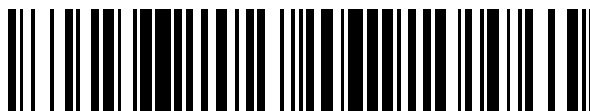


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 128**

51 Int. Cl.:

C09C 1/48

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2012 PCT/NL2012/050919**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13095145**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2012 E 12821150 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2794766**

54 Título: **Procedimiento de obtención de polvo de negro de carbono mediante la pirolización de caucho de desecho, el negro de carbono así obtenido y el uso del mismo**

30 Prioridad:

22.12.2011 EP 11195394

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

06.07.2018

73 Titular/es:

**BLACK BEAR CARBON B.V. (100.0%)
Postbus 129
3740 AC Baarn, NL**

72 Inventor/es:

**VERBERNE, ARNOLDUS HENRICUS ADRIANUS;
JONKMAN, JAN ANNE y
TWIGG, CHRISTOPHER MICHAEL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 675 128 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 de obtención de polvo de negro de carbono mediante la pirolización de caucho de desecho, el negro de carbono así obtenido y el uso del mismo

Antecedentes

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para reciclar caucho de desecho que comprende las etapas de pirolizar caucho de desecho para obtener un material de carbón y triturar el material de carbón así obtenido. La presente invención también se refiere a polvos de negro de carbono y gránulos de negro de carbono obtenidos por el procedimiento según la invención. Además, la presente invención se refiere al uso de dicho polvo de negro de carbono y a composiciones que comprenden dichos polvos de negro de carbono.
- 10 Reciclaje de neumáticos o reciclaje de cauchos es el proceso de reciclaje de neumáticos (generalmente neumáticos de vehículos) que ya no son adecuados para el uso en vehículos debido al desgaste o daños irreparables (como pinchazos). Estos neumáticos también se conocen como neumáticos 'End-of-Life' (ELT) (fuera de uso). Estos neumáticos se encuentran entre las fuentes de desechos más grandes y problemáticas, debido al gran volumen producido y su durabilidad.
- 15 Los neumáticos de caucho usados de fuentes como automóviles y camiones incluyen materiales que, si se reciclan con éxito, se pueden usar para una amplia variedad de usos industriales. Extender la vida útil de los materiales en tales neumáticos es un área de intenso interés, en particular, en la implementación de productos de la cuna a la cuna (cradle-to-cradle) en la industria del neumático.
- 20 Sin embargo, reciclar los neumáticos es un proceso difícil y costoso y, como resultado, se gastan y acumulan millones de neumáticos cada año, a menudo en sitios de relleno. Los neumáticos de desecho son voluminosos y ocupan una cantidad significativa de espacio, incluso si están compactados. Además, dichos neumáticos usados también causan contaminación del aire si se queman.
- 25 Una forma conocida de reciclar neumáticos es mediante pirólisis. La pirólisis utiliza calor en ausencia de oxígeno para descomponer el neumático y producir acero, gases volátiles y carbón carbonoso. El material de carbón carbonoso es rico en negro de carbono que se puede utilizar para una serie de aplicaciones.
- 30 Sin embargo, no se conoce una forma económicamente viable de reprocesar los neumáticos de desecho en materiales finales valiosos. Ejemplos de productos valiosos en los que se pueden combinar polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho incluyen neumáticos para automóviles y camiones ligeros, suelas y tacones de zapatos, cintas transportadoras, alfombrillas para el automóvil y el hogar, pastillas de freno y embrague, correas trapezoidales, piso, aislamiento de cable, mangueras.
- 35 Actualmente, el polvo de negro de carbono derivado de neumáticos de desecho tiene una serie de problemas asociados, por ejemplo, un alto contenido de volátiles impide que el negro de carbono de la técnica anterior se mueva a un tamaño de partícula de menos de 40 micrómetros. Esto se debe a que las altas cantidades de volátiles reducen la capacidad del carbón para ser molido. En la técnica, un material de carbón con un alto contenido volátil se conoce como "quebradizo". Esta llamada friabilidad es un factor clave para determinar la capacidad de ser molido de un material, lo que hace que un material de carbón sea progresivamente menos molible a medida que aumenta el contenido de volátiles. Por lo tanto, dicho negro de carbono no se puede agregar a dichos productos valiosos.
- 40 El documento US 5037628 divulga un procedimiento de pirólisis para recobrar materiales carbonosos de neumáticos de desecho mediante la pirolización de los neumáticos de desecho en un proceso de pirólisis de una etapa para formar un material de carbón.
- El documento US 2002119089 describe un proceso de una etapa para pirolizar neumáticos de desecho que implica el uso de una barrena giratoria. El producto de negro de carbono tiene un tamaño de partícula promedio de 0,125 mm, por lo que el producto solo es adecuado para aplicaciones de bajo grado.
- 45 El documento US 2008286192 describe un proceso por lotes para la pirólisis en dos etapas de los neumáticos. El material de carbón no se muele, sino que se usa directamente en formulaciones de caucho.
- 50 El documento EP 2 465 904 se refiere a un procedimiento para la fabricación de negro de carbono/relleno mineral a partir de neumáticos de desecho que implican pirólisis de neumáticos de desecho triturados, el procedimiento comprende las etapas de: obtener un producto de carbono mediante la pirolización del neumático de desecho triturado con la presencia de un catalizador en un reactor de pirólisis, el reactor se calienta a una temperatura de 350-440 °C mediante una camisa calefactora, en cuyo interior fluye una mezcla de gases de escape calientes del horno de calentamiento del reactor y los gases de escape refrigerados de la camisa de calentamiento, separando, en un separador magnético, el cordón de acero del producto de carbono para obtener un producto de carbono refinado, en un aparato de molienda, triturar en un molino de impacto el producto de carbono refinado, y separar, usando un separador ciclónico, partículas que tienen un tamaño de 1 µm a 50 µm del producto de carbono molido
- 55 para obtener un negro de carbono/relleno mineral.

El documento WO0053385 se refiere a un proceso de pirólisis para recobrar y recuperar materiales constituyentes deseables de piezas del producto, el proceso comprende las etapas de: transferir las piezas del producto de un suministro a una cámara de pirólisis; calentar las piezas del producto a una primera temperatura en una primera zona de calentamiento de la cámara de pirólisis; transferir las piezas del producto desde la primera zona de calentamiento a una segunda zona de calentamiento en la cámara de pirólisis; calentar las piezas de producto a una segunda temperatura en la segunda zona de calentamiento, siendo la segunda temperatura independiente de la primera temperatura; transferir las piezas del producto de la segunda zona de calentamiento a una tercera zona de calentamiento en la cámara de pirólisis; calentar las piezas del producto a una tercera temperatura en la tercera zona de calentamiento, siendo la tercera temperatura independiente desde la segunda temperatura; y retirar las piezas del producto de la cámara de pirólisis y separar los materiales deseables.

Un problema con el material de carbón obtenido mediante la pirolización del caucho de desecho de acuerdo con los procedimientos de la técnica anterior es la incapacidad de moler el material de carbón a un tamaño de partícula que es adecuado para uso en productos valiosos. Los niveles inaceptablemente altos de volátiles que están presentes en los materiales de carbón obtenidos impiden la molienda a polvo de negro de carbono.

15 **Objetos de la invención**

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento de pirolización de neumáticos de desecho para producir un material de carbón que pueda molerse para producir un polvo de negro de carbono que pueda usarse en composiciones de caucho y termoplásticos.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un polvo de negro de carbono para uso como un relleno o refuerzo en caucho que tiene propiedades mejoradas.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar polvo de negro de carbono que tenga la distribución del tamaño de partícula de algunos polvos de negro de carbono disponibles en el mercado con el uso de una materia prima mucho más barata y más fácilmente disponible (neumáticos de desecho).

Sumario de la invención

25 La presente invención proporciona en un primer aspecto un procedimiento para reciclar un caucho de desecho, en particular neumáticos, procedimiento que comprende las siguientes etapas:

i) pirolizar una goma de desecho para obtener un material de carbón;

ii) moler el material de carbón obtenido en la etapa i) para obtener un polvo de negro de carbono;

30 **caracterizado porque** la pirólisis en la etapa i) comprende al menos un proceso de pirólisis de dos etapas, en el que dicha pirólisis en dos etapas comprende:

a) una primera etapa de pirólisis para obtener un material de carbón intermedio y

b) una segunda etapa de pirólisis para obtener un material de carbón, en el que la primera etapa de pirólisis a) se lleva a cabo en un primer horno rotatorio y la segunda etapa de pirólisis b) se lleva a cabo en un segundo horno rotatorio, en el que la temperatura durante la primera etapa de pirólisis a) es 500-800 °C y la temperatura durante la segunda etapa de pirólisis b) está entre 550-800 °C, la temperatura durante la segunda etapa de pirólisis b) es más alta que la temperatura durante la primera etapa de pirólisis a).

40 En una realización, en la primera etapa de pirólisis a) el porcentaje de volátiles presentes en dicho caucho de desecho se reduce a una cantidad de aproximadamente 5-10 % en peso basado en el peso total del material de carbón intermedio, y en el que el material de carbón intermedio se introduce en la segunda etapa de pirólisis b) en la que el porcentaje de volátiles se reduce adicionalmente a un porcentaje de menos de 2,5 % en peso preferiblemente menos de 2,0 % en peso, basado en el peso total del material de carbón.

La temperatura durante la primera etapa de pirólisis a) es 500-800 °C, más preferiblemente 600-700 °C e incluso más preferiblemente 630-670 °C.

45 La temperatura durante la segunda etapa de pirólisis b) está entre 550-800 °C, más preferiblemente 650-750 °C e incluso más preferiblemente 680-720 °C.

En una realización, el tiempo de residencia de cada una de la primera etapa de pirólisis a) y la segunda etapa de pirólisis b) están independientemente entre 20-50 minutos, preferiblemente 25-45 minutos y más preferiblemente 30-40 minutos.

50 En una realización, el tiempo de residencia de cada una de la primera etapa de pirólisis a) y la segunda etapa de pirólisis b) es sustancialmente igual en duración.

En una realización, en la segunda etapa de pirólisis a) el porcentaje de volátiles se reduce a menos de 1,0 % en peso basado en el peso total del material de carbón.

En una realización, la molienda de la etapa ii) se lleva a cabo mediante molienda en chorro usando aire comprimido o vapor.

5 En una realización, la molienda de la etapa ii) se lleva a cabo de tal manera que el polvo de negro de carbono obtenido de la etapa ii) tiene una distribución de tamaño de partícula de $D_{50} < 10 \mu\text{m}$ y $D_{99} < 40 \mu\text{m}$, preferiblemente una distribución de tamaño de partícula de $D_{50} < 5 \mu\text{m}$ y $D_{99} < 20 \mu\text{m}$, más preferiblemente una distribución de tamaño de partícula de $D_{50} < 1 \mu\text{m}$ y $D_{99} < 10 \mu\text{m}$, incluso más preferiblemente una distribución de tamaño de partícula de $D_{50} < 0,5 \mu\text{m}$ y $D_{99} < 2 \mu\text{m}$.

10 En una realización, se lleva a cabo una etapa adicional de granulación ((etapa iii)) después de la etapa ii).

En una realización, la granulación de la etapa iii) se lleva a cabo mezclando un agente de unión con el polvo de negro de carbono obtenido en la etapa ii) y granulando la mezcla así obtenida para obtener un polvo de negro de carbón granulado.

En una realización, el agente de unión es almidón pregelatinizado.

15 La invención también se refiere a un polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho, en el que el polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho comprende:

a) 60-98 % en peso de negro de carbono,

b) menos de 2,0 % en peso de volátiles

c) 0-30 % en peso de sílice

20 y que tiene un contenido de hidrocarburo poliaromático (PAH) de menos de 0,50 mg/kg.

En otra realización, un polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho de acuerdo con la invención comprende además 1-5 % en peso de óxido de zinc, basado en el peso total del polvo de negro de carbono,

En otra realización, un polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho de acuerdo con la invención comprende además 1-5 % en peso de sulfuro de zinc, basado en el peso total del polvo de negro de carbono.

25 En otra realización, la relación entre óxido de zinc y sulfuro de zinc está entre 1:10 a 10:1, preferiblemente entre 1:2 y 2:1.

30 En otra realización, un polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho según la invención tiene una distribución de tamaño de partícula preferiblemente D_{99} menor que $30 \mu\text{m}$ y D_{50} menor que $6 \mu\text{m}$, preferiblemente D_{99} menor que $20 \mu\text{m}$ y D_{50} menor que $4 \mu\text{m}$, más preferiblemente D_{99} menor que $9 \mu\text{m}$ y D_{50} menor que $3 \mu\text{m}$, incluso más preferiblemente D_{99} menor que $4 \mu\text{m}$ y D_{50} menor que $0,3 \mu\text{m}$.

En otra realización, un polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho de acuerdo con la invención tiene, un área superficial BET de al menos $60 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente al menos $70 \text{ m}^2/\text{g}$, e incluso más preferiblemente, un área superficial BET de al menos $75 \text{ m}^2/\text{g}$.

35 En otra realización, un polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho de acuerdo con la invención tiene una distribución de tamaño de partícula de $D_{50} < 0,5 \mu\text{m}$ y un área superficial BET de al menos $75 \text{ m}^2/\text{g}$.

En otra realización, un polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho según la invención tiene un área superficial STSA (espesor estadístico) de entre $46-86 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente de $59-79 \text{ m}^2/\text{g}$, incluso más preferiblemente $64-74 \text{ m}^2/\text{g}$.

40 En otra realización, un polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho de acuerdo con la invención tiene un contenido de hidrocarburo poliaromático (PAH) menor que $0,50 \text{ mg/kg}$, preferiblemente menor que $0,25 \text{ mg/kg}$, más preferiblemente menor que $0,01 \text{ mg/kg}$.

En otra realización, un polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho de acuerdo con la invención tiene un índice de absorción de aceite entre $67-97 \text{ m}^3/\text{g}$, preferiblemente $72-92 \text{ m}^3/\text{g}$, más preferiblemente $77-87 \text{ m}^3/\text{g}$.

45 En otra realización, un polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho de acuerdo con la invención tiene un tamaño de partícula primario de 20-40 nm, preferiblemente 26-36 nm, más preferiblemente 28-34 nm.

La invención también se refiere a un gránulo de negro de carbono derivado de caucho de desecho que comprende:

a) 60-98 % en peso de negro de carbono,

b) menos de 2,0 % en peso de volátiles,

c) 0-30 % en peso de sílice y

d) 0,5-1,0 % en peso de agente de unión.

5 En otra realización más, el gránulo de negro de carbono derivado de caucho de desecho de acuerdo con la invención tiene un agente de unión que es almidón, preferiblemente almidón pregelatinizado.

En otra realización más, el polvo de negro de carbono granulado derivado de caucho de desecho de acuerdo con la invención, tiene una concentración de almidón preferiblemente entre 0,1 y 6,0 % en peso, más preferiblemente 0,3 y 5,0 % en peso, incluso más preferiblemente 0,5 y 3,0 % en peso, incluso más preferiblemente 0,5 y 1,5 % en peso del peso total del gránulo de negro de carbono derivado de caucho de desecho.

10 En otro aspecto de la invención, la invención se refiere al uso de un polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho de acuerdo con la invención, como una carga o agente de refuerzo en una composición de caucho, una tinta, una pintura, un betún, una composición termoplástica o un elastómero termoplástico.

15 En otro aspecto de la invención, la invención se refiere a una composición de caucho que comprende un polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho de acuerdo con la invención, teniendo dicha composición de caucho una resistencia a la tracción de 15-30 MPa, preferiblemente 20-29 MPa, más preferiblemente 22-28 MPa.

Se citan más realizaciones de la presente invención en las reivindicaciones adjuntas. La invención se aclarará adicionalmente en la siguiente descripción detallada.

Definiciones

Las siguientes son definiciones de algunos de los términos usados a lo largo de la descripción y las reivindicaciones.

20 Con “caucho de desecho” se entiende material de desecho de caucho. En general, pero no exclusivamente, este caucho de desecho se obtiene de neumáticos que ya no son adecuados para su uso.

Con “material de carbón” se quiere decir un material carbonoso sólido obtenido a partir de la pirólisis de un material de caucho de desecho. Los componentes típicos de un material de carbón son negro de carbono, material residual, sílice, volátiles y agua.

25 Con “material residual” se quiere decir una o más de una ceniza inorgánica y cualquier otro compuesto o elemento presente en el material de carbón (o polvo de negro de carbono como se define en la presente memoria) que constituyen el balance de masa del material de carbón. El material residual puede contener opcionalmente óxido de zinc (ZnO), sulfuro de zinc (ZnS), dióxido de titanio (TiO₂), óxido de calcio (CaO), óxido de aluminio (Al₂O₃), óxido de hierro (Fe₂O₃), óxido de magnesio (MgO), fósforo sódico, bromo, cloro, potasio y flúor.

30 Con “negro de carbono” se entiende una forma negra finamente dividida de carbono amorfo. En otras palabras, un carbono elemental prácticamente puro en forma de partículas coloidales. El negro de carbono se produce, por ejemplo, por combustión incompleta o descomposición térmica de hidrocarburos gaseosos o líquidos en condiciones controladas. Su apariencia física es la de un gránulo o polvo negro, finamente dividido. Su uso en neumáticos, productos de caucho y plástico, tintas de impresión y recubrimientos está relacionado con las propiedades del área superficial específica, el tamaño y la estructura de las partículas, la conductividad y el color.

35 La definición de negro de carbono como se utiliza en la presente memoria no incluye hollín (carbono finamente dividido depositado en llamas durante la combustión incompleta de sustancias orgánicas como carbón) o carbón negro (carbono puro en varias formas enlazadas obtenidas a través de la combustión incompleta de materiales que contienen carbono) el hollín y el carbón negro son los dos términos genéricos más comunes aplicados a diversos subproductos carbonosos no deseados que resultan de la combustión incompleta de materiales que contienen carbono, como petróleo, fuelóleo o gasolina, carbón, papel, caucho, plásticos y material de desecho. El hollín y el carbón negro también contienen grandes cantidades de materiales extraíbles con diclorometano y tolueno, y pueden presentar un contenido de cenizas del 50 % o más.

40 El negro de carbono es química y físicamente distinto del hollín y el carbón negro. La mayoría de los tipos de negro de carbono contienen más del 97 % de carbono elemental, dicho carbono elemental generalmente se organiza en forma de partículas aciniformes (racimos similares a las uvas).

45 En el caso de los negros de humo comercialmente disponibles, los contaminantes orgánicos tales como hidrocarburos policíclicos aromáticos o poliaromáticos (PAH; definidos a continuación) están presentes en cantidades extremadamente pequeñas (por ejemplo, entre 200-736 mg/kg según el grado, el procedimiento de fabricación y tipo de materia prima) y, por lo tanto, no se consideran biológicamente disponibles.

50 Con “negro de carbono de horno” se quiere decir negros de humo comercialmente disponibles derivados de la combustión incompleta de hidrocarburos líquidos en condiciones controladas. Este procedimiento es adecuado para

- la producción en masa debido a su alto rendimiento, y permite un amplio control sobre sus propiedades tales como el tamaño de partícula o la estructura. Este es actualmente el procedimiento más común utilizado para la fabricación de negro de carbono para diversas aplicaciones desde el refuerzo de caucho hasta la coloración. Los ejemplos de negros de carbono de horno incluyen, N110, N220, N330, N550, N660 y N772 fabricados por compañías tales como Birla Carbon, Cabot Corporation y Orion Engineered Carbons.
- Con “negro de carbono térmico” se entiende un negro de carbono derivado de la descomposición térmica del gas natural en ausencia de oxígeno.
- Por “polvo de negro de carbono” se entiende una forma en polvo de negro de carbono. En otras palabras, partículas finas de negro de carbono. Polvo de negro de carbono en la composición de acuerdo con la invención obtenido mediante molienda de un material de carbón, comprendiendo el polvo de negro de carbono, por ejemplo, negro de carbón, material de residuo, sílice, volátiles y agua.
- Con “polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho” se entiende un polvo de negro de carbono derivado de un caucho de desecho, preferiblemente un polvo de negro de carbono que se obtiene de la pirólisis de un caucho de desecho.
- Con “pirólisis” se entiende un proceso de descomposición termoquímica a temperaturas elevadas de un material orgánico en ausencia de oxígeno.
- Con “pirólisis en dos etapas” se entiende un proceso de pirólisis que se realiza en al menos dos etapas separadas, es decir al menos una primera etapa y al menos una segunda etapa. En otras palabras, se llevan a cabo al menos dos procesos de pirólisis subsecuentes. Por lo tanto, está claro que la invención también se refiere a la pirólisis en dos etapas que comprende más de dos etapas consecutivas, por ejemplo al menos una tercera etapa de pirólisis y opcionalmente, por ejemplo, al menos una cuarta etapa de pirólisis. También es posible que haya dos primeras etapas de pirólisis, en otras palabras, en las que se introduce una etapa adicional entre las etapas primera y segunda a) y b). El producto de al menos la primera etapa de pirólisis se denomina en este documento material de carbón intermedio y el producto de al menos la segunda etapa de pirólisis se denomina en la presente memoria como un material de carbón. La al menos segunda etapa de pirólisis también puede denominarse etapa de pulido. Las dos etapas pueden realizarse en el mismo aparato de pirólisis o en dos aparatos de pirólisis separados. Las dos etapas pueden realizarse en, por ejemplo, un horno rotatorio, por ejemplo, en dos hornos rotatorios, o por ejemplo en un reactor por lotes y un horno rotatorio.
- Con “horno rotatorio” se entiende un recipiente cilíndrico, inclinado ligeramente hacia la horizontal, que gira alrededor de su eje. El material a procesar se alimenta al extremo superior del cilindro. A medida que el horno gira, el material se mueve gradualmente hacia el extremo inferior y puede experimentar una cierta cantidad de agitación y mezcla. Los gases calientes pasan a lo largo del horno. Los gases pueden pasar a lo largo del horno en la misma dirección que el material de proceso (concurrente), pero preferiblemente pasan a lo largo del horno en la dirección opuesta (contracorriente). Los gases calientes pueden generarse en un horno externo, o pueden generarse dentro del horno, por ejemplo, por una llama.
- Con “volátil” se quiere decir cualquier elemento o compuesto que se elimina en estado gaseoso durante la pirólisis del caucho de desecho. En otras palabras, un elemento o compuesto que se evapora fácilmente. Típicamente, los volátiles liberados durante la pirólisis se pueden clasificar como no condensables y condensables.
- Los “volátiles no condensables” son volátiles que tienen un punto de ebullición bajo de entre -200 °C y 80 °C. Ejemplos son hidrógeno (H₂), metano (CH₄, punto de ebullición -162 °C), etano (C₂H₆, punto de ebullición -89 °C), propano (C₃H₈, punto de ebullición -42 °C), butano (C₄H₁₀, punto de ebullición 0 °C), pentano (C₅H₁₂, punto de ebullición 36 °C), hexano (C₆H₁₄, punto de ebullición 69 °C), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), azufre (S) o nitrógeno (N₂). Los volátiles no condensables están presentes en aproximadamente 10-40 % en peso, preferiblemente 15-30 % en peso, más preferiblemente 20-25 % en peso del peso total de volátiles. Típicamente, al menos el 70 % de los volátiles no condensables tiene un punto de ebullición en el intervalo de -200 °C a 80 °C.
- Los “volátiles condensables” son volátiles que tienen un punto de ebullición entre 85 y 290 °C. Los volátiles condensables representan aproximadamente 60-90 % en peso, preferiblemente 70-85 % en peso, más preferiblemente 75-80 % en peso del peso total de volátiles. Los volátiles condensables son generalmente componentes de aceite.
- Los volátiles condensables tienen un intervalo de punto de ebullición típico entre 85 °C y 138 °C, entre 139 °C y 155 °C, entre 156 °C y 180 °C, entre 181 °C y 206 °C, entre 207 °C y 245 °C, entre 246 °C y 270 °C o entre 271 °C y 290 °C. Típicamente, al menos el 70 % de los componentes volátiles condensables tienen un punto de ebullición en el intervalo de 85 °C y 290 °C.
- Con “tiempo de residencia” se entiende el período de tiempo o la duración en que el material está presente en el aparato de pirólisis durante la etapa de pirólisis en sí misma. En otras palabras, el tiempo durante el cual tiene lugar el proceso de pirólisis. En otras palabras, el tiempo durante el cual el aparato de pirólisis está en funcionamiento. En otras palabras, el tiempo de reacción del proceso de pirólisis.

Con "molienda" se entiende el proceso de romper un material (en la presente invención el material de carbón) en partículas más pequeñas, preferiblemente partículas individuales (es decir, no aglomeradas) o pequeños aglomerados (por ejemplo, menores de 40 micrómetros de diámetro). El material que se obtiene después de la molienda es en la presente invención un polvo de negro de carbono. El experto conoce un número de un procedimiento adecuado para la molienda de material de carbón. Ejemplos de tales procedimientos y aparatos de molienda son molinos de chorros opuestos de lecho fluidizado y molinos de chorro en espiral en combinación con clasificadores de aire.

Con la "distribución de tamaño de partícula de D99" o la "distribución de tamaño de partícula de D50" se quiere decir el percentil 99° y el 50° de la distribución del tamaño de partícula, respectivamente, tal como se mide por volumen. El D99 describe una muestra de partículas con 99 % en volumen de las partículas tienen un tamaño más pequeño que la distribución de tamaño de partícula indicada. Con un D99 < x micrómetro se entiende que 99 % en volumen de las partículas tiene un tamaño de menos de x micrómetro. El D50 describe una muestra de partículas en la cual el 50 % en volumen de las partículas tiene un tamaño más pequeño que la distribución de tamaño de partícula indicada. Con un D50 < x micrómetro se entiende que 50 % de volumen de las partículas tiene un tamaño de menos de x micrómetro.

La distribución del tamaño de partícula del negro de carbono es una propiedad importante. Para una carga determinada de negro de carbono, la negrura y la resistencia del refuerzo aumentan con la distribución decreciente del tamaño de partícula.

El tamaño y la forma del agregado (estructura) también afectan el rendimiento del uso final del negro de carbón, ya que una mayor estructura de negro de carbón aumenta la viscosidad y mejora la dispersión. La rigidez (módulo) de los sistemas de elastómeros se vuelve significativamente mayor con el aumento de la estructura. El procedimiento preferido para medir estas propiedades es el microscopio electrónico de transmisión.

La distribución del tamaño de partícula se puede determinar de acuerdo con el procedimiento divulgado en: ASTM D3849-2011. La distribución del tamaño de partícula también se puede determinar usando difracción láser seca o húmeda en un instrumento tal como Malvern Mastersizer S Ver 2.19. Si se requiere un agente humectante, esto puede ser, por ejemplo, una mezcla de los productos comercialmente disponibles Morvet® + Supragil® (proporción de 70:30). Una persona experta en la técnica sabrá qué tipo de agente humectante es adecuado para su uso durante una medición de difracción con láser húmedo. Se puede aplicar ultrasonido externo para evitar la agregación de las partículas. Se pueden encontrar más detalles sobre las condiciones exactas usadas para las mediciones en la presente invención en los ejemplos a continuación.

Con "área de superficie BET" se entiende el área superficial y la porosidad de las partículas presentes en una muestra. El área de la superficie BET es una medida de la adsorción física de las moléculas de gas en una superficie sólida y sirve como base para una importante técnica de análisis para la medición del área de superficie específica del negro de carbono. BET mide el área de superficie específica de 1 gramo de negro de carbón expresada en metros cuadrados. Por lo tanto, el área de superficie BET proporciona información sobre la adsorción física de las moléculas de gas en una superficie sólida. Las moléculas de un gas adsorbido se adsorben físicamente sobre las superficies de las partículas, incluidas las superficies internas de los poros, en condiciones controladas dentro de una cámara de vacío. Se obtiene una isoterma de adsorción midiendo la presión del gas sobre la muestra en función del volumen de gas introducido en la cámara. La región lineal de la isoterma de adsorción se puede usar para determinar el volumen de gas requerido para formar una monocapa a través del área de superficie de partícula disponible, usando la teoría BET, como se describe en la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{v_m \left[\left(\frac{P}{P_0} \right) - 1 \right]} = \frac{c - 1}{v_m} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c}$$

en la que v es el volumen de gas, P es la presión, P₀ es la presión de saturación, v_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y c es la constante BET. Graficar la presión relativa, φ (= P/P₀), y el volumen, permite que el volumen de una monocapa se determine a partir del gradiente y la intersección de la línea. El área de superficie específica se puede calcular utilizando el área de sección transversal de las moléculas de gas, el volumen molecular del gas y el peso de la muestra. Las áreas de superficie BET se pueden medir de acuerdo con ASTM D-6556-2010.

Con "área de superficie de espesor estadístico" o "STSA" se entiende el área de superficie específica que es accesible para el caucho, por metro cuadrado por gramo (m²/g). Esto es utilizado por la industria del caucho para definir el nivel de finura del negro de carbono: cuanto mayor es el número, más fino es el negro de carbón. Esto se puede medir de acuerdo con ASTM D-6556-2010.

Con "hidrocarburo poliaromático" o "hidrocarburo aromático policíclico" o "PAH" se entiende una clase de moléculas que consisten en anillos de carbono aromáticos condensados que no contienen heteroátomos o portan sustituyentes (distintos de hidrógeno). Los ejemplos de PAH incluyen, pero no se limitan a Benzo(a)antraceno, (CAS 56-55-3) Benzo(a)fenantreno (criseno), (CAS 218-01-9), Benzo(a)pireno, (CAS 50-32-8), Benzo(b)fluoranteno, (CAS 205-99-

- 2) Benzo(j)fluoranteno (CAS 205-82-3), Benzo(k)fluoranteno, (CAS 207-08-9), Benzo(j,k)fluoreno (fluoranteno), (CAS 206-44-0), Benzo(r,s,t)pentafeno, (CAS 189-55-9) Dibenz(a,h)acridina (CAS 226-36- 8), Dibenz(a,j)acridina (CAS 224-42-0), Dibenz(a,h)antraceno (CAS 53-70-3) Dibenz(a,e)fluoranteno (CAS 5385-75-1), Dibenz(a,e)pireno (CAS 192-65-4), Dibenz(a,h)pireno (CAS 189-64-0), Dibenz(a,l)pireno (CAS 191-30-0), 7H-Dibenzo(c,g)carbazol (CAS 194-59-2), 7,12-Dimetilbenz(a)antraceno (CAS 57-97-6), Indeno(1,2,3-cd)pireno (CAS 193-39-5), 3-metilcolantreno(CAS 56-49-5), 5-metilcriseno (CAS 3697-24). Nitropireno (CAS 5522-43-0), Acenafteno, (CAS 83-32-9), Acenaftileno (CAS 208-96-8), Antraceno (CAS 120-12-7), Benzo(g,h,i)perileno (CAS 191-24-2), fluoreno (CAS 86-73-7), fenantreno (CAS 85-01-8), pireno, (CAS 129-00-0).
- 5
- Con “tamaño de partícula primario” se entiende el tamaño de una partícula de polvo de negro de carbono medida por procedimientos de difracción. El tamaño de partícula primario puede medirse de acuerdo con ASTM D-6556-2010. Los negros de carbono no existen como partículas primarias como tales. Durante la fabricación de negro de carbono, las partículas primarias se fusionan para formar agregados. La forma y el grado de ramificación agregada se conoce como estructura. El aumento de la estructura típicamente aumenta el módulo, la dureza, la conductividad eléctrica y la viscosidad del compuesto y mejora la dispersabilidad del negro de carbono. El tamaño de partícula primaria de negro de carbono típico oscila entre 8 nanómetros para negros de horno y 300 nanómetros para negros térmicos. Las partículas más finas (es decir, que tienen un tamaño de partícula primario de menos de 50 nanómetros) aumentan el refuerzo, la resistencia a la abrasión y mejoran la resistencia a la tracción.
- 10
- 15
- Con “número de absorción de aceite” o “OAN” se entiende la cantidad de gramos de aceite necesarios para unir un gramo de partículas. La absorción de aceite es la medida de la estructura con un alto número que representa una estructura más alta. La absorción de aceite se mide de acuerdo con ASTM D-2414-2012. Generalmente, los negros de alta estructura imparten mayores niveles de refuerzo mecánico a un compuesto de caucho (por ejemplo, resistencia a la tracción) y menor rendimiento dinámico (por ejemplo, elasticidad de rebote como se define a continuación) mientras que los negros de estructura baja imparten niveles relativamente menores de refuerzo mecánico y mejor rendimiento dinámico.
- 20
- Con “resistencia a la tracción” se entiende la tensión que una partícula puede soportar sin deformación, medida en fuerza por unidad de área, N/m² o MPa. Las pruebas se realizaron de acuerdo con ISO 37-2011.
- 25
- Se entiende por “densidad de reticulación” la diferencia entre el par máximo y mínimo medido en un compuesto de caucho utilizando un reómetro de disco oscilante (ODR) o un reómetro de cavidad oscilante (MDR), a menudo denominado valor “MH-ML” o “Delta S”.
- 30
- Con “agente de unión” se entiende una sustancia que permite la aglomeración de las partículas individuales de polvo de negro de carbono en gránulos de flujo libre de resistencia estructural adecuada y mejora la estabilidad. Un agente de unión también se conoce en la técnica como un aglutinante.
- Con “SBR” se entiende caucho de estireno-butadieno. SBR describe una familia de cauchos sintéticos derivados de estireno y butadieno. Estos materiales tienen buena resistencia a la abrasión y buena estabilidad al envejecimiento cuando están protegidos por aditivos. SBR es el caucho más común a partir del cual se fabrican los neumáticos. La relación estireno/butadieno influye en las propiedades del polímero: con un alto contenido de estireno, los cauchos son más duros y menos gomosos.
- 35
- Con “EPDM” se entiende caucho de monómero de etileno propileno dieno (clase M). La clase M se refiere a su clasificación en el estándar ASTM D-1418-2010. La clase M incluye cauchos que tienen una cadena saturada del tipo polimetileno. Los dienos usados actualmente en la fabricación de cauchos EPDM son dicitlopentadieno (DCPD), etilideno norborneno (ENB) y vinil norborneno (VNB).
- 40
- Con “fatiga a la flexión DeMatia” se entiende la resistencia de un compuesto de caucho a la flexión cíclica y se mide de acuerdo con ISO 132-2011.
- 45
- Con “M100” se entiende la tensión medida al 100 % de tensión en una mancuerna estándar de goma. M100 se mide de acuerdo con ISO 37-2005.
- Con “M300” se entiende la tensión medida al 300 % de tensión en una mancuerna estándar de goma. M300 se mide de acuerdo con ISO 37-2005.
- Con “elongación” se entiende como la elongación final a la rotura de la mancuerna estándar de goma. La elongación se mide de acuerdo con ISO 37-2005.
- 50
- Con “resiliencia de rebote (Schob)” se entiende la resiliencia porcentual de un compuesto de caucho como una indicación de la pérdida de energía histerética que también se puede definir por la relación entre el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida. El porcentaje de rebote medido es inversamente proporcional a la pérdida de histerética. La resistencia al rebote se mide de acuerdo con ISO 4662-2009.
- 55
- Con “PHR” se entiende Partes por Cien de Caucho. PHR es una medida que utilizan los químicos de caucho para representar la cantidad de ciertos ingredientes que se necesitan en la composición del caucho.

Descripción detallada

Los inventores han encontrado un procedimiento para reciclar un caucho de desecho, en particular neumáticos, procedimiento que comprende las siguientes etapas:

i) pirolizar una goma de desecho para obtener un material de carbono;

5 ii) moler el material de carbón obtenido en la etapa i) para obtener un polvo de negro de carbono;

caracterizado porque la pirólisis en la etapa i) comprende al menos un proceso de pirólisis de dos etapas, en el que dicha pirólisis en dos etapas comprende:

a) una primera etapa de pirólisis para obtener un material de carbón intermedio y

10 b) una segunda etapa de pirólisis para obtener un material de carbón, en la que la primera etapa de pirolisis a) se lleva a cabo en un primer horno rotatorio y la segunda etapa de pirolisis b) se lleva a cabo en un segundo horno rotatorio, en el que la temperatura de la primera etapa de pirolisis a) es 500-800 °C y la temperatura durante la segunda etapa de pirolisis b) está entre 550-800 °C, la temperatura durante la segunda etapa de pirolisis b) es mayor que la temperatura durante la primera etapa de pirolisis a)

15 La invención se basa en lo siguiente. En primer lugar, los inventores encontraron que el tamaño de partícula del negro de carbono derivado de caucho de desecho de la técnica anterior es demasiado alto para satisfacer las demandas actuales de polvos de negro de carbono. Los inventores encontraron además que la molienda de material de carbón obtenido a partir de procesos de pirólisis de caucho de desecho de la técnica anterior no es suficientemente posible. A continuación, los inventores encontraron de forma inventiva que este problema con la molienda se debía al menos en parte al alto contenido de volátiles del material de carbón. Posteriormente, los
20 inventores han inventado el presente proceso de pirólisis en dos etapas con el fin de proporcionar material de carbón que tenga un contenido de volátiles inferior. Este material de carbón inventivo es adecuado para el molido a un tamaño de partícula menor y, por lo tanto, cumple los requisitos actuales en el campo del negro de carbón.

25 En otras palabras, los inventores han inventado un nuevo proceso para reciclar caucho de desecho, preferiblemente de neumáticos. El presente procedimiento de reciclar comprende las etapas de i) pirolizar el caucho de desecho para obtener un material de carbón y ii) moler el material de carbón obtenido para obtener un polvo de negro de carbono en el que la etapa de pirólisis consiste de al menos dos etapas.

30 El caucho de desecho (preferiblemente neumáticos de desecho) que se puede usar en el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser cualquier tipo de caucho, preferiblemente neumáticos de vehículos. Aunque a continuación habrá una discusión del presente procedimiento en relación con los neumáticos, debe observarse que la presente invención no se limita a los neumáticos. Los neumáticos de desecho se procesan en las partículas de forma, por ejemplo, en forma de gránulos o pedazos preferiblemente, las partículas de caucho de desecho (usadas como goma de desecho en la presente invención) tienen un tamaño de partícula máximo de 30 x 30 x 30 mm, más preferiblemente un tamaño de partícula máximo de 20 x 20 x 20 mm, incluso más preferiblemente un tamaño de partícula máximo de 10 x 10 x 10 mm.

35 La composición de caucho utilizada en un neumático de vehículo es específica para la función del neumático. En otras palabras, durante la fabricación de un neumático, la composición del mismo se selecciona para el tipo y la función del neumático que se produce. Por ejemplo, los neumáticos para camiones son típicamente bajos en sílice (aproximadamente 5 % en peso, basado en el peso total de la composición de caucho). Los neumáticos de automóvil, específicamente los neumáticos de automóviles de pasajeros, se pueden designar como "bajo en sílice" (aproximadamente 10 % en peso, basado en el peso total de la composición de caucho) o "alto en sílice" (aproximadamente 15 % en peso, sobre el peso total de la composición de caucho). Se cree que la adición de sílice a un caucho da como resultado una reducción en la resistencia a la rodadura. La resistencia a la rodadura se define como la cantidad de energía que absorbe un neumático al girar y desviarse. Suponiendo que se mantienen las presiones correctas de los neumáticos y teniendo en cuenta las velocidades variables y las diferentes características de conducción, se puede lograr una reducción del 20 % en la resistencia a la rodadura añadiendo sílice a la
40 composición de caucho utilizada para los neumáticos de automóviles. Cuanto menor es la resistencia a la rodadura, menos combustible se requiere para impulsar el vehículo hacia adelante. La reducción de la resistencia a la rodadura, sin embargo, comúnmente da como resultado una reducción en el rendimiento del agarre en mojado, que por supuesto es inaceptable. Por lo tanto, se busca un compromiso durante la fabricación de un neumático entre la disminución de la resistencia a la rodadura, por un lado, y el aumento del rendimiento del agarre en húmedo, por otro lado. Dependiendo del tipo y función de los neumáticos, se selecciona la cantidad óptima de sílice.

45 Dada la variedad de neumáticos de desecho, el procedimiento según la invención es adecuado para pirolizar caucho de desecho con cantidades variables de sílice. Preferiblemente, los neumáticos de materia prima usados para preparar el caucho de desecho usado como material de partida en el presente procedimiento tienen un contenido de sílice de menos del 15 %, más preferiblemente menos del 10 % e incluso más preferiblemente menos del 5 %.

Los neumáticos de materia prima (utilizados para preparar el caucho de desecho utilizado como material de partida en el presente procedimiento) son, en una realización de la presente invención, una reducción de tamaño introducida en el aparato de pirólisis mediante un tornillo de alimentación gravimétrica. El aparato de pirólisis puede ser, por ejemplo, un horno rotatorio que funciona en un modo de dos etapas. En pocas palabras, el horno rotatorio es un cilindro giratorio inclinado en un ángulo (por ejemplo, un ángulo de 1,5°) que está encerrado en un horno a lo largo de su longitud activa y puede equiparse con sellos herméticos al gas que evitan el intercambio entre la atmósfera interna y las condiciones del ambiente local. A medida que el cilindro gira, el material se tambalea suavemente a medida que fluye desde el extremo de alimentación del cilindro hasta el extremo de descarga.

Por ejemplo, la pirólisis se puede llevar a cabo en un horno rotatorio calentado indirectamente que preferiblemente se calienta con gas o se calienta eléctricamente. Preferiblemente, al menos una o ambas etapas a) y b) de la pirólisis se llevan a cabo en un horno rotatorio que opera en flujo a contracorriente. El horno rotatorio puede prepararse para la pirólisis continua de la materia prima de caucho de desecho que opera en flujo de contracorriente. Por flujo de contracorriente, se entiende que los aceites (es decir, los volátiles condensables) y los vapores (es decir, los volátiles no condensables) liberados durante la etapa de pirólisis se eliminan del horno rotatorio en el mismo lado del horno en el que la materia prima (caucho de desecho) se agrega. Los parámetros técnicos típicos para dicho horno rotatorio son una longitud total de 9,0 m, un diámetro interno de 0,4 m, una longitud de zona de calentamiento de 3,0 m en una atmósfera de nitrógeno (atmósfera libre de oxígeno) con una velocidad de rotación de 1-2 RPM, por ejemplo 2-3 RPM, por ejemplo 3-4 RPM, por ejemplo 4-5 RPM.

La construcción y el funcionamiento de dicho horno rotatorio tal como los encontraron los inventores permite llevar a cabo una pirólisis en dos etapas en la que el caucho de desecho se calienta a una primera temperatura durante la etapa a), y luego a una segunda temperatura durante la etapa b), que es preferiblemente más alta que la primera temperatura. El material de carbón resultante obtenido después de la segunda etapa de pirólisis b) tiene un bajo contenido volátil, preferiblemente menos de 2,0 % en peso y el material de carbón así obtenido de este modo se puede moler para obtener un polvo de negro de carbono.

La invención, sin embargo, no se limita al uso de únicamente un horno rotatorio. Por ejemplo, la primera etapa a) de pirólisis puede tener lugar en un primer horno rotatorio y una segunda etapa b) de pirólisis en un segundo horno rotatorio. En tal configuración, el segundo horno se denomina horno de pulido y es mediante el uso de dicho horno de pulido que se puede conseguir un contenido volátil muy bajo.

En un ejemplo adicional, la primera etapa a) de pirólisis se puede llevar a cabo en un reactor por lotes que es conocido per se en la técnica. La segunda etapa de pirólisis b) puede realizarse en un horno rotatorio. Un reactor por lotes tiene la desventaja sobre un horno que opera en modo continuo, porque un reactor por lotes solo puede contener una cantidad limitada de materia prima y debe llenarse alternativamente, la etapa de pirólisis debe realizarse y luego vaciarse. Sin embargo, tomar el material de carbón intermedio de un reactor por lotes y luego someter el material de carbón intermedio obtenido a una segunda etapa de pirólisis en un horno rotatorio que funciona de acuerdo con la invención, permitiría producir un material de carbón inventivo con un bajo contenido volátil.

Sin desear quedar ligados a teoría alguna, los presentes inventores han descubierto que, si el material de carbón comprende más de 5 % en peso de compuestos volátiles, la molienda del material de carbón obtenido es difícil y conduce a un producto de bajo grado que no tiene la dispersión requerida, la distribución del tamaño de partícula o las cualidades de refuerzo necesarias para usarse en composiciones de caucho o termoplásticas.

La pirólisis del caucho de desecho de acuerdo con la invención permite que el material de carbón se mueva de manera que se obtenga un polvo de negro de carbono que se puede usar en productos finales valiosos. Por lo tanto, se consiguen uno o más de los objetos de la invención.

En una realización de la invención en la primera etapa de pirólisis a), el porcentaje de volátiles en el caucho de desecho se reduce a una cantidad de aproximadamente 5-10 % en peso basado en el peso total del material de carbón intermedio.

En otra realización de la invención en la segunda etapa de pirólisis b) el porcentaje de volátiles presentes en dicho material carbón intermedio se reduce a un porcentaje de menos de 2,5 % en peso basado en el peso total del material de carbón.

El proceso de dos etapas de acuerdo con la presente invención permite que el porcentaje en peso de compuestos volátiles se reduzca a menos del 10 % en peso después de la primera etapa y menos de 2,5 % en peso preferiblemente menos de 2,0 % en peso después de la segunda etapa. Tal contenido de volátiles bajo del producto final no se puede obtener mediante los procedimientos presentes en la técnica anterior. Los inventores han encontrado que los volátiles se eliminan preferiblemente en un horno rotatorio. Sin pretender imponer ninguna teoría, un horno rotatorio permite eliminar los volátiles más fácilmente del proceso de pirólisis. Específicamente, un proceso de pirólisis que comprende una primera y una segunda etapa de pirólisis es suficientemente eficaz para reducir el contenido de volátiles por debajo del deseado nivel de 2,0 % en peso de una manera económicamente viable. Esto contrasta con el proceso por lotes típico en el que el material de carbón obtenido a partir de este tiene un contenido

de volátiles en el intervalo de aproximadamente 6 % a 15 %. Sin embargo, un proceso por lotes es muy adecuado para su uso durante al menos una primera etapa de pirólisis.

5 Preferiblemente, se aplica un flujo de gases a contracorriente en el horno rotatorio durante su funcionamiento. Un flujo de contracorriente permite que se produzca un material de carbón con un bajo porcentaje en peso de compuestos volátiles. Esto se debe a que los gases se extraen del producto y, por lo tanto, los compuestos volátiles que se liberan durante la etapa de pirólisis no permanecen en contacto con el material de carbón y, por lo tanto, no pueden ser reabsorbidos por el material de carbón. En otras palabras, el uso de un flujo de contracorriente durante la pirólisis aumenta el rendimiento de la reducción de volátiles.

10 En una realización, la temperatura durante la primera etapa de pirólisis de la pirólisis en la etapa i) es preferiblemente de 500-800 °C, más preferiblemente de 600-700 °C e incluso más preferiblemente de 630-670 °C. Las ventajas de estos intervalos son que los volátiles condensables y las fracciones más fácilmente eliminables de los componentes volátiles (es decir, los volátiles no condensables) pueden eliminarse sin conducir a una descomposición aumentada (o avanzada) del material de carbón intermedio.

15 En una realización, la temperatura durante la segunda etapa de pirólisis de la etapa de pirólisis en i) está entre 550-800 °C, preferiblemente 650-750 °C y más preferiblemente 680-720 °C. La ventaja de estos intervalos es que la fracción menos volátil de los componentes volátiles en el material de carbón intermedio se eliminan sin causar una descomposición indeseada adicional del material de carbón. Si la temperatura es demasiado alta, pueden ocurrir reacciones físicas y químicas en el material de carbón. Por ejemplo, la estructura del negro de carbono puede verse afectada adversamente y el carbono puede ser oxidado por cualquier especie de oxígeno residual presente en el
20 aparato de pirólisis.

Por la presente, se entiende que la temperatura de la primera y/o segunda etapa de pirólisis significa la temperatura a la que se calienta el aparato de pirólisis. La temperatura durante la primera y/o la segunda etapa de pirólisis es preferiblemente sustancialmente constante durante el tiempo de residencia. Con sustancialmente constante se entiende una desviación de como máximo ± 10 % de la temperatura establecida (es decir, la temperatura a la que se establece el aparato de pirólisis) durante el tiempo de residencia.
25

Por ejemplo, un horno rotativo se puede dividir en zonas, y cada zona se calienta de forma independiente. Por ejemplo, en un horno rotatorio subdividido en cuatro zonas, la zona 1 y la zona 2 pueden calentarse a 630 °C y la zona 3 y la zona 4 pueden calentarse a 680 °C. Por lo tanto, es claro que las zonas 1 y 2 constituyen la primera etapa de pirólisis y las zonas 2 y 3 comprenden la segunda etapa de pirólisis. Por supuesto, existen otras combinaciones de zonas y temperaturas posibles que caen dentro del alcance de la invención.
30

Preferiblemente, la temperatura en la segunda etapa de pirólisis b) es mayor que en la primera etapa de pirólisis a), porque esta temperatura más alta extrae los componentes menos volátiles del material de carbón.

Más preferiblemente, la temperatura en la segunda etapa de pirólisis b) es al menos 30 °C, preferiblemente al menos 50 °C superior, más preferiblemente al menos 80 °C superior, que en la al menos primera etapa de pirólisis a), porque esta temperatura más alta extrae los componentes menos volátiles del material de carbón. De esta forma, la primera etapa de pirólisis elimina la primera parte de todos los volátiles a una temperatura más baja para reducir cualquier riesgo de descomposición. Durante la segunda etapa de pirólisis, se elimina una gran parte de los volátiles restantes que no se pueden eliminar tan fácilmente a la temperatura más baja a la que se lleva a cabo la primera etapa de pirólisis (al menos no durante tiempos de residencia aceptables). Esta es la razón por la cual durante la
40 segunda etapa de pirólisis la temperatura aumenta.

En una realización, el tiempo de residencia de cada una de la primera etapa de pirólisis a) y la segunda etapa de pirólisis b) están independientemente entre 20-50 minutos, preferiblemente 25-45 minutos y más preferiblemente 30-40 minutos.

45 En una realización, el tiempo de residencia de cada una de la primera etapa de pirólisis a) y la segunda etapa de pirólisis b) es sustancialmente igual en duración. Con sustancialmente igual se quiere decir una desviación de como máximo ± 10 % del tiempo de residencia entre la primera y la segunda etapa de pirólisis. Por ejemplo, si el tiempo de residencia en la primera etapa de pirólisis es de 35 minutos, el tiempo de residencia en la segunda etapa de pirólisis debería estar entre 32,5 y 38,5 minutos para poder marcarse como que tiene un tiempo de residencia sustancialmente igual.

50 En otra realización, el tiempo de residencia de las primeras etapas de pirólisis es como se citó anteriormente (a saber, entre 20-50 minutos, preferiblemente 25-45 minutos y más preferiblemente 30-40 minutos) y el tiempo de residencia de la segunda etapa de pirólisis b) es más corto, preferiblemente el tiempo de residencia de la segunda etapa de pirólisis está entre 5-10 minutos, más preferiblemente 10-15 minutos e incluso más preferiblemente 15-20 minutos.

55 La ventaja de esta realización (en otras palabras, una realización del tiempo de residencia de la primera etapa de pirólisis es sustancialmente más larga que el tiempo de residencia de la segunda etapa de pirólisis) es que el material de alimentación no está en contacto con el calor más alto del horno utilizado durante la segunda etapa de

pirólisis durante un período de tiempo prolongado, evitando así la descomposición no deseada del material de carbón. Además, un tiempo de residencia óptimo asegura que el proceso ocurra a una tasa económica.

Los inventores han encontrado después de la experimentación que existen temperaturas y tiempos de residencia preferidos para optimizar el contenido volátil del material de carbón. La temperatura de la primera etapa se elige para reducir el contenido volátil del material de carbón a menos del 10 % en peso y la temperatura de la segunda etapa se elige para reducir el contenido del material de carbón a menos de 2,5 % en peso, más preferiblemente menos de 2,0 % en peso. Es importante destacar que el uso del perfil de temperatura de dos etapas descrito anteriormente en, por ejemplo, un horno rotatorio que funciona en modo de contracorriente es que el tiempo de proceso total es muy reducido en comparación con un proceso por lotes para la pirólisis de caucho de desecho.

En un ejemplo de la invención, la etapa de pirolización total tiene una duración de entre 30 minutos y 80 minutos. Esto es considerablemente más corto que los procedimientos comparables en la técnica anterior, donde la etapa de pirolización tiene una duración del orden de varias horas en lugar de minutos. Posteriormente, la invención proporciona un medio más económico para pirolizar caucho de desecho. Hay un beneficio de energía de la invención de pirólisis en dos etapas en comparación con el proceso por lotes asociado con una reducción de energía desperdiciada debido a la readsorción de volátiles. La invención elimina los volátiles de manera mucho más eficiente que el proceso totalmente por lotes de la técnica anterior debido al flujo continuo de gas que fluye a través de un horno rotatorio (utilizado en al menos una de las etapas de pirólisis). Por lo tanto, la reabsorción de volátiles se reduce y también facilita la posibilidad de reducir los contenidos volátiles final por debajo del 2,0 % en peso de una manera económicamente viable.

En una realización, la segunda etapa de la pirólisis en la etapa i) el porcentaje de volátiles se reduce a un porcentaje de menos de 1,0 % en peso, en donde el peso se basa en el peso total del material de carbón después de la etapa i).

La ventaja de un contenido de volátiles de menos de 1,0 % en peso es que dicho material de carbón se puede moler en un polvo de negro de carbono finamente dividido. El polvo de negro de carbono molido resultante tiene un tamaño de partícula de menos de 50 nm que el que puede incorporarse en productos finales valiosos. La pirólisis de acuerdo con la invención permite alcanzar un porcentaje tan bajo de volátiles.

En una realización, la etapa ii) se lleva a cabo mediante molienda en chorro utilizando aire comprimido o vapor.

El material de carbón carbonoso proporcionado por el proceso de pirólisis de dos etapas después de la etapa i) puede reducirse a partículas finamente divididas o a forma de "pelusa" a través de técnicas de pulverización conocidas. Sin embargo, se sabe que la mezcla y la dispersión de partículas finamente divididas de material de carbón carbonoso en caucho y plástico son problemáticas. Por lo tanto, se lleva a cabo una etapa de molienda ii) para preparar un polvo de negro de carbono con una distribución de tamaño de partícula definida.

La ventaja del material de carbón según la invención sobre el material de carbón de la técnica anterior es que el material de carbón según la invención no bloquea ni obstruye el aparato de fresado. Esto se debe al bajo contenido volátil del material de carbón según la invención.

La etapa de molienda puede realizarse en un molino vibratorio, en un molino de chorro (de aire) o en una combinación de un molino vibratorio y un molino de chorro (de aire). Los inventores encontraron que una combinación de un molino vibratorio y un molino de chorro de aire proporcionaba una distribución de tamaño de partícula de $D_{50} < 2,3 \mu\text{m}$ y $D_{99} < 9,2 \mu\text{m}$, que produce un polvo de negro de carbono adecuado para uso en productos de alta gama. Sin embargo, para ciertos usos, la molienda usando un molino vibratorio que produce una distribución de tamaño de partícula de $D_{50} < 9,0 \mu\text{m}$ y $D_{99} < 35,0 \mu\text{m}$ podría ser suficiente. Por ejemplo, la molienda puede realizarse en un molino de tamaño de laboratorio a una temperatura de 20 °C y a una velocidad de clasificación de 22 000 rpm utilizando aire como medio a una presión de 3 bar. También se puede usar aire caliente hasta aproximadamente 220 °C o vapor sobrecalentado hasta una temperatura de aproximadamente 300 °C. Las velocidades del clasificador de aire en términos de RPM variarán de acuerdo con el diámetro de la rueda clasificadora porque la velocidad periférica de la rueda aumentará para una RPM determinada a medida que aumente el diámetro. Por ejemplo, un molino de chorro de laboratorio puede operar a 22 000 RPM mientras que una máquina de escala industrial que tiene un diámetro de 800 mm puede lograr los mismos resultados a una velocidad de alrededor de 6000 RPM.

En una realización, la etapa ii) se lleva a cabo de tal manera que el polvo de negro de carbono obtenido de la etapa ii) tiene una distribución de tamaño de partícula de $D_{50} < 10 \mu\text{m}$ y $D_{99} < 40 \mu\text{m}$, preferiblemente $D_{50} < 5 \mu\text{m}$ y $D_{99} < 20 \mu\text{m}$, más preferiblemente $D_{50} < 1 \mu\text{m}$ y $D_{99} < 10 \mu\text{m}$, incluso más preferiblemente $D_{50} < 0,5 \mu\text{m}$ y $D_{99} < 2 \mu\text{m}$.

La ventaja de moler un material de carbón según la invención es que se puede obtener una distribución de tamaño de partícula de $D_{50} < 10 \mu\text{m}$ y $D_{99} < 40 \mu\text{m}$. En otras palabras, menos del 50 % de las partículas tienen un tamaño de partícula de 10 μm y menos del 99 % de las partículas tienen un tamaño de partícula de 40 μm . En una realización, la etapa ii) tiene una distribución de tamaño de partícula de $D_{50} < 1 \mu\text{m}$ y $D_{99} < 4 \mu\text{m}$. En otras palabras, menos del 50 % de las partículas tienen un tamaño de partícula de 1,0 μm y menos del 99 % de las partículas tienen un tamaño de partícula de 4,0 μm .

Hay varios grados de negro de carbono en el mercado. Un ejemplo de tal grado es N550 que tiene un $D_{50} < 2,1 \mu\text{m}$ y $D_{99} < 6,2 \mu\text{m}$. Otro ejemplo de tal grado es N650 que tiene un $D_{50} < 2,6 \mu\text{m}$ y $D_{99} < 10,9 \mu\text{m}$. Para estos grados, se requiere la combinación de un cierto límite superior para D_{50} y un cierto límite superior para D_{99} para proporcionar un nivel de control de calidad entre los lotes. Sin embargo, las otras características físicas de estos negros de carbón.

En una realización, se lleva a cabo una etapa adicional de granulación ((etapa iii)) después de la etapa ii). En otras palabras, el presente procedimiento comprende una etapa de pirólisis de dos etapas, una etapa de molienda y una etapa de granulación en el presente aspecto de la invención.

Con el fin de mejorar la manipulación y el almacenamiento del polvo de negro de carbono obtenido por molienda, se puede realizar una etapa de procesamiento adicional. El polvo de negro de carbono se puede granular. Un polvo suelto puede proporcionar algunas dificultades durante el almacenamiento y la manipulación en comparación con un producto granulado. Se conocen en la técnica una diversidad de procedimientos para convertir partículas individuales de negro de carbono en gránulos para una mejor mezcla y dispersión. Por ejemplo, un negro de carbono finamente dividido se puede agitar en condiciones secas de tal manera que se reduzca la cantidad de aire u otros gases asociados con el negro de carbono y cause un grado de aglomeración de las partículas discretas del negro de carbono.

En una realización, la etapa iii) se lleva a cabo mezclando un agente de unión con el polvo de negro de carbono obtenido en la etapa ii) y granulando la mezcla así obtenida para obtener un polvo de negro de carbón granulado.

El uso de un agente de unión se conoce en la técnica como granulación en condiciones húmedas. En tales condiciones, el negro de carbono finamente dividido se puede agitar en presencia de un medio de granulación líquido suficiente, tal como agua, o una solución acuosa diluida de un agente de unión. Los agentes de unión adecuados incluyen, pero no se limitan a, azúcar, melaza, dextrina, almidón, lignosulfonato cálcico y similares. Los agentes de unión permiten la aglomeración de las partículas individuales en gránulos que fluyen libremente con una resistencia estructural adecuada y mejoran la estabilidad. Un agente de granulación adecuado es, por ejemplo, almidón, preferiblemente almidón pregelatinizado. Se puede agregar almidón en hasta 0,5 % en peso, preferiblemente hasta 1,0 % en peso basado en el peso del polvo negro de carbón total. El polvo de negro de carbón granulado es, por lo tanto, fácil de manejar y es más fácil de almacenar que el negro de carbono en polvo.

En una realización de la presente invención, se lleva a cabo una etapa de enfriamiento (etapa iv) entre la etapa de pirólisis y la etapa de molienda. Durante esta etapa de enfriamiento, el material de carbón obtenido durante la etapa de pirólisis se enfría antes de ser introducido en la etapa de molienda.

En una realización de la presente invención, se lleva a cabo una etapa de eliminación de metal ferromagnético (etapa v) antes de la etapa de molienda. En algunos neumáticos, en particular neumáticos para camiones, puede estar presente acero (metal ferromagnético) como refuerzo, cuyo metal podría tener un efecto perjudicial sobre el proceso de molienda. El uso de imanes o separación magnética es preferible para esta etapa. Una persona experta en la técnica sabrá qué equipo usar para esta etapa.

La invención también se refiere a un polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho, en el que el polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho comprende:

a) 60-98 % en peso de negro de carbono,

b) menos de 2,0 % en peso de volátiles

c) 0-30 % en peso de sílice

y que tiene un contenido de hidrocarburo poliaromático (PAH) de menos de 0,50 mg/kg.

La composición del polvo de negro de carbono según la invención tiene un contenido sorprendentemente bajo de compuestos volátiles. Este bajo contenido de volátiles se debe al procedimiento inventivo de pirólisis en dos etapas. La composición del polvo de negro de carbono es diferente dependiendo de la composición de la materia prima. Por ejemplo, cuando se usan neumáticos para camiones, una composición típica de polvo de negro de carbono comprende 88 % en peso de negro de carbono, 2,7 % en peso de sílice, 6,5 % en peso de material residual, 2,3 % en peso de volátiles y 0,5 % en peso de agua. Por ejemplo, cuando la materia prima es neumáticos de automóviles de bajo contenido en sílice, una composición típica de polvo de negro de carbono comprende 75 % en peso de negro de carbono, 13,9 % en peso de sílice, 7,8 % en peso de material residual, 2,2 % en peso de volátiles y 0,5 % en peso de agua. Por ejemplo, cuando el material de alimentación son neumáticos de automóvil de alto contenido de sílice, una composición típica de polvo de negro de carbono comprende 66 % en peso de negro de carbono, 23,6 % en peso de sílice, 8,0 % en peso de material residual, 1,9 % en peso de volátiles y 0,5 % en peso de agua.

En otra realización, el polvo de negro de carbono tiene una cantidad de óxido de zinc entre 1-5 % en peso, basado en el peso total del polvo de negro de carbono.

En otra realización, el polvo de negro de carbono tiene una cantidad de sulfuro de zinc entre 1-5 % en peso, basado en el peso total del polvo de negro de carbono.

El óxido de zinc y el sulfuro de zinc son reactivos importantes en la activación del curado de azufre en el compuesto de caucho, que es parte del proceso de fabricación de los neumáticos. Los inventores han descubierto que es posible reducir sustancialmente la cantidad de óxido de zinc que se requiere añadir a las recetas de caucho (curado con azufre) cuando el presente polvo de negro de carbono de desecho de caucho se utiliza como relleno, en comparación con el uso del negro de carbono de la técnica anterior. Esto se debe a la presencia de óxido de zinc y sulfuro de zinc en el polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho. Por ejemplo, al menos 3 partes por cien de caucho (PHR). Debe añadirse óxido de zinc al negro de carbono del horno de la técnica anterior para obtener la densidad máxima de reticulación en un Compuesto de Ensayo SBR ASTM D3191-2010, en comparación con solo 1,5 (PHR) cuando se usa polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho según la invención.

Cualquier reducción en el uso de ZnO beneficiará al medio ambiente por la reducción en el consumo de zinc, un recurso natural de disponibilidad finita y en rápida disminución, que se ha convertido en motivo de preocupación mundial. El óxido de zinc también se ha identificado como una sustancia dañina para el medio ambiente, por lo que cualquier reducción en su uso es beneficiosa.

En otra realización, el presente polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho tiene una distribución de tamaño de partícula de $D_{50} < 10 \mu\text{m}$ y un área superficial BET de al menos $66 \text{ m}^2/\text{g}$. En otras palabras, al menos el 50 % de las partículas del polvo de negro de carbono según la invención tienen una distribución de tamaño de partícula inferior a $< 10 \mu\text{m}$ y las partículas tienen un área superficial BET (como se define anteriormente) de al menos $66 \text{ m}^2/\text{g}$. El área de alta superficie está asociada con un alto polímero: interacción de relleno y, por lo tanto, altos niveles de refuerzo definidos por el aumento de los niveles de refuerzo de caucho. Se necesita una distribución de tamaño de partícula D99 de menos de $10 \mu\text{m}$ para incorporar el polvo de negro de carbono en productos finales valiosos. Para otros productos finales menos valiosos, un valor D99 más alto puede ser suficiente.

En otra realización, un polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho tiene una distribución de tamaño de partícula de preferiblemente D99 menor que $30 \mu\text{m}$ y D50 menor que $6 \mu\text{m}$, preferiblemente D99 menor que $20 \mu\text{m}$ y D50 menor que $4 \mu\text{m}$, más preferiblemente D99 menor que $9 \mu\text{m}$ y D50 menor que $3 \mu\text{m}$, incluso más preferiblemente más preferiblemente D99 menor que $4 \mu\text{m}$ y D50 menor que $0,3 \mu\text{m}$.

En otra realización, el polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho tiene una distribución de tamaño de partícula de $D_{50} < 0,15 \mu\text{m}$ y $D_{99} < 0,5 \mu\text{m}$. En otras palabras, el polvo de negro de carbono según la invención tiene la misma distribución de tamaño de partícula que los productos de negro de horno N550 y N660, lo que es sorprendente a la luz del negro de carbono de la técnica anterior derivado del caucho de desecho que tiene una distribución de tamaño de partícula de al menos $100 \mu\text{m}$.

En otra realización, un polvo de negro de carbono de caucho de desecho de acuerdo con la invención tiene un área superficial STSA (espesor estadístico) de entre $46-86 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente de $59-79 \text{ m}^2/\text{g}$, incluso más preferiblemente $64-74 \text{ m}^2/\text{g}$. El STSA proporciona una indicación de las propiedades de refuerzo del negro de carbono cuando se combina en una composición de caucho. Es deseable un STSA de entre $46-86 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente de $59-79 \text{ m}^2/\text{g}$, incluso más preferiblemente de $64-74 \text{ m}^2/\text{g}$ para obtener suficientes características de refuerzo.

En una realización, un polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho de acuerdo con la invención tiene un contenido de hidrocarburo poliaromático (PAH) menor que $0,50 \text{ mg/kg}$, preferiblemente menor que $0,25 \text{ mg/kg}$, más preferiblemente menor que $0,01 \text{ mg/kg}$. La pirólisis en dos etapas según la invención también proporciona un medio para controlar el contenido de hidrocarburos poliaromáticos en el polvo de negro de carbono. El PAH también es excepcionalmente bajo en comparación con otros negros de humo derivados de negros de carbono. Por ejemplo, menos de $0,5 \text{ mg/kg}$, preferiblemente menos de $0,25 \text{ mg/kg}$, más preferiblemente menos de $0,01 \text{ mg/kg}$. Tal contenido bajo de PAH no se puede lograr en un proceso de pirólisis en una sola etapa. Típicamente, después de un proceso de pirólisis en una etapa, el negro de carbono tiene un contenido de PAH de 71 mg/kg , incluso si el contenido volátil es solo del 2,9 % en peso.

Por lo tanto, la invención proporciona un nivel sorprendente de control sobre el contenido de PAH del polvo de negro de carbono de acuerdo con la invención. El control del nivel de PAH es muy importante ya que los PAH son carcinógenos y, como tales, son sustancias controladas, cuyos niveles deben mantenerse lo más bajo posible de acuerdo con las pautas de la industria.

En otra realización, un polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho de acuerdo con la invención tiene un índice de absorción de aceite entre $67-97 \text{ m}^3/\text{g}$, preferiblemente $72-92 \text{ m}^3/\text{g}$, más preferiblemente $77-87 \text{ m}^3/\text{g}$. La ventaja de tener un índice de absorción de aceite entre 67 y $87 \text{ m}^3/\text{g}$ es que se pueden obtener propiedades de refuerzo mecánicas mayores tales como la resistencia a la tracción.

En otra realización, el polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho de la invención tiene un tamaño de partícula primaria de $20-40 \text{ nm}$, preferiblemente de $26-36 \text{ nm}$, más preferiblemente de $28-34 \text{ nm}$. El polvo de negro de carbono de acuerdo con la invención tiene un tamaño de partícula primaria altamente definido de $20-40$

nm, preferiblemente 26-36 nm, más preferiblemente 28-34 nm. La invención por lo tanto proporciona un medio para controlar el tamaño de partícula. Esto es importante ya que el tamaño del tamaño de partícula de negro de carbón determina la resistencia y las características de refuerzo de la composición de caucho en la que se utiliza el polvo de negro de carbono. Además, el polvo de negro de carbono según la invención tiene un tamaño de partícula primario en el mismo orden de magnitud que el negro de carbono derivado del horno disponible comercialmente, por ejemplo, la serie N500 tiene un tamaño de partícula primaria típico de entre 40 nm y 48 nm y la serie N600 tiene un tamaño de partícula primaria típico de entre 49 nm y 60 nm.

Sin pretender imponer ninguna teoría, la etapa de molienda proporciona un medio para desaglomerar grandes partículas "agrupadas" de material de carbón en partículas más finas. Cuanto más finas sean molidas las partículas, más se expondrán las partículas primarias. Por lo tanto, el área de superficie BET se puede controlar controlando la distribución del tamaño de partícula D99 durante el proceso de molienda.

La invención también se refiere a un gránulo de negro de carbono derivado de caucho de desecho que comprende:

a) 60-98 % en peso de negro de carbono,

b) menos de 2,0 % en peso de volátiles

c) 0-30 % en peso de sílice y

d) 0,5-1,0 % en peso de almidón.

Todas las realizaciones citadas para el polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho son también aplicables para el gránulo de negro de carbono derivado de caucho de desecho.

En otra realización, el gránulo de negro de carbono derivado de caucho de desecho tiene un agente de unión que es almidón pregelatinizado.

En otra realización, el gránulo de negro de carbono derivado de caucho de desecho tiene un almidón, preferiblemente concentración de almidón pregelatinizado preferiblemente entre 0,1 y 6,0 % en peso, más preferiblemente 0,3 y 5,0 % en peso, incluso más preferiblemente 0,5 y 3,0 % en peso, incluso más preferiblemente 0,5 y 1,5 % en peso del peso total del gránulo de negro de carbono derivado de caucho de desecho. El porcentaje en peso del agente de unión se optimiza para producir un gránulo adecuado para mezclar en composiciones de caucho. Si el porcentaje en peso es demasiado bajo, el gránulo no se mantendrá unido y si el porcentaje en peso del agente de unión es demasiado alto, el gránulo no se dispersará en la etapa de composición del caucho.

La invención también se refiere al uso de un polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho de acuerdo con la presente invención u obtenido mediante los presentes procedimientos en una o más de una composición de caucho, una tinta, una pintura, un betún, una composición termoplástica y un elastómero termoplástico. El polvo o gránulo de negro de carbono de la invención puede incorporarse como un aditivo de refuerzo en, por ejemplo, cauchos SBR y EPDM.

La invención también se refiere a una composición de caucho que comprende un polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho de acuerdo con la invención, que tiene una resistencia a la tracción de 15-30 MPa, preferiblemente 20-29 MPa, más preferiblemente 22-28 MPa. Cuando el polvo de negro de carbono según la invención se usa en un caucho de EPDM como componente de refuerzo, el caucho de EPDM tiene una resistencia a la tracción de más de 15 MPa. Por ejemplo, un caucho de EPDM que comprende polvo de negro de carbono 100 PHR de acuerdo con la invención tiene una resistencia a la tracción de 15,7 MPa, en comparación con 15,5 MPa o 15,9 MPa cuando se usa N600 y N500, respectivamente. El polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho imparte por lo tanto propiedades ventajosas al caucho de EPDM. Esto es sorprendente a la luz de otro negro de carbono derivado de caucho de desecho producido por los procedimientos de la técnica anterior.

Además, en una composición de caucho SBR, por ejemplo, el negro de carbono derivado de caucho de desecho según la invención también tiene un efecto positivo sobre las propiedades mecánicas del caucho. Cuando se añaden 50 unidades de PHR de polvo de negro de carbono según la invención a una composición de SBR, la composición resultante tiene una resistencia a la tracción de 25,1 MPa. Esta resistencia a la tracción notablemente alta es comparable a la resistencia a la tracción obtenida en una composición de SBR que comprende negro de horno comercialmente disponible N550 (25,2 MPa) e incluso mejor que la resistencia a la tracción de una composición de SBR que comprende negro de horno comercialmente disponible N600 (21,6 MPa). Otros medios estándar para medir las propiedades mecánicas de una composición de caucho, por ejemplo, la fatiga a la flexión de DeMattia y la resiliencia de rebote (Schob) también son comparables entre el polvo de negro de carbono derivado de la chatarra que comprende la composición de caucho y el negro de horno que comprende la composición de caucho.

Las propiedades mecánicas de las composiciones de caucho que comprenden polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho de acuerdo con la presente invención son similares mostrando que puede añadirse polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho a composiciones de caucho sin comprometer las propiedades físicas de las composiciones de caucho.

La invención se dilucidará adicionalmente por medio de un dibujo explicado a continuación.

Dibujo

La figura 1 muestra un diagrama de flujo de proceso para el proceso de acuerdo con la invención.

Descripción del dibujo

5 La figura 1 muestra un diagrama de flujo del proceso que explica una realización de la presente invención. Este diagrama de flujo no es limitativo de la presente invención, sino simplemente con fines ilustrativos.

10 Los neumáticos de materia prima granulados (goma de desecho) se mezclan desde dos tolvas de alimentación (1) en un mezclador de materia prima (2). La materia prima mezclada resultante se agrega a un primer horno (3) rotatorio en el que tiene lugar al menos la primera etapa de pirólisis a) para obtener un material de carbón intermedio. El material de carbón intermedio se agrega a un segundo horno (horno pulidor, 4) para obtener un material de carbón de acuerdo con la presente invención.

15 Los volátiles liberados en la primera y al menos segunda etapa de pirólisis se recogen en las líneas de recepción (5) y opcionalmente se usan para generación de vapor o generación de electricidad. Los compuestos volátiles condensables (es decir, aceites) recogidos a partir de al menos la primera etapa de pirólisis se condensan en un condensador (7).

20 Posteriormente, el material de carbón obtenido se alimenta a un enfriador (8) de carbón, cuyo material de carbón se desagrega en un molino de ruptura (9). Se usa un separador magnético (10) para eliminar cualquier componente de acero restante (resultante del refuerzo de acero de los neumáticos de alimentación) antes de alimentar el material de carbón en un aparato (11) de molienda por chorro. El producto de la etapa de molienda se conoce como polvo de negro de carbono y posteriormente se granula en una granuladora (12). El polvo de negro de carbón granulado se alimenta a continuación a través de un lecho fluido (13) para producir el polvo (14) de negro de carbono del producto final.

La invención se ejemplificará ahora mediante una serie de ejemplos no limitativos.

Ejemplos

25 Los siguientes ejemplos muestran varias etapas de proceso de la presente invención.

Pirólisis

Este ejemplo muestra un horno rotatorio que funciona en un modo de pirólisis de dos etapas.

30 El caucho de desecho obtenido de los neumáticos se añadió al aparato de pirólisis en forma de un granulado en el que el 100 % de las partículas tienen una longitud inferior a 30 mm, un ancho inferior a 25 mm y una altura inferior a 30 mm, y un 95 % de las partículas tienen una longitud de menos de 25 mm, tienen un ancho de menos de 25 mm y una altura de menos de 25 mm. La composición del caucho de desecho obtenido a partir de los neumáticos de materia prima que tienen un bajo contenido de sílice (A), un contenido medio de sílice (B) o un alto contenido de sílice (C) se muestra en la Tabla 1 a continuación. Todos los números son en porcentaje en peso, basados en el peso total de la goma de desecho.

35 TABLA 1 La composición de los neumáticos típicos de materia prima es:

	A (bajo contenido de sílice)	B (sílice promedio)	C (alto contenido de sílice)
Material residual (Sílice)	4,9	9,8	15,4
	(1,4)	(5,5)	(11,2)
Volátiles	64,4	62,2	61,0
Negro de humo de Rendimiento teórico	30,7	28,0	23,6

40 La Tabla 2 a continuación divulga las condiciones que se usaron para la pirólisis de varios Ejemplos (Ejemplos 1-5), Ejemplos de acuerdo con la invención 6-7 y no de acuerdo con la invención (Ejemplo comparativo). Los ejemplos 1 y 2 donde se llevaron a cabo en dos partes, 1A y 1B, y 2A y 2B, respectivamente. 1A y 2A se refieren al proceso de la pirólisis de la primera etapa, mientras que 1B y 2B se relacionan con el proceso de pirólisis de la segunda etapa.

Esto fue hecho para determinar el porcentaje de volátiles en el material de carbón intermedio obtenido después de la primera etapa de pirólisis (1A y 2A).

TABLA 2 Condiciones utilizadas para la primera y la segunda etapa de la etapa de pirólisis y el contenido de volátiles del producto obtenido a partir de la misma.

Ejemplo	Caucho de desecho de materia prima	Primera etapa de pirólisis "carbonización"		Segunda etapa de pirólisis "pulido"		Material de Carbón
		Temperatura / °C	Tiempo de Residencia/min	Temperatura/ °C	Tiempo de Residencia/min	Volátiles (% en peso)
1A	B	500-600	30	No hecho	No hecho	29,96
1B	Carbón intermedio de 1A	-	-	575	30	3,1
2A	A	550-650	20-30	-	-	2,37
2B	Carbón intermedio de 2A	-	-	650-750	5-10	1,33
3	A	650	30	650	30	2,3
4	B	650	30	650	30	2,2
5	C	650	30	650	30	1,9
6	A	550-650	20-30	650-750	5-10	0,9
7	B	550-650	20-30	650-750	5-10	2,4
Comp.1	A	550-650	20-30	No hecho	No hecho	2,9

5

Ejemplos 1-7 y ejemplo comparativo 1

Se instaló un horno rotatorio calentado eléctricamente utilizando un tubo cilíndrico con diámetro exterior ampliado de 238 mm (9,38") con un cartucho de vuelo interno integral, sin zona de enfriamiento, un conjunto de tolva de alimentación sellada con dos compuertas deslizantes para minimizar la infiltración de aire, dos calentadores instalados en serie con respecto a la otra para precalentar el gas nitrógeno antes de entrar en la recámara de alimentación y el cilindro. Se instaló un sistema de condensador de dos etapas después de la recámara de descarga para recoger el aceite condensable que se produjo durante la pirólisis. Se instaló un totalizador de gas con una disposición de derivación en la línea de ventilación aguas abajo del condensador para tomar medidas periódicas del caudal de descarga de gas. El horno fue configurado para flujo concurrente. Se usó una purga de nitrógeno para mantener una atmósfera inerte en el interior del horno durante la pirólisis; los contenedores de recipiente de producto también se purgaron con nitrógeno.

El proceso de pirólisis del neumático se realizó en dos etapas, con los sistemas del equipo como se describió anteriormente. La primera etapa fue la etapa de "carbonización" en la que se calentaron 10 kg de material de alimentación hasta el punto de liberar los volátiles (operación simultánea) y se hizo rotar el horno a 1-2 rpm; y la segunda etapa es la etapa de "pulido y enfriamiento" en la que se eliminó el material de carbón intermedio con una pequeña cantidad de materia volátil residual remanente y se hizo rotar el horno a 3-4 rpm. Como se observa en la Tabla 2 anterior para algunos de los Ejemplos y el Ejemplo Comparativo, o bien se omitió la primera o la segunda etapa de pirólisis.

Antes de realizar los ensayos de prueba, todos los componentes del sistema de la línea de venteo se pesaron y registraron para obtener un balance de masa preciso de la acumulación de material para la primera etapa y la segunda etapa la etapa de carbonización de la pirólisis del neumático.

Análisis de hidrocarburos poliaromáticos (PAH)

El material de carbón obtenido de la pirólisis de neumáticos de desecho como se describe en los Ejemplos 6, 7 y el Ejemplo comparativo 1 se analizó según DIN 51720-2001 (contenido de volátiles), DIN 51719-1197 (contenido de

5 ceniza) y DIN ISO 11465-1996 (humedad) y Merkbl. 1, LUA-NRW (GC-MSD) (PAH). El material preparado de acuerdo con la invención (a saber. Ejemplo 6 y Ejemplo 7) se comparó con el material preparado de acuerdo con la técnica anterior (Ejemplo comparativo 1), que solo se había procesado en la primera etapa de pirólisis. Se han probado dos materiales de carbón adicionales, ambos son productos no comercialmente disponibles que se indican como el Ejemplo Comparativo 2 (obtenido de Carbon Clean Tech, Alemania) y el Ejemplo Comparativo 3 (obtenido de Erus doo, Eslovenia) Estos Ejemplos Comparativos 2 y 3 son ambos polvos de negro de carbono obtenidos por procedimientos de la técnica anterior. La composición de los materiales de carbono se da en la Tabla 3 a continuación y el análisis de hidrocarburos poliaromáticos se da en la Tabla 4 a continuación.

TABLA 3 Comparación del material de carbón obtenido por la invención y la técnica anterior.

Ejemplo	Negro de carbono, %	Material residual, %	Volátiles, %	Humedad, %	PAH, mg/kg	Total
6	85,0	13,3	0,9	0,8	0,0	100,0
7	75,6	21,4	2,4	0,7	0,0	100,0
Ejemplo comparativo 1	82,5	13,4	2,9	1,2	71,0	100,0
Ejemplo comparativo 2	79,9	13,1	5,6	1,4	60,0	100,0
Ejemplo comparativo 3	67,0	17,0	15,2	0,8	15,0	100,0

10

TABLA 4 Contenido de PAH para el material de carbonización enumerado en la Tabla 3

Hidrocarburos Poliaromáticos	Unidades	Ej. 6	Ej. 7	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3
Naftaleno	mg/kg	<0,050	< 0,14	39,00	7,0	1,3
Acenaftileno	mg/kg	<0,050	<0,14	< 0,2	0,43	<0,05
Acenafteno	mg/kg	<0,050	< 0,14	< 0,2	1,4	0,52
Fluoreno	mg/kg	<0,050	<0,14	< 0,2	2,0	0,46
Fenantreno	mg/kg	<0,050	< 0,14	5,3	6,9	1,2
Antraceno	mg/kg	<0,050	<0,14	1,5	2,5	0,63
Fluoranteno	mg/kg	<0,050	< 0,14	1,3	5,1	1,70
Pireno	mg/kg	<0,050	<0,14	2,4	9,8	2,50
Benz[a]antraceno	mg/kg	<0,050	< 0,14	2,3	7,0	1,3
Criseno	mg/kg	<0,050	<0,14	2,00	8,0	1,4
Benzo[x]fluoranteno en la que x es b; j; k; o j, k	mg/kg	<0,050	< 0,14	2,1	9,0	2,2
Benzo[a]pireno	mg/kg	<0,050	<0,14	2,0	7,5	1,7
Dibenz[a,h]antraceno	mg/kg	<0,050	< 0,14	0,21	0,69	<0,05
Benzo[ghi]perileno	mg/kg	<0,050	<0,14	0,63	1,2	<0,05
Indeno[1,2,3-cd]pireno	mg/kg	<0,050	<0,14	1,4	2,3	<0,05

Molienda

5 Los materiales de Carbón obtenidos en los Ejemplos 6 y 7 se molieron en un aparato de molienda AFG 100 de laboratorio (de Hosokawa Alpine). El aparato de molienda se hizo funcionar a una temperatura de 20 °C y 22 000 rpm usando aire como el medio a una presión de 3 bar, la alimentación se añadió directamente al molinero a través de 3 boquillas con un diámetro de 1,9 mm.

10 El producto molido se midió para la distribución del tamaño de partícula (D50 y D99) usando difracción de láser húmedo en un Malvern Mastersizer S Ver 2.19. La lente de rango era de 300 RF mm, la longitud del haz era de 2,40 mm. El modo de análisis utilizado fue Polydisperse. Se usó una mezcla, Morvet® + Supragil® comercialmente disponibles (usado en una proporción de 70:30) como agente humectante y se aplicó ultrasonido externo para evitar la agregación de las partículas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5 y la Tabla 6 a continuación. En la Tabla 6 a continuación, se llevaron a cabo mediciones en dos negros de horno comercialmente disponibles indicados como el Ejemplo Comparativo 4 (N550 de Birla Carbón) y el Ejemplo Comparativo 5 (N660 de Birla Carbón).

15 TABLA 5 Distribución del tamaño de partícula del polvo de negro de carbono molido según la invención.

Ejemplo	Aparato de molienda usado	D99	D50	BET
2B	Vibratorio + chorro de aire (1,3 kWh/kg)	5,4µm	1,4 µm	90,4 m2/g
2B	Vibratorio + chorro de aire (1,3 kWh/kg)	9,2 µm	2,3 µm	83,9 m2/g
2B	Vibratorio	35,0 µm	9,0 µm	70,7 m2/g
6	Vibratorio + chorro de aire	4,14 µm	0,95 µm	Sin vibración
7	Vibratorio + chorro de aire	395 µm	0,80 µm	Sin vibración

TABLA 6 Distribución del tamaño de partícula y área superficial BET de polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho (de acuerdo con la invención) y negro de horno (técnica anterior).

Ejemplo	Tipo de polvo de negro de carbono	Distribución de tamaño de partícula	Área de superficie BET, m ² /g
Ejemplo comparativo 4	N550 (Horno)	[D50<2,06µm / D99<6,2µm]	40-49
Ejemplo comparativo 5	N660 (horno)	[D50<2,6µm / D99<10,9µm]	33-39
2	Derivado de caucho de desecho	[D50<1,56µm / D99<5,4µm]	90,4

20 **Composición de caucho EPDM**

Las composiciones de caucho se prepararon mezclando polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho o carbón derivado de horno comercialmente disponible con un caucho de EPDM y otros componentes como se muestra en la Tabla 7.

TABLA 7 Composición de un caucho de EPDM que comprende negro de carbono derivado de caucho de desecho.

Ingrediente	PHR
Keltan 8340A (EPDM)	100
Negro de carbono del Ej. 2 o ejemplo comparativo 4 o ejemplo comparativo 5	110

ES 2 675 128 T3

Aceite parafínico	70
Oxido de Zinc	5
Ácido Esteárico	1
Sulfuro-80	1,9
ZDEC-80	2,5
MBT-80	0,6
TMTD-80	0,6
Total	291,6

La composición del caucho disponible comercialmente utilizado (Keltan) se explica con mayor detalle en la Tabla 8 a continuación.

TABLA 8 Composición de Keltan® 8340A

Keltan 8340A	Valor
Etilideno norborneno, % en peso	5,5
Aceite, % en peso	0,0
Etileno, %	55
ML (1+4) 125 °C	80

5

Las medidas de las propiedades mecánicas de las composiciones de caucho se resumen en la Tabla 9 a continuación. El ejemplo comparativo 6 es una composición de caucho de acuerdo con la tabla 7 en la que se usa un negro de carbono de acuerdo con el ejemplo comparativo 4. El Ejemplo Comparativo 7 es una composición de caucho de acuerdo con la Tabla 7 en la que se usa un negro de carbono de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 5. El Ejemplo 8 es una composición de caucho según la Tabla 7 en la que se usa un negro de carbono según el Ejemplo 2 (después de las etapas 2A y 2B).

10

TABLA 9 Propiedades mecánicas de las composiciones de caucho de EPDM que comprenden negro de carbono derivado de desecho y negro de carbono derivado del horno.

Ejemplo de composición de caucho	Negro de carbono	Resistencia a la tracción (MPa) #1	M100 (MPa) #2	M300 (MPa) #3	Fatiga a la flexión de DeMattia (kilociclos) #4	Resiliencia por rebote (Schob) #5
Ej. Comp. 6	Ej. Comp. 4	15,9	3,1	10,4	>20	40
Ej. Comp. 7	Ej. Comp. 5	15,5	2,5	8,8	>20	43
Ej. 8	Ej. 2	15,7	1,8	6,7	>20	46

#1: La resistencia a la tracción se midió de acuerdo con ISO 37-2011.
 #2: M100 se midió de acuerdo con ISO 37-2005.
 #3: M300 se midió de acuerdo con ISO 37-2005.
 #4: fatiga a la flexión de DeMattia se midió de acuerdo con ASTM D2230-2012.
 #5: Resiliencia por rebote (Schob) se midió de acuerdo con ISO4662-2009.

Las mediciones mostradas en la Tabla 8 muestran claramente que la composición de caucho de EPDM del Ejemplo 8 según la presente invención tiene unos módulos de rigidez M100 y M300 mucho más bajo mientras se mantiene la resistencia a la tracción en comparación con las composiciones de caucho de la técnica anterior.

- 5 Tal combinación de propiedades permite una mayor carga de los polvos de negro de carbono de acuerdo con la presente invención en comparación con los polvos de negro de carbono de la técnica anterior sin comprometer las propiedades físicas. Esto dará como resultado un costo compuesto reducido debido a una mayor dilución del polímero más caro.

Compuesto de caucho SBR

- 10 Las composiciones de caucho se prepararon mezclando polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho o carbón derivado de horno comercialmente disponible con un caucho SBR y otros componentes como se muestra en la Tabla 10. Las composiciones de caucho se hicieron de acuerdo con ASTM D3191-2010.

TABLA 10 Composiciones de caucho SBR

Ingrediente	PHR
SBR 1500	100
Negro de carbono de ej. 2 o Ej. Comp. 4 o Ej. Comp. 5	50
Óxido de Zinc	3
Azufre - 80	1,75
TBBS	1
Ácido esteárico	1

- 15 La composición del caucho disponible comercialmente (SBR 1500) se explica con mayor detalle en la Tabla 11 a continuación.

TABLA 11 La especificación del SBR 1500 SBR 1500

SBR 1500	Valor
Polimerización	frío, emulsión
ML (1+4) 100 °C	52
Estireno vinculado, % en peso	23,5

- 20 Las mediciones de las propiedades mecánicas de las composiciones de caucho se resumen en la Tabla 12 a continuación. El Ejemplo Comparativo 8 es una composición de caucho de acuerdo con la Tabla 9 en la que se usa un negro de carbono de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 4. El Ejemplo Comparativo 9 es una composición de caucho según la Tabla 9 en la que se usa un negro de carbono de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 5. El

Ejemplo 9 es una composición de caucho según la Tabla 9 en la que se usa un negro de carbono según el Ejemplo 2 (después de las etapas 2A y 2B).

TABLA 12 Propiedades mecánicas de composiciones de caucho SBR que comprenden negro de carbono derivado de desecho y negro de carbono derivado del horno

Ejemplo de composición de caucho	Negro de carbono	Resistencia a la tracción (MPa) #1	M100 (MPa) #2	M300 (MPa) #3	elongación (%) #4	Fatiga a la flexión DeMattia (kilociclos) #5	Resiliencia por rebote (Schob) #6
Ej. Comp. 8	Ej. Comp. 4	25,2	3,5	17,2	450	5	52
Ej. Comp.9	Ej. Comp. 5	21,6	2,5	12,4	500	20	55
Ej. 9	Ej. 2	25,1	2,1	10,3	535	20	55

#1: Resistencia a la tracción se midió de acuerdo a ISO 37-2011.
 #2: M100 se midió de acuerdo con ISO 37-2005.
 #3: M300 se midió de acuerdo con ISO 37-2005.
 #4: Elongación se midió de acuerdo con ISO 37-2005.
 #5: Fatiga a la flexión DeMattia se midió de acuerdo a ASTM D2230-2012.
 #6: Resiliencia por rebote (Schob) se midió de acuerdo a ISO4662-2009.

- 5 De manera similar a las composiciones de caucho EPDM indicadas anteriormente, la composición de caucho SBR del Ejemplo 9 según la presente invención tiene módulos de rigidez M100 y M300 mucho más bajo y una elongación mucho mayor en comparación con las composiciones según los Ejemplos Comparativos, mientras se mantiene la resistencia a la tracción.
- 10 La composición del Ejemplo 9 tiene una combinación particularmente superior de propiedades mecánicas con respecto a las composiciones comparativas. El ejemplo comparativo 8 tiene una alta resistencia a la tracción, pero la elongación es baja y la fatiga por flexión es especialmente baja. El ejemplo comparativo 9 tiene una elongación razonable y fatiga por flexión, pero la resistencia a la tracción es baja. La composición del Ejemplo 9 tiene buenas propiedades en todos estos aspectos.
- 15 Tal combinación de propiedades permite una mayor carga de los polvos de negro de carbono de acuerdo con la presente invención en comparación con los polvos de negro de carbono de la técnica anterior sin comprometer las propiedades físicas.

Actividad del ZnO en polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho

- 20 Con el fin de evaluar la actividad del óxido de zinc (ZnO) se llevaron a cabo varias pruebas. El óxido de zinc tiene un efecto sobre la densidad de reticulación. Preferiblemente, se usa la cantidad más baja de ZnO que aún proporcionará la densidad de reticulación máxima. En otras palabras, se prefiere mantener la cantidad de ZnO lo más baja posible. Por lo tanto, se busca un negro de carbono que proporcione la máxima densidad de reticulación a una baja cantidad de ZnO.
- 25 Se prepararon y vulcanizaron composiciones de caucho que comprenden SBR 1500 (ASTM D3191-2010), un polvo de negro de carbono (del Ejemplo 2 o del Ejemplo Comparativo 4) y diversas cantidades de óxido de zinc. A partir de sus resultados, se determinó la cantidad de ZnO a la que se obtuvo la densidad máxima de reticulación.
- Una composición de caucho que comprende negro de carbono según el ejemplo comparativo 4 mostró una densidad de reticulación máxima a 3 % en peso agregado ZnO.
- 30 La composición que comprende el polvo de negro de carbono del Ejemplo 2 mostró una densidad de reticulación máxima a 1,5 % en peso agregado ZnO. Un aumento del ZnO agregado a 3 % en peso no proporcionó un aumento adicional de la densidad de reticulación.
- A partir de estos experimentos puede deducirse que se requiere menos ZnO cuando se usa el negro de carbono de acuerdo con la presente invención en comparación con la técnica anterior. Las presentes invenciones creen, sin pretender imponer ninguna teoría, que el negro de carbono de acuerdo con la presente invención ya comprende una

cierta cantidad de ZnO, de modo que la adición de ZnO adicional durante la composición del caucho puede reducirse significativamente, lo cual es un beneficio de la presente invención.

Los experimentos anteriores muestran claramente que uno o más objetos de la presente invención se obtienen mediante las realizaciones citadas anteriormente y en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para reciclar un caucho de desecho, en particular neumáticos, cuyo procedimiento comprende las siguientes etapas:
 - i) pirolizar un caucho de desecho para obtener un material de carbón;
 - 5 ii) moler el material de carbón obtenido en la etapa i) para obtener un polvo de negro de carbono;

caracterizado porque la pirólisis en la etapa i) comprende al menos un proceso de pirólisis de dos etapas, en el que dicho proceso de pirólisis de dos etapas comprende:

 - a) una primera etapa de pirólisis para obtener un material de carbón intermedio y
 - 10 b) una segunda etapa de pirólisis para obtener un material de carbón, en el que la primera etapa de pirólisis a) se lleva a cabo en un primer horno rotatorio y la segunda etapa de pirólisis b) se lleva a cabo en un segundo horno rotatorio, en el que la temperatura durante la primera etapa de pirólisis a) es 500-800 °C y la temperatura durante la segunda etapa de pirólisis b) está entre 550-800 °C, la temperatura durante la segunda etapa de pirólisis b) es más alta que la temperatura durante la primera etapa de pirólisis a).
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la al menos primera etapa de pirólisis a) el porcentaje de volátiles presentes en dicho caucho de desecho se reduce a una cantidad de aproximadamente 5-10 % en peso basado en el peso total del material del carbón intermedio, y en el que el material de carbón intermedio se introduce en la segunda etapa de pirólisis b) en la que el porcentaje de volátiles se reduce adicionalmente a un porcentaje de menos de 2,5 % en peso, preferiblemente menos de 2,0 % en peso basado en el peso total del material de carbón, en el que fluye un flujo continuo de gas a través de un horno rotativo utilizado en al menos una
 - 20 de dichas etapas de pirólisis a) y b).
3. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1-2, en el que la temperatura durante la primera etapa de pirólisis a) es 600-700 °C y preferiblemente 630-670 °C, la temperatura durante la segunda etapa de pirólisis b) está entre 650-750 °C y preferiblemente 680-720 °C.
- 25 4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la temperatura en la segunda etapa de pirólisis b) es al menos 30 °C, preferiblemente al menos 50 °C, más preferiblemente al menos 80 °C mayor que en la primera etapa de pirólisis a).
5. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1-4, en el que el tiempo de residencia de cada uno de la primera etapa de pirólisis a) y la segunda etapa de pirólisis b) están independientemente entre 20-50 minutos, preferiblemente entre 25-45 minutos y más preferiblemente 30-40 minutos, y preferiblemente el tiempo de
 - 30 residencia de cada una de la primera etapa de pirólisis a) y la segundo la etapa de pirólisis b) tiene la misma duración.
6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 1-5, en el que en la segunda etapa de pirólisis b) el porcentaje de volátiles se reducen a menos de 1,0 % en peso, basado en el peso total del material de carbón.
- 35 7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones precedentes, en el que la molienda de la etapa ii) se lleva a cabo de tal manera que el polvo de negro de carbono obtenido de la etapa ii) tenga una distribución de tamaño de partícula de D50<10 µm y D99<40 µm, preferiblemente una distribución de tamaño de partícula de D50<5 µm y D99<20 µm, más preferiblemente una distribución de tamaño de partícula de D50<1 µm y D99<10 µm, incluso más preferentemente una distribución de tamaño de partícula de D50<0,5 µm y D99<2 µm.
- 40 8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones precedentes, en el que una etapa adicional de granulación ((etapa iii)) se lleva a cabo después de la etapa ii), en el que la granulación de la etapa iii) se lleva a cabo mezclando un agente de unión con el polvo de negro de carbono obtenido en la etapa ii) y granulación de la mezcla así obtenida para obtener un polvo de negro de carbón granulado.
9. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el horno rotatorio es un
 - 45 recipiente cilíndrico, inclinado ligeramente hacia la horizontal, que se gira alrededor de su eje, en el que el material a procesar se alimenta a un extremo superior del cilindro y gradualmente se mueve hacia abajo hacia un extremo inferior a medida que el horno gira.
10. Un polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho, en el que el polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho comprende:
 - 50 a) 60-98 % en peso de negro de carbono,
 - b) menos de 2,0 % en peso de volátiles

c) 0-30 % en peso de sílice

y que tiene un contenido de hidrocarburos poliaromáticos (PAH) menor de 0,50 mg/kg.

5 11. El polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dicho polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho tiene un contenido de hidrocarburos poliaromáticos (PAH) menor de 0,25 mg/kg, más preferiblemente menos de 0,01 mg/kg.

10 12. El polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 10-11, que comprende además óxido de zinc en una cantidad de 1-5 % en peso, basado en el peso total del polvo de negro de carbono, y/o sulfuro de zinc en una cantidad de 1-5 % en peso, basado en el peso total del polvo de negro de carbono, en donde la relación entre dicho óxido de zinc y dicho sulfuro de zinc está entre 1:10 a 10:1, preferiblemente entre 1:2 y 2:1.

15 13. El polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 10-12, que tiene el área de superficie BET de al menos 60 m²/g, preferiblemente al menos 70 m²/g y aún más preferiblemente un área de superficie BET de al menos 75 m²/g, que tiene un STSA (área de superficie de espesor estadístico) de entre 46-86 m²/g, preferiblemente 59-79 m²/g, incluso más preferiblemente 64-74 m²/g, que tiene un número de absorción de aceite entre 67-97 m³/g, preferiblemente entre 72-92 m³/g, más preferiblemente entre 77-87 m³/g, y que tiene un tamaño de partícula primaria de entre 20-40 nm, preferiblemente entre 26-36 nm, más preferiblemente entre 28-34 nm.

20 14. Un gránulo de negro de carbono derivado de caucho de desecho que comprende un polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 10-13 y un agente de unión, en el que la cantidad de agente de unión es 0,5-1,0 % en peso

25 15. El uso de un polvo de negro de carbono derivado de caucho de desecho de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 10-13, u obtenido de acuerdo con el procedimiento de una cualquiera o más de las reivindicaciones 1-9 como un relleno o un agente de refuerzo en una composición de caucho, una tinta, una pintura, un betún, una composición termoplástica o un elastómero termoplástico.

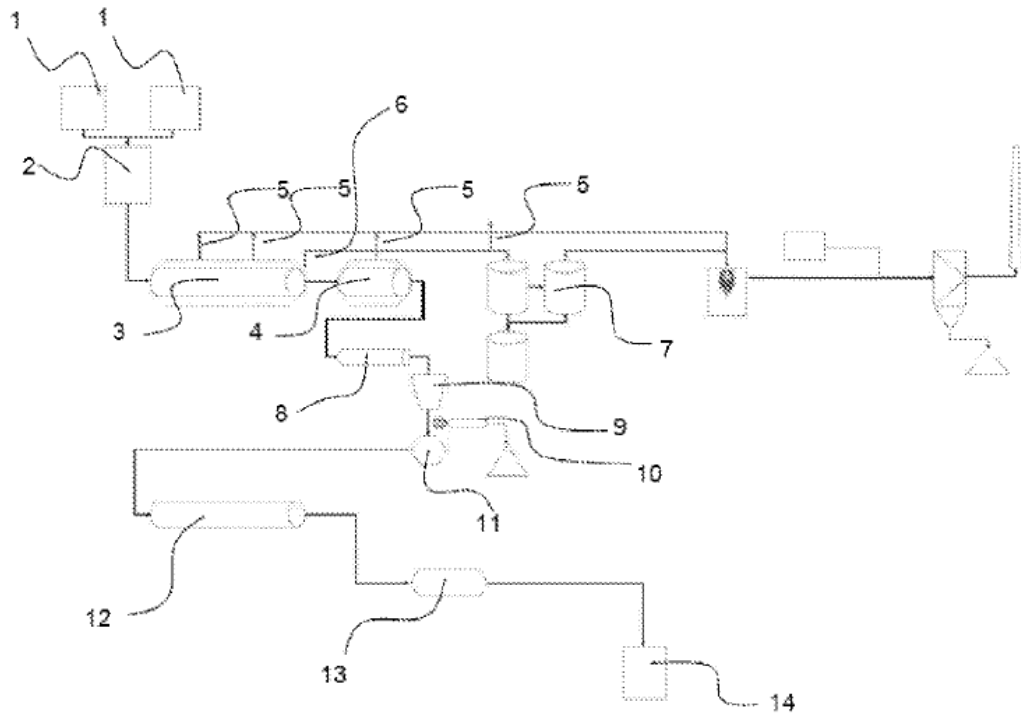


Fig. 1