecto al contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 en 3% en vol. hasta 15% en vol., y

- 15 en el que la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumenta con respecto a la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 en 25°C a 300°C.

Los datos de temperatura, en particular el dato de las temperaturas T(B1) y T(B2), y los valores de temperatura o bien intervalos de valores de temperatura concretos recogidos todavía en lo que sigue se refieren, en particular, a las temperaturas que se alcanzan en el objeto a tratar o bien a reciclar.

- 20 Una particularidad del procedimiento de acuerdo con la invención para la recuperación (reciclaje) de fibras de carbono a partir de materiales sintéticos con contenido en fibras de carbono se ha de considerar, en particular, en el hecho de que mediante la realización conforme a la invención del procedimiento, en particular el aumento del contenido en oxígeno en la segunda zona de pirólisis y/o el aumento de la temperatura en la segunda zona de pirólisis, se obtienen fibras de carbono recicladas que sorprendentemente no presentan, al menos en esencia,
- 25 residuos de la pirólisis algunos y, además, en particular en virtud de la oxidación parcial de la superficie de las fibras de carbono, presentan una mejor humectabilidad en comparación con fibras primarias de carbono y fibras de carbono recicladas habitualmente.

- 30 Por consiguiente, el procedimiento de acuerdo con la invención posibilita una separación selectiva del material sintético de la matriz de material sintético, no siendo destruidas, sin embargo, las fibras de carbono recicladas y, por consiguiente, no manifestándose un empeoramiento significativo de las propiedades mecánicas, en particular de la resistencia a la tracción y del módulo de elasticidad, de manera que las propiedades del material de las fibras de carbono recicladas corresponden, al menos esencialmente, a las de las fibras primarias de carbono.

- 35 Además, mediante la realización conforme a la invención del procedimiento se oxida ligeramente la superficie de las fibras de carbono recicladas, es decir, la superficie es más áspera y el número de los grupos funcionales con contenido en oxígeno en la superficie de las fibras de carbono tales como grupos fenol, carboxilo, carbonilo, aldehído, ceto, hidróxido y/o oxo es significativamente mayor que en el caso de fibras primarias de carbono o fibras de carbono recicladas habitualmente.

- 40 La rugosidad que resulta de la superficie oxidada y la mayor hidrofilia de las fibras de carbono recicladas conduce a una humectabilidad mejorada y, por consiguiente, también a una capacidad de incorporación mejorada de las fibras de carbono recicladas en materiales sintéticos, materiales de construcción o sistemas cementosos.

- 45 Conforme a la presente invención, el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 está aumentado con respecto al contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 en al menos 3% en vol., en particular en al menos 5% en vol., preferiblemente en al menos 7,5% en vol., de manera particularmente preferida en al menos 10% en vol. Con el fin de evitar la oxidación de fibras de carbono en la primera zona de pirólisis B1, se utiliza una menor cantidad de oxígeno que en la segunda zona de pirólisis B2 en la que tiene lugar la separación de residuos de la pirólisis de la superficie de las fibras de carbono recicladas. La descomposición de la matriz de material sintético del material sintético tiene lugar, por consiguiente, al menos esencialmente en el primer tramo de pirólisis B1 a contenidos en oxígeno menores que la separación de residuos de la pirólisis en la segunda zona de pirólisis B2. La presencia de sólo pequeñas cantidades de oxígeno en la primera zona de pirólisis B1 se alcanza
- 50 particularmente debido a que la atmósfera en la primera zona de pirólisis B1 está esencialmente saturada con vapor, el cual se compone, en particular, de productos de descomposición gaseosos que se manifiestan durante la pirólisis de la matriz de material sintético del material sintético y que en sí sólo presenta una pequeña proporción de oxígeno.

- 55 A este respecto, está previsto especialmente que el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente con respecto al contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 en 3% en vol. a 15% en vol., en particular en 5% en vol. a 15% en vol., preferiblemente en 7,5% en vol. a 15% en vol., de manera particularmente preferida en 10% en vol. a 15% en vol. Como ya se ha expuesto anteriormente, en la segunda zona

de pirólisis B2 se ajusta un mayor contenido en oxígeno que en la primera zona de pirólisis B1, con el fin de eliminar, al menos esencialmente por completo, los residuos de la pirólisis en la superficie de las fibras de carbono recicladas.

Resultados particularmente buenos en el marco de la presente invención se obtienen cuando el contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 se ajusta en el intervalo de 0,1% en vol. a 12% en vol., en particular en el intervalo de 0,5% en vol. a 10% en vol., preferiblemente en el intervalo de 0,75% en vol. a 6% en vol., de manera particularmente preferida en el intervalo de 1% en vol. a 4% en vol., y el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se ajusta en el intervalo de 2% en vol. a 30% en vol., en particular en el intervalo de 3% en vol. a 20% en vol., preferiblemente en el intervalo de 5% en vol. a 17% en vol., de manera particularmente preferida en el intervalo de 6% en vol. a 14% en vol., pero con la condición de que el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente, con respecto al contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1, en al menos 3% en vol., en particular en al menos 5% en vol., preferiblemente en al menos 7,5% en vol., de manera particularmente preferida en al menos 10% en vol., y/o que el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente, con respecto al contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1, en 3% en vol. a 15% en vol., en particular en 5% en vol. a 15% en vol., preferiblemente en 7,5% en vol. a 15% en vol., de manera particularmente preferida en 10% en vol. a 15% en vol.

En el marco de la presente invención puede estar previsto, en particular, que el contenido en oxígeno en la primera y segunda zona de pirólisis B1 y B2 sea regulado y/o controlado de manera que el contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 se ajuste sub-estequiométricamente en relación con la matriz de material sintético a descomponer y que el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se ajuste de manera sobre-estequiométricamente en relación con la matriz de material sintético a descomponer. Conforme a la invención, se prefiere, por consiguiente, que la descomposición de la matriz de material sintético del material sintético se lleve a cabo en presencia de pequeñas cantidades de oxígeno en la primera zona de pirólisis B1 y que la separación de los residuos de la pirólisis se lleve a cabo en presencia de elevadas cantidades de oxígeno en la segunda zona de pirólisis B2. En particular, en la primera zona de pirólisis B1 el contenido en oxígeno se ajusta de manera que éste está presente en una cantidad que es menor que la cantidad de oxígeno que se requiere para la combustión de los productos de descomposición gaseosos de la matriz de material sintético; la pequeña cantidad de oxígeno en la primera zona de pirólisis B1 es necesaria con el fin de evitar una oxidación de las fibras de carbono y, por consiguiente, una destrucción parcial o completa de las fibras de carbono que resulta en propiedades mecánicas significativamente empeoradas. Sin embargo, para la combustión completa de los residuos de la pirólisis en la superficie de las fibras de carbono recicladas en la segunda zona de pirólisis B2 se requiere un contenido en oxígeno mayor en la atmósfera en relación con la matriz de material sintético del material sintético a descomponer.

Preferiblemente, conforme a la invención, puede preverse que el contenido en oxígeno durante la pirólisis, preferiblemente durante todo el procedimiento, en particular el contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 y el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se regule y/o controle, preferiblemente mediante la retirada de productos de descomposición que proceden de la descomposición de la matriz de material sintético, en particular productos de descomposición gaseosos, y/o mediante la aportación de oxígeno, preferiblemente en forma de aire. Conforme a la invención, el contenido en oxígeno en la primera zona de pirólisis B1 y en la segunda zona de pirólisis B2 se regula mediante la retirada de los productos de descomposición gaseosos de la matriz de material sintético del material sintético, de modo que el contenido en oxígeno en la primera zona de pirólisis B1 sea lo suficientemente elevado como para posibilitar la descomposición y combustión parcial de la matriz de material sintético del material sintético, pero, por otra parte, sea lo suficientemente baja como para limitar a una magnitud mínima o evitar por completo una destrucción de las fibras de carbono mediante oxidación. Además, conforme a la invención, el contenido en oxígeno en la segunda zona de pirólisis B2 se ajusta de manera que se garantice una combustión de los residuos de la pirólisis sobre la superficie de las fibras de carbono recicladas y tenga lugar una oxidación parcial de la superficie de las fibras de carbono recicladas sin destruir, sin embargo, las fibras de carbono recicladas. El ajuste del contenido en oxígeno en la primera zona de pirólisis B1 y la segunda zona de pirólisis B2 tiene lugar, conforme a la invención, mediante la retirada de los productos de descomposición gaseosos de la matriz de material sintético del material sintético. Mediante la retirada de los gases de combustión se forma un efecto aspirador, en virtud del cual fluye aire a través del dispositivo de pirólisis, preferiblemente abierto, a la zona respectiva. Por consiguiente, la regulación y/o el control del contenido en oxígeno en la respectiva zona de pirólisis se pueden llevar a cabo muy fácilmente de forma técnica del procedimiento y no requiere empleo alguno de gases costosos tales como oxígeno.

A este respecto, puede estar previsto que el contenido en oxígeno durante la pirólisis, preferiblemente durante todo el procedimiento, en particular el contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 y el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se determinen a través de dispositivos de determinación de oxígeno, en particular sensores y/o sondas de presión sensibles al oxígeno. En este caso, en particular mediante los dispositivos de determinación de oxígeno, el contenido en oxígeno se puede regular y/o controlar mediante la retirada de productos de descomposición que proceden de la descomposición de la matriz de material sintético, preferiblemente mediante dispositivos de ventilación, y/o mediante la aportación de oxígeno. En el marco de la presente invención, el contenido en oxígeno en la primera zona de pirólisis B1 y la segunda zona de pirólisis B2 puede determinarse a través de sensores y/o sondas de presión tales como tubos de Pitot. El contenido en oxígeno determinado sirve, en el marco de la presente invención, para regular dispositivos de ventilación en función del contenido en oxígeno determinado y del valor teórico del contenido en oxígeno en la zona de pirólisis respectiva.

Así, el contenido en oxígeno puede aumentarse mediante la apertura de dispositivos de ventilación y retirada de gases de combustión gaseosos en la primera y la segunda zona de pirólisis, dado que mediante la retirada de los productos de descomposición gaseosos, en virtud del efecto aspirador resultante y del dispositivo de pirólisis P abierto empleado conforme a la invención, fluye aire desde el entorno a la respectiva zona de pirólisis. Mediante el aumento del contenido en oxígeno en la atmósfera de la zona de pirólisis respectiva, se fomenta tanto la combustión de la matriz de material sintético como de los residuos de la pirólisis en la superficie de las fibras de carbono recicladas. Sin embargo, también tiene lugar una oxidación incrementada en la superficie de las fibras de carbono recicladas.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, el contenido en oxígeno se regula y/o controla durante la pirólisis, preferiblemente durante todo el procedimiento, en particular el contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 y el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2, de manera que en la primera zona de pirólisis B1 se piroliza al menos esencialmente de forma selectiva solamente la matriz de material sintético, y en la segunda zona de pirólisis B2 se separa, al menos esencialmente de forma selectiva solamente la matriz de material sintético que todavía permanece después de la primera zona de pirólisis B1 y residuos de la pirólisis y se oxide, al menos en parte, la superficie de las fibras de carbono recicladas de este modo. Mediante el control del contenido en oxígeno en la primera y la segunda zona de pirólisis B1 y B2 puede pirolizarse de manera selectiva la matriz de material sintético del material sintético, es decir, se descomponen térmicamente de forma selectiva en presencia de un determinado contenido en oxígeno, sin que, sin embargo, tenga lugar una oxidación desmesurada de la superficie de las fibras de carbono recicladas. Mediante la cantidad reducida de oxígeno en la primera zona de pirólisis B1 no se influye sobre la descomposición térmica de la matriz de material sintético del material sintético, pero tiene lugar una combustión reducida de los productos de descomposición gaseosos del material sintético de la matriz de material sintético, así como sólo una ligera oxidación de las fibras de carbono. En la segunda zona de pirólisis B2, el contenido en oxígeno se ajusta de manera que la matriz de material sintético que todavía permanece en el material sintético así como los residuos de la pirólisis formados en la primera zona de pirólisis B1 se separan de la superficie de las fibras de carbono recicladas. En virtud de la elevada cantidad de oxígeno en la segunda zona de pirólisis B2 tiene lugar allí, además, una oxidación, al menos parcial, de la superficie de las fibras de carbono recicladas que conduce al mismo tiempo a una humectabilidad mejorada como consecuencia de la superficie más hidrófila y rugosa.

Como se ha descrito precedentemente, puede estar previsto, en particular, conforme a la invención, que la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 aumente con respecto a la temperatura de T(B1) en la primera zona de pirólisis B1.

Conforme a la invención, a este respecto puede estar previsto que la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente con respecto a la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 al menos en 25°C, en particular al menos en 50°C, preferiblemente al menos en 75°C, de manera particularmente preferida al menos en 100°C, todavía más preferiblemente al menos en 125°C, de manera muy particularmente preferida al menos en 150°C. Con el fin de garantizar la separación esencialmente completa de los residuos de la pirólisis sobre la superficie de las fibras de carbono recicladas en la segunda zona de pirólisis B2, en la segunda zona de pirólisis B2 puede elegirse una temperatura T(B2) mayor que en la primera zona de pirólisis B1, dado que a temperaturas elevadas, en particular en combinación con elevados contenidos en oxígeno, se garantiza una separación, al menos esencialmente completa, de los residuos de la pirólisis sobre la superficie de las fibras de carbono recicladas. Sin embargo, la temperatura no debería rebasar un determinado valor máximo, dado que, de lo contrario, las fibras de carbono recicladas se oxidan en exceso y, como consecuencia de la destrucción al menos parcial de las fibras de carbono recicladas que se manifiesta en este caso, también se podría reducir de manera significativa su estabilidad mecánica.

En particular, puede estar previsto que la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente con respecto a la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 en 25°C a 300°C, en particular en 50°C a 250°C, preferiblemente en 75°C a 200°C, de manera particularmente preferida en 100°C a 175°C.

Preferiblemente, puede estar previsto, conforme a la invención, que la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 se ajuste en el intervalo de 375°C a 475°C, en particular en el intervalo de 390°C a 465°C, preferiblemente en el intervalo de 415°C a 455°C, de manera particularmente preferida en el intervalo de 430°C a 445°C, y que la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se ajuste en el intervalo de 450°C a 750°C, en particular en el intervalo de 480°C a 690°C, preferiblemente en el intervalo de 510°C a 675°C, de manera particularmente preferida en el intervalo de 515°C a 650°C, pero con la condición de que la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente con respecto a la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 al menos en 25°C, en particular al menos en 50°C, preferiblemente al menos en 75°C, de manera particularmente preferida al menos en 100°C, todavía más preferiblemente, al menos en 125°C, de manera muy particularmente preferida, al menos en 150°C y/o que la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente con respecto a la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 en 25°C a 300°C, en particular en 50°C a 250°C, preferiblemente en 75°C a 200°C, de manera particularmente preferida en 100°C a 175°C. La primera zona de pirólisis B1 sirve para descomponer la matriz de material sintético del material sintético y calcinar, al menos en parte, los productos de descomposición gaseosos que resultan en este caso con oxígeno presente en la atmósfera de la zona de pirólisis B1; en virtud de las pequeñas cantidades de oxígeno en la atmósfera de la primera zona de pirólisis

B1 tiene lugar una descomposición retardada de la matriz de material sintético del material sintético, de modo que sobre la superficie de las fibras de carbono se forman residuos de la pirólisis. Estos residuos de la pirólisis deben ser separados en una segunda zona de pirólisis B2 a temperaturas mayores que en la primera zona de pirólisis B1, evitándose una oxidación desmesurada de las fibras de carbono recicladas - tal como se ha expuesto anteriormente - mediante el ajuste de una temperatura definida y de un contenido en oxígeno definido.

A este respecto, puede estar previsto que la temperatura durante la pirólisis, preferiblemente durante todo el procedimiento, en particular la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 y la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se regule y/o controle, preferiblemente a través de dispositivos de determinación de la temperatura, en particular sensores sensibles a la temperatura. Es aconsejable el control de la temperatura en la primera y la segunda zona de pirólisis B1 y B2 mediante sensores sensibles a la temperatura con el fin de garantizar, por una parte, la pirólisis selectiva de la matriz de material sintético del material sintético en la primera zona de pirólisis B1 y, por otra parte, garantizar la separación completa de los residuos de la pirólisis sobre la superficie de las fibras de carbono recicladas en la segunda zona de pirólisis B2. A este respecto, debería garantizarse, por lo tanto, una regulación definida de las temperaturas T(B1) y T(B2) en la primera y segunda zona de pirólisis B1 y B2, con el fin de evitar una oxidación desmesurada y/o una destrucción de las fibras de carbono, lo cual resultaría en una estabilidad mecánica significativamente reducida de las fibras de carbono recicladas.

Conforme a la invención, puede estar previsto de manera preferida que la temperatura durante la pirólisis, preferiblemente durante todo el procedimiento, en particular la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 y la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se regule y/o controle de manera que en la primera zona de pirólisis B1 se pirolice, al menos en esencia, selectivamente sólo la matriz de material sintético, y que en la segunda zona de pirólisis B2 se separen, al menos en esencia, selectivamente sólo la matriz de material sintético que todavía queda después de la primera zona de pirólisis B1 y residuos de la pirólisis y se oxide al menos en parte la superficie de las fibras de carbono recicladas de este modo.

Conforme a la invención, el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumenta con respecto al contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 y se aumenta la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 con respecto a la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1. A este respecto, se prefiere que conforme a la presente invención el contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 se ajuste en el intervalo de 0,1% en vol. hasta 12% en vol., en particular en el intervalo de 0,5% en vol. a 10% en vol., preferiblemente en el intervalo de 0,75% en vol. a 6% en vol., de manera particularmente preferida en el intervalo de 1% en vol. a 4% en vol., y que el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se ajuste en el intervalo de 2% en vol. a 30% en vol., en particular en el intervalo de 3% en vol. a 20% en vol., preferiblemente en el intervalo de 5% en vol. a 17% en vol., de manera particularmente preferida en el intervalo de 6% en vol. a 14% en vol., pero con la condición de que el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente con respecto al contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 al menos en 3% en vol., en particular al menos en 5% en vol., preferiblemente al menos en 7,5% en vol., de manera particularmente preferida, al menos en 10% en vol., y/o que el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente con respecto al contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 en 3% en vol. a 15% en vol., en particular en 5% en vol. a 15% en vol., preferiblemente en 7,5% en vol. a 15% en vol., de manera particularmente preferida en 10% en vol. a 15% en vol. Además, conforme a la presente invención, se prefiere a este respecto que la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 se ajuste en el intervalo de 375°C a 475°C, en particular en el intervalo de 390°C a 465°C, preferiblemente en el intervalo de 415°C a 455°C, de manera particularmente preferida en el intervalo de 430°C a 445°C, y que la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se ajuste en el intervalo de 450°C a 750°C, en particular en el intervalo de 480°C a 690°C, preferiblemente en el intervalo de 510°C a 675°C, de manera particularmente preferida en el intervalo de 515°C a 650°C, pero con la condición de que de que la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente con respecto a la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 al menos en 25°C, en particular al menos en 50°C, preferiblemente al menos en 75°C, de manera particularmente preferida al menos en 100°C, todavía más preferiblemente, al menos en 125°C, de manera muy particularmente preferida, al menos en 150°C y/o que la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente con respecto a la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 en 25°C a 300°C, en particular en 50°C a 250°C, preferiblemente en 75°C a 200°C, de manera particularmente preferida en 100°C a 175°C.

En el marco de la presente invención está previsto que el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente con respecto al contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 y que la temperatura T(B2) de la segunda zona de pirólisis B2 se aumente con respecto a la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis. A este respecto, puede estar previsto, además, que el contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 se ajuste en el intervalo de 0,75% en vol. a 6% en vol., y que el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se ajuste en el intervalo de 6% en vol. a 14% en vol., pero con la condición de que el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente con respecto al contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 al menos en 3% en vol. a 13% en vol. Además, a este respecto, se prefiere conforme a la invención que la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 se ajuste en el intervalo de 375°C a 475°C y que la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se ajuste en el intervalo de 450°C a 750°C, pero con la condición de que la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente con respecto a la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 en 50°C a 250°C.

Como ya se ha explicado precedentemente, la realización conforme a la invención del procedimiento, en particular el aumento controlado del contenido en oxígeno G(B2) y/o de la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2, conduce a fibras de carbono recicladas que ya no presentan, al menos en esencia, residuos de la pirólisis y que, en virtud de una oxidación parcial de la superficie, presentan una superficie más hidrófila y rugosa en comparación con fibras primarias de carbono o fibras de carbono recicladas convencionalmente. Esto conduce a una mejor humectabilidad y capacidad de incorporación en materiales sintéticos de las fibras de carbono recicladas que resultan de la realización conforme a la invención del procedimiento en comparación con fibras primarias de carbono o fibras de carbono recicladas convencionalmente. Al mismo tiempo, la oxidación de la superficie se controla, sin embargo, de manera preestablecida conforme a la invención, de modo que las propiedades mecánicas, en particular la estabilidad mecánica de las fibras de carbono recicladas permanece esencialmente invariable en comparación con las de las fibras primarias de carbono.

En general, el tiempo de permanencia del objeto a reciclar puede variar dentro de amplios intervalos:

En particular, el tiempo de permanencia VD(B1) del objeto a reciclar en la primera zona de pirólisis B1 se encuentra en el intervalo de 0,1 a 60 minutos, en particular en el intervalo de 0,5 a 30 minutos, preferiblemente en el intervalo de 0,75 a 15 minutos, de manera particularmente preferida en el intervalo de 1 a 10 minutos, de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 1 a 8 minutos. El tiempo de permanencia en la primera zona de pirólisis B1 es en particular suficiente para garantizar, al menos en esencia, una separación completa de la matriz de material sintético del material sintético, pero el tiempo de permanencia en la primera zona de pirólisis B1 no debería rebasar un tiempo determinado con el fin de evitar una oxidación de las fibras de carbono, así como tiempos de proceso excesivamente largos y, por consiguiente, duraciones del proceso no rentables. El tiempo de permanencia VD(B1) puede ajustarse, por ejemplo, mediante la velocidad de transporte de los objetos a reciclar dentro de la primera zona de pirólisis B1 y/o por la longitud o bien expansión en el espacio de la primera zona de pirólisis.

Además, conforme a la invención puede estar previsto, en particular, que el tiempo de permanencia VD(B2) del objeto a reciclar en la segunda zona de pirólisis B2 se encuentre en el intervalo de 0,01 a 30 minutos, en particular en el intervalo de 0,1 a 12 minutos, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 7,5 minutos, de manera particularmente preferida en el intervalo de 1 a 6 minutos, de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 2 a 5 minutos. Conforme a la invención, es ventajoso que el tiempo de permanencia en la segunda zona de pirólisis B2 se controle de modo que, por una parte, se evite una oxidación excesiva de la superficie de las fibras de carbono recicladas a temperaturas elevadas, pero, por otra parte, se separen al menos esencialmente los residuos de la pirólisis. Dado que los tiempos de permanencia dependen, en particular, de la temperatura y/o del contenido en oxígeno, en el caso de temperaturas bajas y/o contenidos en oxígeno bajos debería utilizarse un tiempo de permanencia elevado, mientras que temperaturas elevadas y/o contenidos elevados en oxígeno resultan en un tiempo de permanencia más bajo. Además, el tiempo de permanencia en las zonas de pirólisis B1 y B2 respectivas depende, en particular, también de las dimensiones o bien extensiones de magnitud, así como de la composición del objeto a reciclar. En particular, objetos voluminosos u objetos empapados en resina conducen a un tiempo de permanencia elevado en la primera y/o segunda zona de pirólisis B1 y B2 con el fin de garantizar, por una parte, una separación completa de la matriz de material sintético del material sintético, así como, por otra, una separación completa de los residuos de la pirólisis sobre la superficie de las fibras de carbono recicladas. El tiempo de permanencia VD(B2) puede ajustarse, por ejemplo, mediante la velocidad de transporte de los objetos a reciclar dentro de la segunda zona de pirólisis B2 y/o por la longitud o bien extensión en el espacio de la segunda zona de pirólisis B2.

A este respecto, puede estar previsto, conforme a la invención, que la relación Q del tiempo de permanencia VD(B1) del objeto a reciclar en la primera zona de pirólisis B1 al tiempo de permanencia VD(B2) del objeto a reciclar en la segunda zona de pirólisis B2 ascienda al menos a 1,05, en particular al menos a 1,1, preferiblemente al menos a 1,2, preferiblemente al menos a 1,3, de manera particularmente preferida al menos a 1,5 y/o a lo sumo a 4, en particular a lo sumo a 3,5, preferiblemente a lo sumo a 3, preferiblemente a lo sumo a 2,75, de manera particularmente preferida, a lo sumo a 2,5. Tiempos de permanencia mayores en la primera zona de pirólisis B1 en comparación con la segunda zona de pirólisis B2 pueden alcanzarse particularmente debido a que la zona de pirólisis B1 presenta una longitud o bien extensión en el espacio mayor que la zona de pirólisis B2 y/o a que la velocidad de transporte de los objetos a reciclar en la primera zona de pirólisis B1 es mayor que en la segunda zona de pirólisis B2.

De una manera preferida conforme a la invención, la relación Q del tiempo de permanencia VD(B1) del objeto a reciclar en la primera zona de pirólisis B1 al tiempo de permanencia VD(B2) del objeto a reciclar en la segunda zona de pirólisis B2 puede satisfacer la siguiente ecuación:

$$1,05 \leq Q \leq 4, \text{ en particular } 1,1 \leq Q \leq 3,5, \text{ preferiblemente } 1,2 \leq Q \leq 3, \text{ preferiblemente } 1,3 \leq Q \leq 2,75, \text{ de manera particularmente preferida } 1,5 \leq Q \leq 2,5$$

Además de ello, puede estar previsto, conforme a la invención, que el tiempo de permanencia del objeto a reciclar en la zona de calentamiento A se encuentre en el intervalo de 0,05 a 20 minutos, en particular en el intervalo de 0,1 a 15 minutos, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 10 minutos, de manera particularmente preferida en el intervalo de 1 a 5 minutos, de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 1,5 a 4 minutos. A este respecto, puede estar previsto, conforme a la invención, que la temperatura en la zona de calentamiento A se

encuentre en el intervalo de 50°C a 350°C, en particular de 100°C a 325°C, preferiblemente de 150°C a 300°C, de manera particularmente preferida de 205°C a 295°C. El uso de una zona de calentamiento A es ventajoso, dado que el material a reciclar ya es precalentado a una determinada temperatura y, por consiguiente, en la primera zona de pirólisis B1 se alcanza muy rápidamente una temperatura uniforme del objeto a reciclar. Esto garantiza una separación uniforme de la matriz de material sintético del material sintético, en el caso de tiempos de permanencia breves y, por consiguiente, también una calidad constante de las fibras de carbono recicladas, dado que se evita una separación irregular de la matriz de material sintético como consecuencia de fuertes gradientes de temperatura. Además, mediante el uso de una zona de calentamiento A se pueden reducir de manera significativa los tiempos del proceso del procedimiento conforme a la invención, dado que mediante el calentamiento del objeto a reciclar hasta una temperatura determinada se posibilitan tiempos de permanencia más breves en la primera zona de pirólisis B1.

Además, conforme a la invención, el tiempo de permanencia de las fibras de carbono recicladas en la zona de enfriamiento C puede encontrarse en el intervalo de 0,1 a 30 minutos, en particular en el intervalo de 0,5 a 25 minutos, preferiblemente en el intervalo de 1 a 20 minutos, de manera particularmente preferida en el intervalo de 5 a 18 minutos, de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 7,5 a 15 minutos. En particular, a este respecto, la temperatura en la zona de enfriamiento C puede encontrarse en el intervalo de 10°C a 350°C, en particular de 20°C a 250°C, preferiblemente de 25°C a 200°C, de manera particularmente preferida de 30°C a 150°C. La zona de enfriamiento C sirve para el enfriamiento de las fibras de carbono recicladas, de modo que se garantiza un rápido tratamiento ulterior, en particular un desmenuzamiento, empaquetamiento y/o almacenamiento. La zona de enfriamiento C puede ser enfriada, por ejemplo, con agua; alternativamente, para el enfriamiento puede utilizarse también aire que es insuflado, por ejemplo, en la zona de enfriamiento C.

En lo que se refiere, además, al procedimiento conforme a la invención, éste puede llevarse a cabo básicamente de forma continua o discontinua, preferiblemente de forma continua. La realización continua del procedimiento con la invención permite un proceso ahorrador de energía y, por consiguiente, económico, dado que es más rentable el mantenimiento de una temperatura continua. Además, mediante una realización continua del procedimiento pueden evitarse oscilaciones de calor en las zonas de pirólisis B1 y B2 que pudieran tener una influencia negativa sobre la calidad de las fibras de carbono recicladas, así como sobre el tiempo de vida del dispositivo de pirólisis P. Además, la realización continua del procedimiento permite un tratamiento directo de los objetos a reciclar sin un complejo almacenamiento del material a reciclar. De acuerdo con una forma de realización preferida conforme a la invención, el dispositivo de pirólisis P está configurado como horno. A este respecto, puede estar previsto, de acuerdo con la invención, que el horno esté configurado como horno de cinta o continuo, horno vertical, horno de transportador de cadenas, horno de campana, horno de viga galopante, horno de cámaras, horno para soldadura fuerte, horno de retorta, horno de cuba, horno rotativo tubular u horno de empuje, preferiblemente como horno de cinta u horno continuo u horno rotativo tubular.

Para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención se adecuan, en particular, los dispositivos de pirólisis o bien hornos descritos en los documentos de patente WO 03/089212 A1, US 2006/246391 A1, DE 2810043 A1, US 402 027 A, AT E 512 775 T1 o bien US 2010/189629 A1, EP 2 282 879 A1, WO 2010/075952 A1, EP 1 243 663 B1, EP 2 255 940 A1, WO 2010/053381 A1 y DE 10 2005 001 569 B4.

Además, conforme a la presente invención puede estar previsto que el dispositivo de pirólisis P, que está dispuesto en particular entre la primera zona de pirólisis B1 y la segunda zona de pirólisis B2, presente al menos otra zona de pirólisis, en particular al menos otras dos zonas de pirólisis, preferiblemente al menos otras tres zonas de pirólisis. A este respecto, puede estar previsto también, conforme a la invención, que el dispositivo de pirólisis P dispuesto, en particular, entre la primera zona de pirólisis B1 y la segunda zona de pirólisis B2, presente 1 a 10 zonas de pirólisis adicionales, en particular 2 a 8 zonas de pirólisis adicionales, preferiblemente 3 a 7 zonas de pirólisis adicionales, de preferencia 4 a 6 zonas de pirólisis adicionales.

En relación con la invención, se prefiere que una o varias zonas del dispositivo de pirólisis P, preferiblemente todas las zonas del dispositivo de pirólisis no estén separadas físicamente y/o se comuniquen, o bien una o varias zonas del dispositivo de pirólisis P, en particular la primera zona de pirólisis B1 y la segunda zona de pirólisis B2, estén separadas físicamente, en particular mediante una o varias compuertas.

Además, en el marco de la presente invención, puede estar previsto que el objeto a tratar y/o a reciclar sea sometido, antes de la zona de calentamiento A, a un tratamiento previo, en particular a un desmenuzamiento. Puede ser ventajoso que el objeto a reciclar sea sometido antes de la zona de calentamiento A a un desmenuzamiento con el fin de adaptar el tamaño máximo del objeto a reciclar a las dimensiones de la abertura del dispositivo de pirólisis P. En particular, por consiguiente, el tamaño del objeto empleado a reciclar depende de las dimensiones del dispositivo de pirólisis P. Sin embargo, también puede estar previsto que el objeto a reciclar sea desmenuzado a un tamaño menor que el que se requeriría para el dispositivo de pirólisis P utilizado.

A este respecto, puede estar previsto, además, que las fibras recicladas que resultan del procedimiento y/o después de la zona de enfriamiento C sean sometidas a un tratamiento posterior, en particular a un desmenuzamiento, preferiblemente mediante corte, corte en trozos, molienda y/o picado y/o, en particular, a una puesta en contacto con al menos un agente de tratamiento, preferiblemente elegido de agentes encolantes, agentes dispersantes, antiespumantes y aglutinantes, así como sus mezclas o combinaciones. El tratamiento posterior, en particular

desmenuzamiento de las fibras de carbono recicladas puede tener lugar en dispositivos de corte habituales para ello y en sí conocidos por el experto en la materia, pudiendo llevarse a cabo el desmenuzamiento básicamente mediante procedimientos en húmedo o en seco. Mediante un desmenuzamiento múltiple, en particular mediante un corte en trozos múltiple, las longitudes de las fibras de carbono recicladas pueden ajustarse a la longitud de fibra deseada. A este respecto, puede estar previsto también que para la producción de fibras de carbono recicladas molidas se utilicen fibras de carbono previamente cortadas en trozos; las fibras de carbono molidas pueden obtenerse mediante molienda de las fibras de carbono cortadas en trozos, en particular utilizando molinos tales como molinos de martillos, molinos cortantes, molinos de cesta tamiz o similares. Además, las fibras de carbono recicladas, en particular la superficie de las fibras de carbono recicladas pueden mezclarse con un agente de tratamiento con el fin de adaptar las propiedades de las fibras de carbono recicladas a las propiedades de la matriz y, por consiguiente, mejorar su capacidad de incorporación en materiales sintéticos, materiales de construcción o sistemas cementosos.

De acuerdo con el procedimiento conforme a la invención se pueden obtener fibras de carbono recicladas.

La realización conforme a la invención del procedimiento se plasma directamente en las fibras de carbono recicladas obtenibles mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. En virtud de la realización conforme a la invención del procedimiento, en particular de la oxidación parcial de la superficie de las fibras de carbono recicladas producidas por pirólisis, éstas presentan una superficie más rugosa, en particular también ranuras, estrías, surcos, depresiones o similares. Además, la superficie de las fibras de carbono recicladas conforme a la invención es más hidrófila en virtud de la oxidación parcial que la superficie de fibras primarias de carbono o de fibras de carbono recicladas convencionalmente. La superficie más rugosa e hidrófila de las fibras de carbono recicladas conduce, sorprendentemente, a una humectabilidad mejorada y, con ello, también a una capacidad de incorporación mejorada en materiales sintéticos en comparación con fibras primarias de carbono o fibras de carbono recicladas convencionalmente.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, las fibras de carbono recicladas presentan una humectabilidad frente al agua, determinada como ángulo de contacto medido por tensiometría conforme al método de Wilhelmy mediante la medición de las fibras individuales a $(23 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ de a lo sumo 75° , en particular a lo sumo 73° , preferiblemente a lo sumo 70° , de manera particularmente preferida a lo sumo 68° , todavía más preferiblemente a lo sumo 65° , de manera muy particularmente preferida, a lo sumo 60° .

A este respecto, puede estar previsto, en particular, que las fibras de carbono recicladas presenten una humectabilidad frente al agua, determinada como ángulo de contacto medido por tensiometría conforme al método de Wilhelmy mediante la medición de las fibras individuales a $(23 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ en el intervalo de 30° a 75° , en particular de 35° a 73° , preferiblemente de 38° a 70° , de manera particularmente preferida de 40° a 68° , todavía más preferiblemente de 45° y 65° , de manera muy particularmente preferida, de 50° a 60° .

La determinación de la humectabilidad de las fibras de carbono recicladas tiene lugar mediante un tensiómetro conforme al método de Wilhelmy como medición de las fibras individuales a $(23 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ con respecto al agua. En relación con el método de Wilhelmy puede remitirse, en particular a K., Onishi S., Akijama H., Takiguchi H., Tamada K., Journal of the Surface Science Society of Japan, 2000, 21, páginas 643 a 650, así como a Baskom W. D., The Wetting Behavior of Fibers, en: Schrader M., Loeb G. Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications; Plenum Press, Nueva York 1992, páginas 359 a 373. Además, para una descripción detallada de las mediciones del ángulo de contacto conforme al método de Wilhelmy también puede remitirse a los siguientes ejemplos de realización de la presente invención.

En relación con la invención, se prefiere que las fibras de carbono recicladas presenten una proporción de residuos de la pirólisis (residuos de la coquización) menor que 5% en peso, en particular menor que 4% en peso, preferiblemente menor que 3% en peso, más preferiblemente menor que 2% en peso, todavía más preferiblemente menor que 1% en peso, de manera particularmente preferida menor que 0,9% en peso, lo más preferiblemente menor que 0,5% en peso, referido a las fibras de carbono recicladas.

En particular, se prefiere conforme a la invención que las fibras de carbono recicladas presenten una proporción de residuos de la pirólisis (residuos de la coquización) en el intervalo de 0,001 a 5% en peso, en particular en el intervalo de 0,01 a 4% en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 3% en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 0,95% en peso, referido a las fibras de carbono recicladas, determinada, en particular, por gravimetría, preferiblemente por termogravimetría. Una elevada proporción de residuos de la pirólisis en la superficie de las fibras de carbono recicladas conduce, por una parte, a una capacidad de incorporación empeorada en materiales sintéticos, materiales de construcción o sistemas cementosos y, por otra parte, a una reducción significativa de las propiedades eléctricas de las fibras de carbono recicladas. Por este motivo, está previsto de acuerdo con la invención que las fibras de carbono recicladas de acuerdo con la invención presenten una proporción extremadamente pequeña de residuos de la pirólisis con el fin de obtener una extraordinaria capacidad de incorporación y extraordinarias propiedades eléctricas. Los residuos de la pirólisis pueden determinarse mediante análisis gravimétrico, en particular mediante análisis termogravimétrico (TGA), siendo preferido el análisis termogravimétrico (TGA). Para una descripción detallada del análisis gravimétrico y del análisis termogravimétrico (TGA) puede remitirse a los ejemplos de realización de acuerdo con la invención.

Además de ello, en el marco de la presente invención puede estar previsto que las fibras de carbono recicladas presenten en su superficie grupos funcionales con contenido en oxígeno, en particular grupos polares y/o hidrófilos, en particular elegidos de grupos fenol, carboxilo, carbonilo, aldehído, ceto, hidroxilo y/o oxo, en particular determinados mediante espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA), preferiblemente mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los grupos funcionales con contenido en oxígeno en la superficie de las fibras de carbono recicladas que resultan de la realización conforme a la invención del procedimiento conducen a una superficie más hidrófila de las fibras de carbono recicladas, las cuales, como consecuencia, presentan una mejor humectabilidad en comparación con fibras primarias de carbono más hidrófobas o fibras de carbono recicladas convencionalmente. Los grupos funcionales con contenido en oxígeno en la superficie de las fibras de carbono recicladas pueden determinarse, en particular, mediante espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA), preferiblemente mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Para informaciones más amplias en relación con la realización de mediciones ESCA y XPS puede remitirse a Levsen K., Physikalische Methoden der Chemie: ESCA, Chemie in unserer Zeit, 10, 1976, páginas 48 a 53, así como a los ejemplos de realización de acuerdo con la invención.

Además, puede estar previsto que las fibras de carbono recicladas presenten en su superficie ranuras, estrías, depresiones, surcos, raspaduras, picaduras o similares. El procedimiento de acuerdo con la invención da como resultado fibras de carbono recicladas que, a diferencia de las fibras primarias de carbono, no presentan una superficie lisa. Esto viene condicionado por la realización conforme a la invención del procedimiento, en particular mediante la oxidación de la superficie de las fibras de carbono recicladas durante la separación de los residuos de la pirólisis. La superficie más rugosa de las fibras de carbono recicladas es - junto a la presencia de los grupos hidrófilos - un motivo para la buena humectabilidad de las fibras de carbono recicladas que se obtienen mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

En general, la longitud de las fibras de carbono recicladas en estado no desmenuzadas puede variar dentro de amplios intervalos. En particular, las fibras de carbono recicladas presentan en estado no desmenuzadas una longitud de fibra en el intervalo de 0,01 a 5 m, en particular en el intervalo de 0,05 a 3 m, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 2 m, preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 1 m. Las dimensiones de las fibras de carbono recicladas obtenidas mediante el procedimiento conforme a la invención dependen, en particular, del tamaño del dispositivo de pirólisis P utilizado para el reciclaje y de eventuales etapas de desmenuzamiento llevadas a cabo antes del reciclaje del objeto a reciclar. En lo que se refiere a la determinación de la longitud de fibra y del diámetro de las fibras en general, ésta puede realizarse con ayuda de procedimientos en sí bien conocidos por el experto en la materia. En particular, la longitud de la fibra y el diámetro de la fibra pueden determinarse, en general, con procedimientos de determinación a base de la difracción de la luz, en particular, la difracción de rayos X y/o la difracción láser, pero también por microscopía óptica, microscopía electrónica o similares. Además de ello, la determinación de las longitudes de las fibras y los diámetros de las fibras puede tener lugar en intervalos de milímetros, también mediante análisis de tamizado conforme a la norma DIN 66165. En particular, los datos de tamaño indicados anteriormente se refieren a al menos una estructura base esencialmente en forma de fibra. Además, se remite a las siguientes realizaciones para la determinación del tamaño.

Además, puede estar previsto que las fibras de carbono recicladas presenten una resistencia a la tracción en el intervalo de 1.000 a 6.000 MPa, en particular en el intervalo de 1.500 a 5.000 MPa, preferiblemente en el intervalo de 2.000 a 4.000 MPa, de preferencia en el intervalo de 2.500 a 3.500 MPa. La determinación de la resistencia a la tracción puede tener lugar, en particular, según la norma EN ISO 527-1.

Además, en el marco de la presente invención, puede estar previsto que las fibras de carbono recicladas presenten un módulo de elasticidad en el intervalo de 20 a 1.000 GPa, en particular en el intervalo de 50 a 800 GPa, preferiblemente en el intervalo de 75 a 600 GPa, preferiblemente en el intervalo de 100 a 400 GPa, más preferiblemente, en el intervalo de 150 a 300 GPa. El módulo de elasticidad puede determinarse, en particular, según la norma DIN EN 61.

Además de ello, las fibras de carbono recicladas pueden presentar un diámetro medio de fibra en el intervalo de 0,1 a 100 μm , en particular en el intervalo de 1 a 50 μm , preferiblemente en el intervalo de 2 a 25 μm , preferiblemente en el intervalo de 3 a 15 μm , de manera particularmente preferida en el intervalo de 4 a 10 μm . La determinación del diámetro medio de las fibras puede determinarse, por ejemplo, mediante métodos de determinación de microscopía óptica y/o microscopía electrónica - tal como se ha indicado precedentemente -.

De acuerdo con una forma de realización preferida conforme a la invención, las fibras de carbono recicladas pueden contener en su superficie al menos un agente de tratamiento, en particular elegido del grupo de (i) materiales sintéticos duroplásticos, en particular resinas epoxídicas; (ii) materiales sintéticos termoplásticos, en particular resinas de poliolefina; (iii) agentes dispersantes, en particular etoxilatos de amina grasas y dialquilenglicoles; (iv) antiespumantes, en particular polidialquilsiloxanos, así como sus mezclas y combinaciones. Para la incorporación de las fibras de carbono recicladas, que se pueden obtener según el procedimiento de acuerdo con la invención, las fibras de carbono recicladas pueden modificarse, en particular, en su superficie con al menos un agente de tratamiento, con el fin de mejorar las propiedades superficiales y, por consiguiente, la capacidad de incorporación de las fibras de carbono recicladas en materiales sintéticos, materiales de construcción, así como sistemas cementosos, o bien adaptar las propiedades de la superficie de las fibras de carbono recicladas de acuerdo con la

invención a la matriz correspondiente. El ajuste de las propiedades de la superficie a la matriz correspondiente conduce a una incorporación homogénea de las fibras de carbono recicladas y, por consiguiente, a una mejora efectiva o bien refuerzo de la matriz respectiva.

5 Además, en el marco de la presente invención puede estar previsto que las fibras de carbono recicladas estén presentes en forma desmenuzada, en particular en forma cortada en trozos y/o doblemente cortada en trozos y/o molida. Como ya se ha expuesto antes, el corte en trozos de las fibras de carbono recicladas puede tener lugar en un dispositivo de corte habitual para ello, en sí conocido por el experto en la materia, pudiendo llevarse a cabo el desmenuzamiento básicamente mediante procedimientos en húmedo o en seco. Las longitudes de fibra de las fibras de material sintético recicladas pueden ajustarse de manera correspondiente mediante múltiple desmenuzamiento o múltiple corte en trozos. Además, puede estar previsto que las fibras de material sintético recicladas molidas se obtengan a partir de fibras de carbono recicladas, previamente cortadas en trozos, por ejemplo utilizando molinos tales como molinos de martillos, molinos cortantes o molinos de cesta tamiz, o similares.

15 A este respecto, puede estar previsto, además, que las fibras de carbono recicladas desmenuzadas presenten una longitud de fibra media en el intervalo de 0,01 a 200 mm, en particular en el intervalo de 0,1 a 150 mm, preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 100 mm, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 90 mm, de manera particularmente preferida en el intervalo de 1 a 80 mm, de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 2 a 70 mm. La determinación de la longitud de la fibra es posible, en particular, según los métodos de medición precedentemente explicados. Además, la longitud de fibra antes mencionada se refiere a fibras de carbono recicladas desmenuzadas una vez que presentan una longitud de fibra mayor que fibras de carbono recicladas desmenuzadas múltiples veces. Sin embargo, esto es evidente para el experto en la materia.

25 Además, puede estar previsto que las fibras de carbono recicladas desmenuzadas presenten una longitud de fibra media en el intervalo de 0,1 a 70 mm, en particular en el intervalo de 0,5 a 60 mm, preferiblemente en el intervalo de 1 a 50 mm, preferiblemente en el intervalo de 2 a 40 mm, de manera particularmente preferida en el intervalo de 3 a 30 mm, de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 5 a 20 mm. La longitud media de las fibras de carbono recicladas puede determinarse tal como se ha explicado precedentemente. A este respecto, la longitud de fibra precedentemente indicada se refiere a fibras de carbono recicladas doblemente desmenuzadas que presentan una longitud de fibra menor que fibras de carbono recicladas desmenuzadas una vez.

30 Además, puede estar previsto que las fibras de carbono recicladas desmenuzadas presenten una longitud media de fibra en el intervalo de 0,1 a 1.000 μm , en particular en el intervalo de 1 a 900 μm , preferiblemente en el intervalo de 5 a 700 μm , preferiblemente en el intervalo de 10 a 500 μm , de manera particularmente preferida de 25 a 400 μm , de manera muy particularmente preferida, en el intervalo de 50 a 350 μm , todavía más preferiblemente en el intervalo de 75 a 250 μm . La determinación de la longitud media de fibra de las fibras de carbono recicladas precedentemente mencionadas es posible con los métodos de determinación arriba recogidos. A este respecto, la longitud media de fibra precedentemente indicada de las fibras de carbono recicladas se refiere a fibras de carbono recicladas molidas.

35 En lo que se refiere, además, a las fibras de carbono recicladas desmenuzadas, las fibras de carbono recicladas desmenuzadas pueden presentar una densidad de fibras en el intervalo de 200 a 5.000 kg/m^3 , en particular en el intervalo de 300 a 4.500 kg/m^3 , preferiblemente en el intervalo de 500 a 4.000 kg/m^3 , preferiblemente en el intervalo de 700 a 3.500 kg/m^3 , de manera particularmente preferida en el intervalo de 1.000 a 3.000 kg/m^3 , de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 1.200 a 2.500 kg/m^3 , todavía más preferiblemente en el intervalo de 1.500 a 2.200 kg/m^3 . La determinación de la densidad de las fibras de carbono recicladas es posible, en particular, mediante la norma DIN 29971.

45 Las fibras de carbono recicladas, obtenibles según el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden encontrar uso como aditivo, en particular como aditivo para materiales sintéticos, materiales de construcción o sistemas cementosos, o para la producción de materiales sintéticos con contenido en fibras de carbono o para la incorporación en materiales sintéticos, en particular para la mezcla, o para la fabricación de cuerpos moldeados con contenido en fibras de carbono (p. ej., piezas componentes), moldes y materiales planos (p. ej., materiales de velo).

50 En el marco de la presente invención pueden emplearse preferiblemente materiales sintéticos termoplásticos, mezclas de materiales sintéticos termoplásticos, así como materiales sintéticos duroplásticos. En particular, el material sintético puede elegirse del grupo de resinas de policarbonato, resinas de poliamida, resinas de poliéster saturadas, resinas de poliuretano, resinas de poliacetato, resinas de polisulfona, resinas de polietersulfona (PES), resinas de poli(sulfuro de fenileno) (PPS), resinas de poliestireno (PS), resinas de poliolefina, resinas de poli(cloruro de vinilo), resinas de polieteretercetona (PEEK), resinas de polieterimida (PEI), resinas de poli(óxido de arileno), resinas de poliamidimida, resinas de poliacrilato, resinas de poliimida, así como sus mezclas y combinaciones.

55 A este respecto, puede estar previsto, en particular, que las fibras de carbono recicladas estén previstas para la mezcla, en particular para la incorporación en materiales sintéticos. En particular, mediante la incorporación de las fibras de carbono recicladas puede alcanzarse una purificación de los materiales sintéticos y/o, en particular, una mejora de las propiedades mecánicas.

Mediante el uso precedentemente descrito de las fibras de carbono recicladas según el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden obtener, por ejemplo, materiales sintéticos, materiales de construcción o sistemas cementosos que comprenden fibras de carbono recicladas tal como han sido descritas con detalle anteriormente, o bien que se producen utilizando fibras de carbono recicladas obtenidas según el procedimiento de acuerdo con la invención tal como se ha descrito precedentemente con detalle.

Mediante el uso precedentemente descrito de las fibras de carbono recicladas según el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden obtener, por ejemplo, cuerpos moldeados (p. ej. piezas componentes), moldes y materiales planos (p. ej., materiales de velo), en particular en forma de materiales compuestos o mezclas, que comprenden fibras de carbono recicladas tal como se han descrito precedentemente con detalle o bien que se producen utilizando fibras de carbono recicladas obtenibles según el procedimiento de acuerdo con la invención tal como se han descrito con detalle precedentemente.

Otras ventajas, propiedades, aspectos y características de la presente invención resultan de la siguiente descripción de ejemplos de realización preferidos representados en los dibujos. Las características arriba descritas y/o dadas a conocer en las reivindicaciones y/o en la siguiente descripción de figuras pueden combinarse también entre sí en caso necesario, aún cuando esto no se describa expresamente en particular.

Muestran:

La Fig. 1, esquemáticamente, un desarrollo del procedimiento de acuerdo con la invención para la recuperación (reciclaje) de fibras de carbono a partir de materiales sintéticos, con contenido en fibras de carbono de acuerdo con una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención;

la Fig. 2A, esquemáticamente, una representación de una fibra primaria de carbono 1 con una superficie lisa;

la Fig. 2B, esquemáticamente, una representación de una fibra de carbono 1' reciclada, obtenida con un procedimiento no de acuerdo con la invención, que presenta residuos de la pirólisis de la coquización 3, así como ranuras 2; y

la Fig. 2C, esquemáticamente, una representación de una fibra de carbono 1'' reciclada, obtenida con el procedimiento de acuerdo con la invención, que presenta ranuras 2''.

La Fig. 1 muestra esquemáticamente - de acuerdo con una forma de realización preferida de la invención - un desarrollo del procedimiento de acuerdo con la invención para la recuperación (reciclaje) de fibras de carbono a partir de materiales sintéticos con contenido en fibras de carbono. La matriz de material sintético del material sintético con contenido en fibras de carbono CFK a tratar es calentada en un dispositivo de pirólisis P, primeramente en una zona de calentamiento A hasta una temperatura definida, y en la etapa siguiente es sometida, en una primera zona de pirólisis B1, a una temperatura definida y a un contenido en oxígeno definido, a una pirólisis selectiva. En una segunda zona de pirólisis B2 que sigue a la primera zona de pirólisis B1 tienen lugar la subsiguiente pirólisis de la matriz de material sintético todavía remanente del material sintético con contenido en fibras de carbono CFK hasta la separación, al menos esencialmente completa, de la matriz de material sintético, así como la separación completa de los residuos de la pirólisis sobre la superficie de las fibras de carbono recicladas a una temperatura definida y a un contenido en oxígeno definido. A continuación, en una zona de enfriamiento C tiene lugar un enfriamiento, de modo que finalmente resultan las fibras de carbono recicladas obtenidas de esta manera.

La Fig. 2A muestra esquemáticamente una fibra primaria de carbono 1, que presenta una estructura de la superficie lisa.

La Fig. 2B muestra esquemáticamente una fibra de carbono 1' reciclada que se obtiene mediante un procedimiento no de acuerdo con la invención. La superficie de la fibra de carbono 1' reciclada presenta ranuras 2 que se forman mediante la oxidación de la superficie de las fibras de carbono durante el reciclaje. Además, se encuentra una cantidad significativa de residuos de la pirólisis o bien de la coquización 3 sobre la superficie de las fibras de carbono 1' recicladas. En virtud de la cantidad significativa de residuos de la pirólisis o bien de coquización 3, la capacidad de incorporación de las fibras de carbono 1' recicladas que se obtiene mediante un procedimiento no de acuerdo con la invención en materiales sintéticos no es o bien no es significativamente mejor que la capacidad de incorporación de la fibra primaria de carbono 1.

La Fig. 2C muestra esquemáticamente una fibra de carbono 1'' reciclada que se obtiene mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. La superficie de las fibras de carbono recicladas presenta, como consecuencia de la oxidación de las fibras de carbono recicladas durante el reciclaje ranuras 2'. Sin embargo, en virtud de la realización conforme a la invención del procedimiento no se encuentran residuos de la pirólisis o bien coquización sobre la superficie de las fibras de carbono 1'' recicladas conformes a la invención. Por consiguiente, la fibra de carbono 1'' reciclada conforme a la invención presenta, tanto con respecto a la fibra primaria de carbono 1 como respecto a la fibra de carbono 1' reciclada no de acuerdo con la invención, una capacidad de incorporación en materiales sintéticos significativamente mejorada.

Las representaciones esquemáticas conformes a las Figs. 2A, 2B y 2C corresponden a análisis microscópicos de la solicitante en los productos correspondientes.

Tal como se ha explicado anteriormente, la presente invención está ligada a una pluralidad de ventajas y particularidades de las cuales se han de destacar en lo que sigue - de una manera no limitante - algunos aspectos:

5 Una ventaja de la presente invención se ha de considerar, en particular, en que mediante la regulación del contenido en oxígeno y/o de la temperatura durante la pirólisis, la matriz de material sintético es separada sin dejar residuos y, además, las fibras de carbono recicladas que resultan del procedimiento de acuerdo con la invención no presentan residuos de la pirólisis o bien coquización que reduzcan la calidad de las fibras de carbono recicladas y que pueden dificultar una incorporación renovada en materiales sintéticos.

10 Además, mediante la realización conforme a la invención del procedimiento tiene lugar una oxidación parcial de la superficie de las fibras de carbono recicladas, es decir, está presente una superficie más rugosa, así como una mayor proporción de grupos con contenido en oxígeno tales como grupos hidroxilo, aldehído, carboxilo, etc., en la superficie de las fibras de carbono recicladas obtenidas conforme a la invención. La superficie al menos parcialmente oxidada de las fibras de carbono recicladas de acuerdo con la invención conduce, como consecuencia de la interacción entre los grupos con contenido en oxígeno en la superficie de las fibras de carbono recicladas y de la matriz de material sintético, así como como consecuencia del aumento de la superficie de las fibras de carbono recicladas mediante la rugosidad a una incorporación mejorada en materiales sintéticos en comparación con fibras primarias de carbono y en comparación con fibras de carbono recicladas convencionalmente.

15 Además de ello, mediante la realización conforme a la invención del procedimiento, en particular mediante la regulación de la temperatura y del contenido en oxígeno, se evita durante toda la pirólisis una oxidación excesiva de las fibras de carbono recicladas, de manera que las fibras de carbono recicladas conformes a la invención presentan una estabilidad mecánica equiparable a las fibras primarias de carbono.

20 Además, en virtud de la fuerte reacción exotérmica del oxígeno con los productos de descomposición gaseosos de la matriz de material sintético, para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención se requiere esencialmente menos energía calórica, de modo que el procedimiento de acuerdo con la invención es extremadamente económico. Además, en virtud de la fuerte reacción exotérmica se pueden alcanzar también muy rápidamente las temperaturas respectivas necesarias para la pirólisis, de modo que resultan breves tiempos de permanencia de los objetos a reciclar conforme al procedimiento de acuerdo con la invención. Como consecuencia de ello, con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden reciclarse en un corto tiempo grandes cantidades de materiales sintéticos con contenido en fibras de carbono recicladas.

25 Antes de la realización del procedimiento de acuerdo con la invención tampoco se requiere un tratamiento previo mecánico y/o químico de los materiales sintéticos con contenido en fibras de carbono a reciclar, de modo que pueden obtenerse también fibras de carbono recicladas con una gran longitud de las fibras a partir de las cuales después de la adición de una resina, pueden producirse, por ejemplo, los denominados materiales pre-impregnados. Sin embargo, las fibras de carbono recicladas con una gran longitud de fibra pueden desmenuzarse también a longitudes de fibra definidas tal como se emplean, por ejemplo, en la mezcladura.

30 También, bandas laminares a base de materiales sintéticos con contenido en fibras de carbono y otros materiales de refuerzo tales como fibras de vidrio pueden reciclarse sin una separación compleja en el procedimiento de acuerdo con la invención, dado que el procedimiento de acuerdo con la invención resulta en capas de bandas individuales a base de fibras de carbono recicladas de las que es fácilmente posible la separación de otros materiales de refuerzo.

Además, el procedimiento de acuerdo con la invención posibilita un funcionamiento continuo y una realización también a escala industrial.

Otras configuraciones, modificaciones y variaciones de la presente invención se pueden reconocer y realizar sin más por el experto en la materia al ver la descripción, sin que con ello abandone el marco de la presente invención.

45 La presente invención se explica con ayuda de los siguientes ejemplos de realización que no deben, sin embargo, limitar la presente invención.

Ejemplos de realización:

Las ventajas particulares de la invención se describen en lo que sigue en el ejemplo de la recuperación (reciclaje) de fibras de carbono a partir de materiales con contenido en fibras de carbono.

50 A) Procedimiento para el reciclaje de materiales sintéticos con contenido en fibras de carbono

Como materiales sintéticos con contenido en fibras de carbono se emplean residuos de materiales sintéticos reforzados con fibras de carbono (residuos CFK) tal como resultan, por ejemplo, en la construcción de aeronaves (p. ej., superficies portantes de aeronaves) o en el caso de palas de aerogeneradores (p. ej. aspas anemométricas). En el caso de que los residuos de CFK presenten dimensiones mayores que la abertura del dispositivo de pirólisis,

entonces, antes del reciclaje, tiene lugar un desmenuzamiento de los residuos de CFK con dispositivos de corte en sí conocidos por el experto en la materia.

El procedimiento para el reciclaje de fibras de carbono a partir de los residuos con contenido en fibras de carbono precedentemente descritos tiene lugar en un dispositivo de pirólisis de acuerdo con la Fig. 1, que presenta una zona de calentamiento A, una primera zona de pirólisis B1, una segunda zona de pirólisis B2, así como una zona de enfriamiento C. Los gases de escape o bien productos de descomposición gaseosos de la matriz de material sintético del material sintético que resultan durante la pirólisis se descomponen o bien calcinan en un dispositivo de tratamiento de gases de escape que está conectado a la primera y segunda zona de pirólisis B1 y B2. Además, el dispositivo de pirólisis presenta sensores sensibles al oxígeno en la primera zona de pirólisis B1 y la segunda zona de pirólisis B2. Además, en la zona de calentamiento A, en la primera zona de pirólisis B1, en la segunda zona de pirólisis B2, así como en la zona de enfriamiento C, están previstos sensores de temperatura para determinar la temperatura en la zona respectiva. En la zona de calentamiento A, en la primera zona de pirólisis B1, así como en la segunda zona de pirólisis B2 se encuentran, además, varios elementos calefactores para la provisión de la temperatura respectiva, pudiendo ser controlados los elementos calefactores en función de las temperaturas determinadas por los sensores de temperatura en la zona respectiva. La refrigeración de las fibras de carbono recicladas en la zona de enfriamiento C tiene lugar mediante una refrigeración por agua. A este respecto, pueden emplearse procedimientos en sí conocidos por el experto en la materia tales como procedimientos de refrigeración de la envolvente. Además, la primera zona de pirólisis B1, así como segunda zona de pirólisis B2, presentan dispositivos de ventilación que, en función del contenido en oxígeno determinado, se pueden abrir o cerrar. Los dispositivos de ventilación están unidos con el dispositivo de tratamiento de gases de escape, de modo que los productos de descomposición gaseosos retirados por los dispositivos de ventilación se pueden descomponer o bien calcinar en el dispositivo de tratamiento de gases de escape. La temperatura en la zona de calentamiento A se ajusta en cada caso a 205 hasta 295°C, la temperatura en la zona de enfriamiento C asciende en cada caso a 80 hasta 150°C.

El reciclaje de materiales sintéticos con contenido en fibras de carbono en forma de los denominados materiales pre-impregnados se lleva a cabo en el dispositivo de pirólisis precedentemente descrito, variándose en cada caso las temperaturas T(B1) y T(B2) en la primera y la segunda zona de pirólisis B1 y B2, el contenido en oxígeno G(B1) y G(B2) en la primera y segunda zona de pirólisis B1 y B2, así como los tiempos de permanencia VD(B1) y VD(B2) en la primera y segunda zona de pirólisis B1 y B2.

Las condiciones exactas del procedimiento de los reciclajes llevados a cabo se encuentran en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1: Condiciones de procedimiento para el reciclaje de materiales sintéticos con contenido en fibras de carbono

Nº	T(B1)	T(B2)	G(B1)	G(b2)	VD(B1)	VD(B2)
1	430-445 °C	450-480 °C	2% en vol.	2% en vol.	28 min	22 min
2*	430-445 °C	515-650 °C	2% en vol.	10% en vol.	28 min	22 min
3	430-445 °C	755-765 °C	8% en vol.	8% en vol.	28 min	22 min
4	430-445 °C	590-610 °C	10% en vol.	10% en vol.	28 min	22 min
5	430-445 °C	590-610 °C	2% en vol.	2% en vol.	28 min	22 min
6	540-560 °C	540-560 °C	2% en vol.	2% en vol.	28 min	22 min
* conforme a la invención						

La estructura de la superficie, la proporción de los residuos de la pirolisis, así como los grupos con contenido en oxígeno sobre la superficie de las fibras de carbono recicladas obtenidas mediante el reciclaje a diferentes condiciones del procedimiento se determinan mediante los métodos de medición descritos en lo que sigue.

B) Métodos de medición y resultados

a) Exámenes por microscopía óptica de las fibras de carbono recicladas

La estructura de la superficie, así como la presencia de residuos de la pirolisis se examina mediante microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, también denominada *SEM*). Microscopios electrónicos de barrido adecuados son bien conocidos por el experto en la materia. A este respecto, se pueden utilizar, p. ej., microscopios electrónicos de barrido del tipo JEOL 6400 F o del tipo Hitachi S-3200. La resolución de los datos por microscopía electrónica de barrido se determina en este caso mediante la resolución del microscopio electrónico de barrido. Los resultados obtenidos mediante la microscopía electrónica de barrido para las distintas condiciones del procedimiento se representan en la siguiente Tabla 2.

45

Tabla 2: Resultados del examen microscópico de electrónico de barrido

Nº	Resultado del examen microscópico electrónico de barrido
1	superficie muy lisa, matriz de material sintético del material sintético no separada por completo en parte, multitud de residuos de la pirolisis en la superficie de la fibra
2	superficie rugosa en forma de ranuras y depresiones, ningún deterioro visible de la superficie de la fibra, ningún residuo de la pirolisis en la superficie de la fibra, matriz de material sintético totalmente separada
3	fuertes daños de las fibras de carbono, en parte fuertes depresiones o agujeros, superficie rugosa en forma de ranuras, ningún residuo de la pirolisis en la superficie de la fibra
4	fuertes daños de las fibras de carbono, en parte agujeros en la superficie, estructura rugosa en forma de ranuras, ningún residuo de la pirolisis en la superficie de la fibra
5	apenas ranuras o depresiones en la superficie, ningún daño de la fibra de carbono, pluralidad de residuos de la pirolisis en la superficie de la fibra
6	daño de las fibras de carbono, en parte por ranuras profundas y destrucción de la estructura, multitud de residuos de la pirolisis en la superficie de la fibra.
* conforme a la invención	

Sorprendentemente, se encontró que sólo en el caso de utilizar contenidos en oxígeno y temperaturas definidos en la primera y la segunda zona de pirolisis B1 y B2 se obtienen fibras de carbono recicladas que no presentan deterioros significativos de la superficie de la fibra pero que, como consecuencia de la oxidación en la segunda zona de pirolisis B2, poseen una superficie más rugosa en forma de ranuras. Además, en el caso de utilizar una temperatura elevada T(B2) en la segunda zona de pirolisis B2 así como un elevado contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirolisis B2, el residuo de la pirolisis se puede evitar esencialmente por completo, de modo que ni la capacidad de incorporación ni las propiedades mecánicas, en particular la rigidez y la extensión a la tracción, ni las propiedades eléctricas por parte del reciclaje se ven afectadas de manera significativa (véase la muestra N° 2). En particular, las fibras de carbono recicladas presentan, en el caso de una realización conforme a la invención del procedimiento (véase la muestra N° 2), una rigidez casi idéntica así como una extensión a la tracción menor únicamente en aproximadamente 5% a 10% que las fibras primarias de carbono. Si se eligen demasiado bajos el contenido en oxígeno G(B2) y la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirolisis B2 (véase la muestra N° 1), tiene lugar una separación no completa de la matriz de material sintético, y pueden observarse cantidades considerables de residuos de la pirolisis en la superficie de la fibra. Por el contrario, si en la segunda zona de pirolisis B2 se aumenta demasiado intensamente la temperatura T(B2) (véase la muestra N° 3), entonces tiene lugar una destrucción parcial de las fibras de carbono recicladas en virtud de la elevada temperatura en combinación con el elevado contenido en oxígeno, de manera que las propiedades mecánicas de las fibras de carbono recicladas empeoran significativamente. En el caso de contenidos en oxígeno invariables en la primera y en la segunda zona de pirolisis B1 y B2 (véanse las muestras N° 4 y 5), tiene lugar una destrucción de las fibras en virtud del contenido en oxígeno G(B1) demasiado elevado en la primera zona de pirolisis B1 (véase la muestra N° 4) o una separación no completa de los residuos de la pirolisis en virtud del contenido en oxígeno G(B2) demasiado bajo en la segunda zona de pirolisis B2 (véase la muestra N° 5). También, la temperatura constante en la primera y en la segunda zona de pirolisis B1 y B2 (véase la muestra N° 6) conduce a una cantidad significativa de residuos de la pirolisis y a un deterioro parcial de las fibras en virtud de las temperaturas T(B1) demasiado elevadas en la primera zona de pirolisis B1.

b) Medición del ángulo de contacto mediante el método de Wilhelmy

Las mediciones del ángulo de contacto en fibras de carbono recicladas que se obtienen mediante las distintas condiciones del procedimiento se determinan mediante un tensiómetro, p. ej., un tensiómetro K100SF de la razón social KRÜSS GmbH, Hamburg, Alemania. Las mediciones del ángulo de contacto se llevan a cabo como mediciones de fibras individuales frente al agua.

Para ello, primeramente las fibras de carbono recicladas respectivas se desmenuzan a una longitud de 0,8 a 1 cm. El desmenuzamiento de las respectivas fibras de carbono recicladas puede tener lugar, por ejemplo, mediante corte en trozos en un dispositivo de corte habitual para ello, en sí conocido por el experto en la materia, pudiendo llevarse a cabo el desmenuzamiento básicamente mediante procedimientos en húmedo o en seco.

Las fibras de carbono recicladas desmenuzadas se fijan con ayuda de un portamuestras en el transductor de fuerza (sistema de balanza) del tensiómetro, el líquido de ensayo - en el presente caso agua - se incorpora en un recipiente de medición (vidrio, diámetro 70 mm, volumen aprox. 70 ml) y se posiciona en una unidad de atemperado del tensiómetro debajo del transductor de fuerza.

Primeramente, tiene lugar la determinación de la longitud humedecida de las respectivas fibras individuales frente a n-heptano. Los parámetros requeridos para la medición del líquido de ensayo de n-heptano y del agua están reproducidos en la siguiente tabla.

Tabla 3: Parámetros de los líquidos de ensayo

Líquido de ensayo	σ [mN/m]	ρ [g/cm ³]
n-heptano	20,4	0,684
agua	72,80	0,998

- 5 La medición de los ángulos de contacto así como de la longitud humedecida se lleva a cabo a una temperatura de (23°C ± 0,5)°C, teniendo lugar la determinación del ángulo de contacto dinámico como ángulo progresivo. Por cada fibra de carbono reciclada se lleva a cabo en cada caso una determinación doble.

La velocidad de detección asciende a 6 mm/min, la velocidad de medición asciende a 1 mm/min, la sensibilidad asciende a 0,0004 mg, y la profundidad de inmersión de las fibras (posición) asciende a 5 mm.

- 10 Las variaciones de fuerza registradas en el transductor de fuerza en la fibra de carbono reciclada en contacto con agua y en función de la posición, la tensión superficial del agua y la longitud humedecida previamente determinada de las fibras de carbono recicladas se determina o bien calcula de forma automatizada el ángulo de contacto por medio de un software (p. ej., Labdesk, de la razón social KRÜSS GmbH, Hamburg, Alemania), teniendo lugar en el presente caso la determinación como ángulo de contacto en línea.
- 15 La longitud humedecida de las fibras de carbono recicladas, así como los ángulos de contacto están reproducidos en la siguiente Tabla 4.

Tabla 4: Longitud humedecida así como ángulo de contacto de las fibras de carbono recicladas

Nº	Longitud humedecida [mm]	Ángulo de contacto [°]
1	0,025 ± 0,000	84,40 ± 0,04
2*	0,025 ± 0,001	69,80 ± 0,30
5	0,023 ± 0,01	77,75 ± 0,92
* conforme a la invención		

- 20 No pudieron determinarse los ángulos de contacto para las muestras Nº 3, 4 así como 6, en virtud de la fuerte destrucción de las fibras de carbono recicladas. Además, se encontró, sorprendentemente, que en el caso de utilizar elevadas temperaturas T(B2) y elevados contenidos en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirolisis B2, tiene lugar una oxidación de la superficie, de modo que resulta una superficie hidrófila (muestra Nº 2). Esto se explica mediante el menor ángulo de contacto con respecto a la muestra Nº 1 que, en virtud de las menores temperaturas T(B2) en la segunda zona de pirolisis B2, no presenta una superficie hidrófila. También la muestra Nº 5 presenta un mayor ángulo de contacto que la muestra Nº 2 de acuerdo con la invención, dado que, en virtud del bajo contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirolisis B2, no ha tenido lugar una oxidación de las fibras de carbono recicladas y, por consiguiente, tampoco está presente una superficie hidrófila. En conjunto, se encontró, sorprendentemente, que mediante la realización conforme a la invención del procedimiento tiene lugar una oxidación de la superficie, pero sin dañar a ésta de forma significativa, de modo que se conservan las propiedades mecánicas de las fibras de carbono recicladas de acuerdo con la invención. Mediante la superficie más hidrófila tiene lugar una mejor capacidad de incorporación en materiales sintéticos, materiales de construcción o sistemas cementosos en comparación con fibras primarias de material sintético que presentan un ángulo de contacto por encima de 75° (es decir, son peor humectables).

c) Análisis gravimétrico y termogravimétrico (TGA)

- 35 La determinación gravimétrica del residuo de la pirolisis puede tener lugar mediante suspensión de una cantidad determinada con precisión de las fibras de carbono recicladas en cada caso en un disolvente tal como diclorometano, subsiguiente tratamiento de la suspensión en un baño de ultrasonidos, filtración a través de un tamiz grueso que sólo retiene las fibras de carbono y pesaje renovado de las fibras de carbono recicladas secadas. La proporción de los residuos de la pirolisis resulta de la diferencia entre el peso de las fibras de carbono recicladas antes y después del tratamiento con el disolvente tal como diclorometano.

- 40 En este caso, se determinó la proporción de los residuos de la pirolisis mediante análisis termogravimétrico (TGA). El análisis termogravimétrico (TGA) puede llevarse a cabo con aparatos de medición en sí conocidos por el experto en la materia. En el presente caso, las fibras de carbono recicladas obtenidas mediante las distintas condiciones del procedimiento del reciclaje se desmenuzan primero finamente, pudiendo llevarse a cabo el desmenuzamiento con métodos de desmenuzamiento en sí conocidos por el experto en la materia, en particular utilizando dispositivos de

5 corte o molinos tales como molinos de martillos, molinos cortantes, molinos de cesta tamiz. A continuación del desmenuzamiento de la muestra respectiva, 1 mg de las fibras de carbono recicladas desmenuzadas que se han obtenido bajo las distintas condiciones del procedimiento, se traslada al dispositivo de medición y el análisis termogravimétrico se lleva a cabo con los siguientes parámetros. La tasa de flujo de aire asciende a 20 cm³/s, la tasa de calentamiento de la temperatura asciende 10°C/min y la tasa de registro asciende a 1/s. Los residuos que se evaporan hasta aproximadamente 550°C, de los que se trata de los residuos de la pirolisis, se determinan mediante pesaje de la muestra antes y después del análisis termogravimétrico. La determinación puede tener lugar, por ejemplo, mediante una microbalanza.

10 Para la muestra N° 2 no pudieron comprobarse pérdidas de peso, de modo que la realización conforme a la invención del procedimiento no resulta en cantidades significativas de residuos de la pirolisis. En particular, las fibras de carbono recicladas producidas conforme al procedimiento de acuerdo con la invención, presentan residuos de la pirolisis menores que 0,1% en peso. Las muestras 1 y 3 a 6 no de acuerdo con la invención presentan en cada caso cantidades significativas de residuos de la pirolisis de en cada caso más de 5% en peso. En el caso de la muestra N° 4, no pudieron determinarse ciertamente cantidades significativas de residuos de pirolisis, pero mediante microscopía electrónica de barrido se determinó - condicionado por las condiciones del procedimiento - un fuerte deterioro de las fibras de carbono recicladas tal como se ha expuesto ya anteriormente.

d) Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

20 Finalmente, se determinaron el tipo y la cantidad de los grupos con contenido en oxígeno sobre la superficie de las fibras de carbono recicladas producidas mediante las distintas condiciones del procedimiento mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Las respectivas fibras de carbono recicladas se disponen a modo de haces sobre un distanciador a base de acero noble con un diámetro de 1 cm que está provisto de una cinta adhesiva por ambas caras. Los extremos del haz de fibras de carbono recicladas se fijan a continuación sobre el distanciador mediante el uso de otra cinta adhesiva. Sobre este distanciador se colocan las seis muestras a una distancia de aproximadamente 5 mm.

25 La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X puede llevarse a cabo con aparatos de medición adecuados para ello, por ejemplo un Kratos AXIS ULTRA, con una fuente de electrones de rayos X de Al-K α monocromática (1486,6 eV) a una corriente de emisión de 15 mA y un potencial del ánodo de 10 kV. Los espectros se recogen en el intervalo de 0 a 1100 eV, siendo la energía de paso de 80 eV y ajustándose la anchura de paso a 0,5 eV. Todos los espectros se recogen con un ángulo de radiación de 90°. En cada caso se miden tres posiciones en el centro de la muestra, ascendiendo la superficie de la muestra en cada caso a 300 μ m x 700 μ m.

30 La composición de la superficie se calcula mediante un software tal como, por ejemplo, CasaXPS.

35 Tal como se comprobó sorprendentemente por parte de la solicitante, las fibras de carbono recicladas de acuerdo con la invención de la muestra N° 2 presentan concentraciones de grupos ceto y carboxilato en la superficie mayores que las muestras N° 1 y 5 no de acuerdo con la invención. Las muestras N° 3, 4 y 6 presentan, en virtud de la oxidación extremadamente intensa, incluso una proporción todavía mayor de grupos ceto y carboxilato que las fibras de carbono recicladas de acuerdo con la invención, pero las fibras de carbono recicladas de las muestras N° 3, 4 y 6 son destruidas en parte en virtud de la realización del procedimiento.

40 La proporción incrementada de grupos con contenido en oxígeno, en particular grupos ceto y carboxilato, conduce a una superficie más hidrófila de las fibras de carbono recicladas de acuerdo con la invención. Esta superficie conduce a una mejor capacidad de incorporación en virtud de la mejor humectabilidad de la superficie.

C) Otros reciclajes llevados a cabo

45 Además, bajo las condiciones del procedimiento precedentemente especificadas en el mismo dispositivo de pirolisis se llevan a cabo ensayos de pirolisis de acuerdo con la invención con residuos de material sintético reforzados con fibras de carbono (residuos CFK) en forma de los denominados materiales pre-impregnados. Las condiciones exactas del procedimiento de los reciclajes llevados a cabo se encuentran en la siguiente Tabla 5.

Tabla 5: Condiciones del procedimiento para el reciclaje de materiales sintéticos con contenido en fibras de carbono

N°	T(B1)	T(B2)	G(B1)	G(B2)	VD(B1)	VD(B2)
2a*	380-385°C	450-470°C	0,8% en vol.	14% en vol.	35 min	15 min
2b*	435-450°C	520-640°C	1,5% en vol.	12% en vol.	29 min	21 min
2c*	455-470°C	460-515°C	1% en vol.	9% en vol.	27 min	23 min
2d*	430-445°C	590-610°C	3% en vol.	8% en vol.	26 min	24 min
* conforme a la invención						

La estructura de la superficie, la proporción de los residuos de la pirólisis, así como los grupos con contenido en oxígeno sobre la superficie de las fibras de carbono recicladas obtenidas mediante el reciclaje a diferentes condiciones del procedimiento, se determinan mediante los métodos de medición precedentemente descritos y muestran resultados equiparables a la muestra N° 2 de acuerdo con la invención precedentemente descrita.

5 Los exámenes microscópicos de las fibras de carbono recicladas conforme a las muestras N° 2a-d de acuerdo con la invención demuestran que para todos los ensayos resultan fibras de carbono que presentan una superficie rugosa en forma de ranuras y depresiones, pero ningún deterioro visible de la superficie de la fibra y ningún residuo de pirólisis en la superficie de la fibra.

10 Los resultados de las mediciones del ángulo de contacto de acuerdo con el método de Wilhelmy se reproducen en la siguiente Tabla 6:

Tabla 6: Longitud humedecida así como ángulo de contacto de las fibras de carbono recicladas

N°	Longitud humedecida [mm]	Ángulo de contacto [°]
2a*	0,028 ± 0,000	65,45 ± 0,11
2b*	0,025 ± 0,001	67,78 ± 0,25
2c*	0,023 ± 0,001	69,65 ± 0,82
2d*	0,024 ± 0,001	70,16 ± 0,22
* conforme a la invención		

Lista de símbolos de referencia

- P dispositivo de pirólisis
- A zona de calentamiento
- 15 B1 primera zona de pirólisis
- B2 segunda zona de pirólisis
- C zona de enfriamiento
- CFK material sintético con contenido en fibras de carbono
- RF fibras de carbono recicladas
- 20 1 fibra primaria de carbono
- 1' fibra de carbono reciclada (no de acuerdo con la invención)
- 1" fibra de carbono reciclada (de acuerdo con la invención)
- 2 ranuras de una fibra de carbono 1' reciclada (no de acuerdo con la invención)
- 2' ranuras de una fibra de carbono 1" reciclada (de acuerdo con la invención)
- 25 3 residuo de la pirólisis o bien coquización.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la recuperación de fibras de carbono a partir de materiales sintéticos con contenido en fibras de carbono, en particular a partir de materiales sintéticos reforzados con fibras de carbono, preferiblemente a partir de materiales compuestos con contenido en fibras de carbono y/o reforzados con fibras de carbono, en el que un objeto a base de un material sintético con contenido en fibras de carbono, que comprende fibras de carbono en una matriz de material sintético, se somete a una pirólisis multi-etapa en presencia de oxígeno, descomponiéndose en el caso de la pirólisis el material sintético de la matriz de material sintético y obteniéndose las fibras de carbono, en el que la pirólisis se lleva a cabo en un dispositivo de pirólisis P, comprendiendo el dispositivo de pirólisis P al menos las siguientes zonas de tratamiento en la secuencia especificada en lo que sigue y el objeto a reciclar o bien a tratar recorre en esta secuencia las zonas de tratamiento siguientes:

(A) una zona de calentamiento A, en la que se calienta el objeto a tratar y/o a reciclar hasta una temperatura definida T(A),

(B1) seguidamente, una primera zona de pirólisis B1, en la que a una temperatura T(B1) definida y a un contenido en oxígeno G(B1) definido se emplea y/o se lleva a cabo una pirólisis del material sintético de la matriz de material sintético del objeto a tratar,

(B2) seguidamente, una segunda zona de pirólisis B2, en la que, en el caso de una temperatura T(B2) definida y de un contenido en oxígeno G(B2) definido se lleva a cabo una subsiguiente pirólisis del material sintético de la matriz de material sintético todavía remanente después de la zona de pirólisis B1 del objeto a tratar hasta la separación al menos esencialmente completa,

(C) seguidamente, una zona de enfriamiento C para enfriar las fibras de carbono RF recicladas, obtenidas a partir de la segunda zona de pirólisis B2,

aumentándose el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 con respecto al contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1, y en el que la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumenta con respecto a la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1,

ajustándose el contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 en el intervalo de 0,1% en vol. hasta 12% en vol. y ajustándose el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 en el intervalo de 3% en vol. hasta 20% en vol., pero con la condición de que el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente con respecto al contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 en 3% en vol. hasta 15% en vol., y

en el que la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumenta con respecto a la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 en 25°C a 300°C.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumenta se aumente con respecto al contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 en 5% en vol. a 15% en vol., preferiblemente en 7,5% en vol. a 15% en vol., de manera particularmente preferida en 10% en vol. a 15% en vol. y/o

en el que el contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 se ajusta en el intervalo de 0,5% en vol. a 10% en vol., preferiblemente en el intervalo de 0,75% en vol. a 6% en vol., de manera particularmente preferida en el intervalo de 1% en vol. a 4% en vol., y el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se ajusta en el intervalo de 5% en vol. a 17% en vol., de manera particularmente preferida en el intervalo de 6% en vol. a 14% en vol., pero con la condición de que el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente, con respecto al contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1, en al menos 3% en vol., en particular en al menos 5% en vol., preferiblemente en al menos 7,5% en vol., de manera particularmente preferida en al menos 10% en vol., y/o que el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente, con respecto al contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1, en 5% en vol. a 15% en vol., preferiblemente en 7,5% en vol. a 15% en vol., de manera particularmente preferida en 10% en vol. a 15% en vol. y/o

en el que el contenido en oxígeno en la primera y segunda zona de pirólisis B1 y B2 se regula y/o controla de manera que el contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 se ajuste sub-estequiométricamente en relación con la matriz de material sintético a descomponer y que el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se ajuste de manera sobre-estequiométricamente en relación con la matriz de material sintético a descomponer.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes,

en el que el contenido en oxígeno durante la pirólisis, preferiblemente durante todo el procedimiento, en particular el contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 y el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se regula y/o controla, preferiblemente mediante la retirada de productos de descomposición que

proceden de la descomposición de la matriz de material sintético, en particular productos de descomposición gaseosos, y/o mediante la aportación de oxígeno, preferiblemente en forma de aire, y/o

5 en el que el contenido en oxígeno durante la pirólisis, preferiblemente durante todo el procedimiento, en particular el contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 y el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se determinan a través de dispositivos de determinación de oxígeno, en particular sensores y/o sondas de presión sensibles al oxígeno, en donde, en particular mediante los dispositivos de determinación de oxígeno, el contenido en oxígeno se puede regular y/o controlar mediante la retirada de productos de descomposición que proceden de la descomposición de la matriz de material sintético, preferiblemente mediante dispositivos de ventilación, y/o mediante la aportación de oxígeno, y/o

10 en el que el contenido en oxígeno se regula y/o controla durante la pirólisis, preferiblemente durante todo el procedimiento, en particular el contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 y el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2, de manera que en la primera zona de pirólisis B1 se piroliza al menos esencialmente de forma selectiva solamente la matriz de material sintético, y en la segunda zona de pirólisis B2 se separa al menos esencialmente de manera selectiva solamente la matriz de material sintético que todavía permanece después de la primera zona de pirólisis B1 y residuos de la pirólisis, y la superficie de las fibras de carbono RF recicladas de este modo se oxida al menos en parte.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes,

20 en el que la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumenta con respecto a la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 en 50°C a 250°C, preferiblemente en 75°C a 200°C, de manera particularmente preferida en 100°C a 175°C.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes,

25 en el que la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 se ajusta en el intervalo de 375°C a 475°C, en particular en el intervalo de 390°C a 465°C, preferiblemente en el intervalo de 415°C a 455°C, de manera particularmente preferida en el intervalo de 430°C a 445°C, y la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se ajusta en el intervalo de 450°C a 750°C, en particular en el intervalo de 480°C a 690°C, preferiblemente en el intervalo de 510°C a 675°C, de manera particularmente preferida en el intervalo de 515°C a 650°C, pero con la condición de que la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente con respecto a la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 al menos en 25°C, en particular al menos en 50°C, preferiblemente al menos en 75°C, de manera particularmente preferida al menos en 100°C, todavía más preferiblemente, al menos en 125°C,

30 de manera muy particularmente preferida, al menos en 150°C y/o que la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente con respecto a la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 en 25°C a 300°C, en particular en 50°C a 250°C, preferiblemente en 75°C a 200°C, de manera particularmente preferida en 100°C a 175°C.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes,

35 en el que la temperatura durante la pirólisis, preferiblemente durante todo el procedimiento, en particular la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 y la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se regula y/o controla, preferiblemente a través de dispositivos de determinación de la temperatura, en particular sensores sensibles a la temperatura, y/o

40 la temperatura se regula y/o controla durante la pirólisis, preferiblemente durante todo el procedimiento, en particular la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 y la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2, de manera que en la primera zona de pirólisis B1 se piroliza, al menos en esencia, selectivamente sólo la matriz de material sintético, y en la segunda zona de pirólisis B2 se separa, al menos en esencia, selectivamente sólo la matriz de material sintético que todavía queda después de la primera zona de pirólisis B1 y residuos de la pirólisis y se oxida al menos en parte la superficie de las fibras de carbono RF recicladas de este modo.

45 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes,

en el que el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumenta con respecto al contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 y en el que la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumenta con respecto a la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1,

50 en el que el contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 se ajusta en el intervalo de 0,1% en vol. a 12% en vol., en particular en el intervalo de 0,5% en vol. a 10% en vol., preferiblemente en el intervalo de 0,75% en vol. a 6% en vol., de manera particularmente preferida en el intervalo de 1% en vol. a 4% en vol., y el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se ajusta en el intervalo de 2% en vol. a 30% en vol., en particular en el intervalo de 3% en vol. a 20% en vol., preferiblemente en el intervalo de 5% en vol. a 17% en vol., de manera particularmente preferida en el intervalo de 6% en vol. a 14% en vol., pero con la condición de que el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente, con respecto al contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1, en al menos 3% en vol., en particular en al menos 5% en vol., preferiblemente en al

menos 7,5% en vol., de manera particularmente preferida en al menos 10% en vol., y/o que el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente, con respecto al contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1, en 3% en vol. a 15% en vol., en particular en 5% en vol. a 15% en vol., preferiblemente en 7,5% en vol. a 15% en vol., de manera particularmente preferida en 10% en vol. a 15% en vol.

- 5 y en el que la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 se ajusta en el intervalo de 375°C a 475°C, en particular en el intervalo de 390°C a 465°C, preferiblemente en el intervalo de 415°C a 455°C, de manera particularmente preferida en el intervalo de 430°C a 445°C, y la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se ajusta en el intervalo de 450°C a 750°C, en particular en el intervalo de 480°C a 690°C, preferiblemente en el intervalo de 510°C a 675°C, de manera particularmente preferida en el intervalo de 515°C a 650°C, pero con la
- 10 condición de que la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente con respecto a la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 al menos en 25°C, en particular al menos en 50°C, preferiblemente al menos en 75°C, de manera particularmente preferida al menos en 100°C, todavía más preferiblemente, al menos en 125°C, de manera muy particularmente preferida, al menos en 150°C y/o que la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente con respecto a la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 en 25°C a 300°C, en particular en 50°C a 250°C, preferiblemente en 75°C a 200°C, de manera particularmente preferida en 100°C a 175°C.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes,

- 20 en el que el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumenta con respecto al contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 y en el que la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumenta con respecto a la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis,

- 25 en el que el contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 se ajusta en el intervalo de 0,75% en vol. a 6% en vol., y el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se ajusta en el intervalo de 6% en vol. a 14% en vol., pero con la condición de que el contenido en oxígeno G(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente con respecto al contenido en oxígeno G(B1) en la primera zona de pirólisis B1 al menos en 3% en vol. a 13% en vol., y

en el que la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 se ajusta en el intervalo de 375°C a 475°C y la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se ajusta en el intervalo de 450°C a 750°C, pero con la condición de que la temperatura T(B2) en la segunda zona de pirólisis B2 se aumente con respecto a la temperatura T(B1) en la primera zona de pirólisis B1 en 50°C a 250°C.

- 30 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes,

en el que el tiempo de permanencia VD(B1) del objeto a reciclar en la primera zona de pirólisis B1 se encuentra en el intervalo de 0,1 a 60 minutos, en particular en el intervalo de 0,5 a 30 minutos, preferiblemente en el intervalo de 0,75 a 15 minutos, de manera particularmente preferida en el intervalo de 1 a 10 minutos, de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 1 a 8 minutos, y/o

- 35 en el que el tiempo de permanencia VD(B2) del objeto a reciclar en la segunda zona de pirólisis B2 se encuentra en el intervalo de 0,01 a 30 minutos, en particular en el intervalo de 0,1 a 12 minutos, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 7,5 minutos, de manera particularmente preferida en el intervalo de 1 a 6 minutos, de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 2 a 5 minutos, y/o

- 40 en el que la relación Q del tiempo de permanencia VD(B1) del objeto a reciclar en la primera zona de pirólisis B1 al tiempo de permanencia VD(B2) del objeto a reciclar en la segunda zona de pirólisis B2 asciende al menos a 1,05, en particular al menos a 1,1, preferiblemente al menos a 1,2, preferiblemente al menos a 1,3, de manera particularmente preferida al menos a 1,5 y/o a lo sumo a 4, en particular a lo sumo a 3,5, preferiblemente a lo sumo a 3, preferiblemente a lo sumo a 2,75, de manera particularmente preferida, a lo sumo a 2,5, y/o

- 45 en el que la relación Q del tiempo de permanencia VD(B1) del objeto a reciclar en la primera zona de pirólisis B1 al tiempo de permanencia VD(B2) del objeto a reciclar en la segunda zona de pirólisis B2 puede satisfacer la siguiente ecuación:

$$1,05 \leq Q \leq 4, \text{ en particular } 1,1 \leq Q \leq 3,5, \text{ preferiblemente } 1,2 \leq Q \leq 3, \text{ preferiblemente } 1,3 \leq Q \leq 2,75, \text{ de manera particularmente preferida } 1,5 \leq Q \leq 2,5.$$

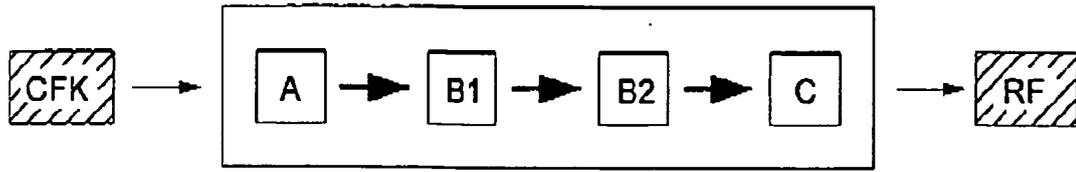


Fig. 1

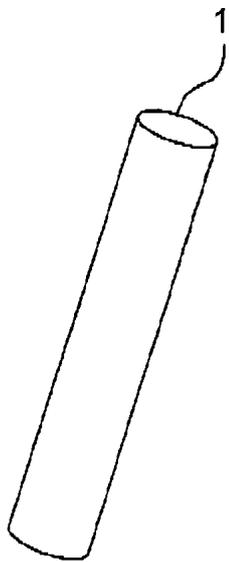


Fig. 2A

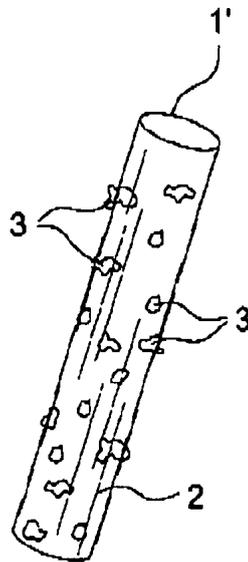


Fig. 2B

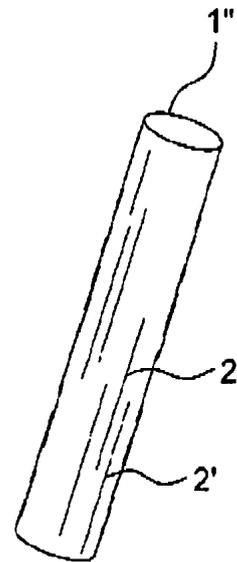


Fig. 2C