



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 779 010

51 Int. CI.:

**B07C 5/34** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 17.01.2017 PCT/NL2017/050024

(87) Fecha y número de publicación internacional: 27.07.2017 WO17126958

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 17.01.2017 E 17703807 (2)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 04.03.2020 EP 3405297

(54) Título: Un procedimiento y aparato de clasificación de neumáticos

(30) Prioridad:

20.01.2016 NL 2016124

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 13.08.2020

(73) Titular/es:

BLACK BEAR CARBON B.V. (100.0%) Winnerstraat 28 6031 NL Nederweert, NL

(72) Inventor/es:

WIROKARSO, DION y GERAERTS, MARVIN

(74) Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo** 

#### **DESCRIPCIÓN**

Un procedimiento y aparato de clasificación de neumáticos

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

La presente invención se refiere a un procedimiento para clasificar neumáticos basado en sus componentes así como a un aparato para realizar dicho procedimiento. La presente invención también se refiere al uso de desecho de caucho en un procedimiento de pirólisis para obtener un material carbonizado.

Los neumáticos de turismos, camiones y todoterrenos ("OTR") son productos de ingeniería compleja. Están formados por numerosos compuestos de caucho diferentes, muchos tipos diferentes de negro de humo, rellenos tales como arcilla y sílice, y productos químicos y minerales añadidos para permitir o acelerar la vulcanización. Los neumáticos también tienen varios tipos de tela para refuerzo y varios tipos y tamaños de acero. Parte del acero está retorcido o trenzado en cables fuertes.

En formulaciones compuestas, el caucho natural reduce la generación interna de calor en los neumáticos, mientras ofrece alta resistencia mecánica. Se usa en muchas partes del neumático, usado principalmente para la banda de rodadura de neumáticos de camiones y excavadoras. Los elastómeros sintéticos se deforman bajo tensión y vuelven a su forma original cuando se retira la tensión (histéresis). Esta propiedad es extremadamente valiosa para la fabricación de neumáticos de alto agarre. El caucho sintético también proporciona otras propiedades específicas, más notablemente en las áreas de longevidad y resistencia a la rodadura. Se usa principalmente para neumáticos de turismos y motocicletas, ya que les proporciona un buen rendimiento de agarre.

El negro de humo agregado al compuesto de caucho produce un aumento de diez veces en la resistencia al desgaste de los neumáticos. Representa de 25 a 30 % de la composición del caucho y da a los neumáticos su color distintivo. De hecho, este color es muy eficaz al actuar contra los rayos ultravioleta para evitar que el caucho se fisure y agriete. La sílice, obtenida de arena, tiene propiedades que se han reconocido durante mucho tiempo, incluyendo resistencia mejorada de compuestos de caucho al desgarro, especialmente una baja resistencia a la rodadura, buen agarre sobre una superficie fría y longevidad excepcional. La sílice amorfa, gel de sílice, se produce por acidificación de soluciones de silicato sódico. El precipitado gelatinoso se lava primero y luego se deshidrata para producir sílice microporosa incolora. El azufre es un agente vulcanizante que transforma el caucho de un plástico a un estado elástico. Su acción se acompaña de productos retardantes y aceleradores utilizados simultáneamente durante la producción que optimizan la acción del calor cuando se cura el neumático. Desde entonces, se ha adoptado acero en el refuerzo de correas para neumáticos radiales. Los refuerzos metálicos dan al neumático resistencia y rigidez. El refuerzo de tela juega actualmente un papel importante en neumáticos de alto rendimiento, alta velocidad. Poliéster, nailon, rayón y aramida se usan para fabricar los refuerzos, que proporcionan resistencia añadida, resistencia y comodidad. Cada neumático tiene su propia tarjeta de identidad en las paredes laterales que es útil si se sabe descifrar. Estas marcas proporcionan información de las características técnicas de los neumáticos y su rendimiento.

El reciclaje de neumáticos o reciclaje de caucho es el procedimiento de reciclaje de neumáticos (generalmente neumáticos de vehículos) que ya no son adecuados para su uso en vehículos debido a desgaste o daños irreparables (tales como pinchazos). Estos neumáticos también se conocen como neumáticos de "Fin de vida útil" (ELT). Estos neumáticos se encuentran entre las fuentes de residuos más grandes y problemáticas, debido al gran volumen producido y su durabilidad. Reciclar neumáticos es, sin embargo, un procedimiento difícil y costoso y, como resultado, se gastan y acumulan millones de neumáticos cada año, a menudo en vertederos. Los neumáticos de desecho son voluminosos y ocupan una cantidad significativa de espacio, incluso si están compactados. Además, estos neumáticos usados también causan contaminación del aire si se queman.

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 carbonáceo.

El documento US5037628 desvela un procedimiento de pirólisis para recuperar materiales carbonáceos de neumáticos de desecho pirolizando los neumáticos de desecho en un procedimiento de pirólisis en una etapa para formar un material carbonizado.

El documento US2002119089 describe un procedimiento en una etapa para pirolizar neumáticos de desecho que implica el uso de un tornillo sinfín. El producto de negro de humo tiene un tamaño medio de partícula de 0,125 mm que hace que el producto solo sea adecuado para aplicaciones de baja calidad.

El documento US 2008286192 describe un procedimiento discontinuo para la pirólisis de neumáticos en dos etapas. El material carbonizado no se muele sino que se usa directamente en formulaciones de caucho.

Además, el documento WO 2013/095145 en nombre de los presentes inventores desvela un procedimiento de pirolización de neumáticos de desecho para producir un material carbonizado que se puede moler para producir un polvo de negro de humo que se puede usar como relleno o agente de refuerzo en una composición de caucho, una tinta, una pintura, un betún, una composición termoplástica o un elastómero termoplástico. Los componentes típicos de un material carbonizado son negro de humo, material residual, sílice, compuestos volátiles y agua. Dada la diversidad de neumáticos de desecho, el procedimiento según el documento WO 2013/095145 es adecuado para pirolizar restos de caucho con cantidades variables de sílice. El documento WO 2013/095145 desvela que los

neumáticos de materia prima utilizados para preparar los restos de caucho utilizados como material de partida tienen un contenido de sílice de menos de 15%, más preferentemente menos de 10 % e incluso más preferentemente menos de 5%. Sin embargo, el documento WO 2013/095145 no dice nada de ningún procedimiento para clasificar neumáticos según su contenido de sílice.

- La Patente de Estados Unidos n.º 6.525.105 se refiere a un procedimiento para separar una composición de caucho no vulcanizado que contiene un caucho no vulcanizado y, al menos, una relleno, tal como negro de humo, sílice, óxido de zinc, y carbonato de calcio, en el que la composición de caucho no vulcanizado se sumerge en un disolvente orgánico que contiene 0,01 a 50 % en peso de un peróxido con o sin agitación para licuar la composición de caucho no vulcanizado para separación del componente de caucho y el componente de relleno en la composición de caucho no vulcanizado, en el que dicha inmersión se realiza de tal manera que la relación de la composición de caucho no vulcanizado (mg)/disolvente orgánico (ml) es hasta 30, y en el que dicho procedimiento comprende además las etapas de retirar el componente de relleno separado del sistema de reacción y añadir más composición de caucho no vulcanizado y/o disolvente orgánico al sistema de reacción.
- La Patente de Estados Unidos n.º 4.836.386 se refiere a un aparato para clasificar neumáticos dispuestos de forma sustancialmente horizontal que tienen perlas anulares superiores e inferiores separadas verticalmente de un medio de transporte que tiene neumáticos de diversos tipos dispuestos en el medio de transporte que comprende: (a) medios de identificación adaptados para determinar los tipos de neumáticos en los medios de transporte; y (b) medios de transporte generalmente movibles horizontalmente que responden a los medios de identificación para retirar un neumático en un movimiento generalmente deslizante horizontal del medio de transporte en el que los medios de transporte incluyen un miembro de brazo montado de manera pivotante que se acopla a un área del talón superior del neumático y provoca una ligera elevación de un lado solo del neumático debajo del área del talón superior enganchado para permitir el movimiento de deslizamiento lateral del neumático desde los medios de transporte con una reducción de la resistencia a la fricción debido al levantamiento de un lado sin levantar completamente el neumático del medio de transporte cuando se desplazado por los medios de transporte
- La patente de Estados Unidos n.º US 4.778.060 se refiere a un aparato de clasificación que clasifica los neumáticos según un código alfanumérico asignado a un fabricante de neumáticos portado por ellos, código que se imprime a intervalos predeterminados, directamente en la banda de rodadura de cada neumático. El código se lee ópticamente mediante una cámara de exploración en línea. La información se procesa mediante un microprocesador que controla la descarga de neumáticos en una cinta transportadora desde la que se expulsan según los conjuntos en los que se han clasificado los neumáticos. Un sistema que usa el aparato está adaptado a una situación en la que un artículo debe identificarse mediante un código alfanumérico, transferirse a una estación de procesamiento en la que se procesa, luego transferirse a una estación de salida desde la que se descarga a un transportador principal que suministra transportadores de clasificación.
- La solicitud de patente europea EP 2 532 610 se refiere a un aparato de clasificación de neumáticos para clasificar neumáticos leyendo información de las marcas de identificación de neumáticos (identificadores de neumáticos), tales como códigos de barras, formadas en la superficie de los neumáticos.
  - Se conocen sistemas de clasificación y procedimientos de clasificación de neumáticos de los documentos WO 2014/005438 y alemán Offenlegungsschrift DE 40 03 980.
- El documento alemán Offenlegungsschrift DE 44 05 540 se refiere a un procedimiento para medir la distribución de sílice en una mezcla de polímeros en la que las partículas de sílice se colorean en una solución de disolvente/pigmento y luego se registran y analizan ópticamente.

45

- El documento WO 2011/159269 se refiere a un procedimiento para clasificar material, en el que hay varias clasificaciones potenciales disponibles, comprendiendo el procedimiento actos de detectar rayos X fluorescentes del material, detectar emisiones ópticas emitidas por un plasma como resultado de vaporización de una parte del material; y clasificar el material basado en los rayos X detectados y emisiones ópticas detectadas, incluyendo actos de reducir el número de clasificaciones potenciales mediante análisis de solo uno de los dos tipos de emisiones: los rayos X detectados o las emisiones ópticas detectadas; y seleccionar una de las clasificaciones reducidas mediante analizado solo el segundo tipo de emisión que no se analizó, incluido el análisis de las emisiones ópticas detectadas y el análisis de los rayos X detectados.
- La solicitud de patente europea EP 0 652 430 se refiere a un procedimiento para determinar la concentración y distribución de negro de humo en compuestos de caucho y otros materiales que contienen negro de humo utilizando rayos láser pulsados enfocados en la superficie del material, cada una de las cuales produce un plasma con una radiación característica de elementos o moléculas contenidos en la misma y dividen la superficie con sus regiones finales en áreas de cuadrícula en las que se ubican los puntos de medición formados por los focos del rayo láser, mediante lo que la radiación característica, dispersa espectralmente en forma de líneas espectrales o bandas de moléculas, se mide mediante una unidad detectora y, por tanto, a partir de los valores de concentración calculados por referencia a las relaciones numéricas de las intensidades de radiación de elementos/moléculas seleccionados con almacenamiento posterior y asignación a los puntos de medición pertinentes, se establece la curva del valor de concentración al menos sobre una sección de la superficie.

El documento JPH07333145 se refiere a un dispositivo de medición de concentración de inclusión de azufre para una lámina de caucho, que permite medir la concentración de azufre contenida en una lámina de caucho sin interrumpir un procedimiento de fabricación.

El documento WO2015/162443 se refiere a un aparato para cortar las paredes laterales de neumáticos, en el que el neumático está sujeto por mandíbulas que se deslizan sobre una placa giratoria, y las paredes laterales están separadas de la banda de rodadura por cuchillas transversales, opuestas.

5

10

25

30

35

40

45

50

55

El documento WO2005/077538 se refiere a un aparato de reciclaje de neumáticos para triturar y reciclar neumáticos y, en particular, neumáticos de caucho para vehículos que están reforzados con alambre de metal.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para clasificar neumáticos que sea altamente preciso y pueda realizarse sin una etapa de destruir primero el neumático antes de la etapa de clasificación.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para controlar la calidad del negro de humo en un procedimiento de pirolización de neumáticos de desecho para producir un material carbonizado que comprende negro de humo.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para clasificar neumáticos, procedimiento que puede realizarse de forma continua.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para clasificar neumáticos, procedimiento que puede realizarse en neumáticos procedentes de cualquier vehículo, tal como turismos, camiones, motocicletas y vehículos agrícolas.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para clasificar neumáticos, procedimiento que no utiliza una base de datos compleja que contiene marcas de identificación de neumáticos.

Un aspecto de la presente invención es separar los neumáticos de desecho en al menos dos corrientes debido a la influencia de la composición de estos neumáticos de desecho en la calidad del negro de humo producido en un procedimiento de pirólisis.

El presente procedimiento para clasificar neumáticos en función de sus componentes se caracteriza porque los neumáticos se clasifican en función de su contenido de sílice, en el que el contenido de sílice de los neumáticos se mide utilizando una o más tecnologías basadas en sensores elegidas del grupo de resistividad eléctrica (ER), fluorescencia de rayos X (XRF), infrarrojo cercano (NIR) y espectroscopía de plasma inducido por láser (LIPS).

Mediante el uso de esta tecnología de clasificación, los inventores podrán controlar el contenido de sílice en la producción de negro de humo en un procedimiento de pirolización de neumáticos de desecho para producir un material carbonizado que contenga negro de humo.

En el presente procedimiento para clasificar neumáticos, el contenido de sílice de los neumáticos se mide usando una o más tecnologías basadas en sensores elegidas del grupo de resistividad eléctrica (ER), fluorescencia de rayos X (XRF), infrarrojo cercano (NIR) y espectroscopía de plasma inducido por láser (LIPS). Mediante el uso de esta tecnología de clasificación, los inventores podrán controlar el contenido de sílice en la salida de negro de humo a ± 1 % en peso entre un intervalo de -5 % a 25 %. La resistividad eléctrica (ER) se refiere a una medición en la que se utiliza un probador de aislamiento eléctrico para medir la resistividad superficial de un neumático. Como la sílice puede identificarse como aislante, cuanto mayor es el contenido de sílice de un neumático, mayor es su resistividad superficial. La espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR) (NIRS) es un procedimiento espectroscópico que utiliza la región del infrarrojo cercano del espectro electromagnético (de aproximadamente 700 nm a 2500 nm) en la que los espectros se utilizan para asignar características específicas a componentes químicos específicos. La espectroscopía de plasma inducido por láser (LIPS) o espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS) es un tipo de espectroscopía de emisión atómica que utiliza un pulso láser altamente energético como fuente de excitación en la que el láser se enfoca para formar un plasma, que atomiza y excita las muestras. En otra realización del presente procedimiento para clasificar neumáticos, el contenido de sílice de los neumáticos se mide usando una combinación de tecnologías basadas en sensores elegidas del grupo de resistividad eléctrica (ER), fluorescencia de rayos X (XRF), infrarrojo cercano (NIR) y espectroscopía de plasma inducido por láser (LIPS).

Un procedimiento preferente para clasificar neumáticos se basa en fluorescencia de rayos X (XRF). Tal fluorescencia de rayos X (XRF) es la emisión de rayos X "secundarios" (o fluorescentes) característicos de un material que se ha excitado por impacto con rayos X de alta energía o rayos gamma. La radiación que se usa preferentemente en la presente tecnología XRF es radiación X. Los fotones de rayos X tienen una energía menor que la radiación gamma. Un ejemplo de tal aparato de medición es un analizador XRF en línea, concretamente el modelo CON-X03M, producido por Baltic Scientific Instruments. Tal aparato usa una geometría cercana de unidad de medición y evacuación parcial de aire del espacio de medición. El enfoque del dispositivo de medición a la superficie del material que se analiza es un aspecto importante de la medición de XRF de los elementos de luz: los fotones XRF, que emiten, tienen muy bajas energías y se absorben fácilmente en el espacio de aire entre la superficie de la muestra y el analizador. Los presentes inventores descubrieron que una distancia menor al material que contiene silicio y la evacuación del aire de la celda

de medición brinda la oportunidad de detectar la línea de XRF del silicio que surge del material con mayor precisión y menor límite de detección, lo que resulta en una mayor calidad y confiabilidad de los resultados.

En el procedimiento según la presente invención, no es necesario pretratar los neumáticos a clasificar. Esto significa que los neumáticos no destruidos se utilizan como material de partida. Sin embargo, en la práctica los materiales identificados como no neumáticos, tales como plástico, papel, arena y piedras, se retiran preferentemente antes de comenzar el procedimiento de clasificación previa. Para evitar señales de interferencia no deseadas o señales de baja intensidad, es preferente que la superficie de los neumáticos en la que se va a realizar la medición esté seca. El término "seco" significa la ausencia de una capa de humedad o presencia de gotas de agua. Tenga en cuenta que "seco" no significa 0 % de humedad, dado que el aire que rodea los neumáticos está a veces húmedo como resultado de un entorno natural.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Los presentes inventores descubrieron que es preferente realizar la medición en la superficie de la banda de rodadura de los neumáticos. Los presentes inventores descubrieron que la mayor parte de la sílice utilizada en un neumático está presente en la superficie de la banda de rodadura y no en la pared lateral. Por tanto, la medición del contenido de sílice se realiza preferentemente en esa parte del neumático en la que predomina el contenido de sílice. Una llanta radial moderna para turismos está compuesta de varios compuestos de caucho, de los que la banda de rodadura es el mayor porcentaje individual, es decir, aproximadamente 33 % en peso.

Para poder controlar el contenido de sílice en la producción de negro de humo en un procedimiento de pirolización de neumáticos de desecho, es preferente que los neumáticos se clasifiquen en una corriente de bajo contenido de sílice y una corriente de alto contenido de sílice. Es preferente que la corriente de bajo contenido de sílice consista en neumáticos en la que el 90 % de los neumáticos tiene un porcentaje de sílice inferior a 15 % en peso y que la corriente de alto contenido de sílice consista en neumáticos en la que el 90 % de los neumáticos tiene un porcentaje de sílice superior a 15 % en peso, en el que el porcentaje en peso se basa en el peso total del neumático.

De acuerdo con otra realización preferente, es preferente que los neumáticos se clasifiquen en una corriente de bajo contenido de sílice y una corriente de alto contenido de sílice, en la que la corriente de bajo contenido de sílice consiste en neumáticos en la que el 95 % de los neumáticos tiene un porcentaje de sílice inferior a 15 % en peso y en la que la corriente de alto contenido de sílice consiste en neumáticos en la que el 95 % de los neumáticos tiene un porcentaje de sílice superior a 15 % en peso, en el que el porcentaje en peso se basa en el peso total del neumático.

En otra realización, los neumáticos se clasifican en varias corrientes, es decir, corrientes que tienen cada una un intervalo diferente de contenido de sílice. Tenga en cuenta que algunas corrientes pueden tener un intervalo superpuesto de contenido de sílice. Por tanto, la presente invención no está restringida explícitamente a solo dos corrientes, es decir, una corriente de bajo contenido de sílice y una corriente de alto contenido de sílice, sino que también puede obtenerse un mayor número de corrientes.

En otra realización también es posible que una corriente ya clasificada se someta a una etapa adicional de clasificación. Por ejemplo, la primera etapa de clasificación proporciona un reparto bruto de los neumáticos y después de esa etapa de clasificación inicial, una de las corrientes obtenidas previamente se somete a un procedimiento de clasificación. Por ejemplo, un punto de recogida de neumáticos ha realizado una etapa de clasificación inicial, por ejemplo, neumáticos de automóviles y neumáticos de camiones. Los neumáticos de automóviles se someten a una etapa de clasificación, especialmente según el presente procedimiento para clasificar neumáticos basado en su contenido de sílice. Tenga en cuenta que la ubicación del punto de recogida de neumáticos puede ser diferente de la ubicación en la que se realiza el presente procedimiento.

Según un modo continuo del presente procedimiento para clasificar neumáticos basado en su contenido de sílice, los neumáticos a clasificar se colocan en un transportador, en el que los neumáticos así colocados se transportan mediante el transportador a al menos una estación para medir el contenido de sílice de los neumáticos, en el que la estación comprende además medios para analizar los datos proporcionados por el procedimiento de medición y medios para proporcionar una señal para separar los neumáticos así medidos en la corriente de bajo contenido de sílice y la corriente de alto contenido de sílice.

En una realización del presente procedimiento, la corriente de alto contenido de sílice se destruye en un procedimiento de destrucción en al menos una corriente de banda de rodadura que comprende alto contenido de sílice y una corriente de banda de rodadura que no comprende alto contenido de sílice, especialmente el porcentaje de sílice en dicha corriente de banda de rodadura que comprende alto contenido de sílice está en un intervalo de 20-50 % en peso, preferentemente 30-40 % en peso, basado en el peso total de dicha corriente de banda de rodadura que comprende alto contenido de sílice. Además, el porcentaje de sílice en dicha corriente de alto contenido de sílice sin banda de rodadura está preferentemente en un intervalo inferior a 5 % en peso, más preferentemente inferior a 2 % en peso, basado en el peso total de dicha corriente de banda de rodadura que no comprende alto contenido de sílice.

En otra realización la corriente de bajo contenido de sílice se destruye en un procedimiento de destrucción en al menos una corriente de banda de rodadura que comprende bajo contenido de sílice y corriente de banda de rodadura que no comprende bajo contenido de sílice, especialmente que el porcentaje de sílice en dicha corriente de banda de rodadura que comprende bajo contenido de sílice está en un intervalo inferior a 5 % en peso, preferentemente inferior a 2 % en

peso, basado en el peso total de dicha corriente de banda de rodadura que comprende bajo contenido de sílice. Además, el porcentaje de sílice en dicha corriente de bajo contenido de sílice sin banda de rodadura está preferentemente en un intervalo inferior a 5 % en peso, más preferentemente inferior a 2 % en peso, basado en el peso total de dicha corriente de banda de rodadura que no comprende bajo contenido de sílice.

De acuerdo con estas realizaciones los neumáticos, especialmente neumáticos para turismos, se clasifican en neumáticos de sílice, es decir, una corriente de alto contenido de sílice, y en neumáticos sin sílice, es decir, una corriente de bajo contenido de sílice.

10

15

50

Los denominados neumáticos de sílice se destruyen en al menos una corriente que comprende banda de rodadura y una corriente que no comprende banda de rodadura. Los presentes inventores encontraron que en tal corriente que comprende banda de rodadura el contenido de sílice está típicamente en un intervalo de 33-38 % en peso. El contenido de negro de humo en tal corriente que comprende banda de rodadura está típicamente en un intervalo de 5-10 % en peso, en el que los negros de humo son de tamaño de partícula primario medio relativamente pequeño (por ejemplo, un tamaño de partícula primario medio en un intervalo de 18-23 nanómetros), por ejemplo, series N100, N200, N300, normas ASTM "N", ASTM 1765-14. El contenido de sílice en tal corriente que no comprende banda de rodadura es típicamente < 2 % en peso. El contenido de negro de humo en tal corriente que no comprende banda de rodadura es típicamente 25-30 % en peso, en el que los negros de humo tienen un tamaño primario medio de partícula relativamente grande (por ejemplo, un tamaño primario medio de partícula en un intervalo de 58-63 nanómetros), por ejemplo, series N500, N600, N700, normas ASTM "N", ASTM 1765-14.

Los denominados neumáticos sin sílice se destruyen en al menos una corriente que comprende banda de rodadura y una corriente que no comprende banda de rodadura. Los presentes inventores descubrieron que en una corriente que comprende banda de rodadura el contenido de sílice es típicamente < 1 % en peso. El contenido de negro de humo en tal corriente que comprende banda de rodadura está típicamente en un intervalo de 25-30 % en peso, en el que los negros de humo son de tamaño de partícula primario medio relativamente pequeño (por ejemplo, un tamaño de partícula primario medio en un intervalo de 18-23 nanómetros), por ejemplo, series N100, N200, N300, normas ASTM "N", ASTM 1765-14. Los presentes inventores descubrieron que en tal corriente que no comprende banda de rodadura el contenido de sílice es típicamente < 2% en peso. El contenido de negro de humo en una corriente que no comprende banda de rodadura está típicamente en un intervalo de 25-30 % en peso, en el que los negros de humo tienen un tamaño primario medio de partícula relativamente grande (por ejemplo, un tamaño primario medio de partícula en un intervalo de 58-63 nanómetros), por ejemplo, series N500, N600, N700, normas ASTM "N", ASTM 1765-14.

La única figura muestra el procedimiento discutido anteriormente en un diagrama de bloques. Los neumáticos 15 para turismos se separan en neumáticos de sílice 1 y neumáticos sin sílice 2. Los neumáticos de sílice 1 se separan en banda de rodadura 3 y parte distinta de banda de rodadura 4. La banda de rodadura 3 está compuesta por alto contenido de sílice 7 y bajo contenido de negro de humo (y tiene un tamaño primario medio de partícula relativamente pequeño) 8. La parte distinta de banda de rodadura 4 está compuesta por bajo contenido de sílice 9 y alto contenido de negro de humo (y que tiene un tamaño primario medio de partícula relativamente grande) 10. Los neumáticos sin sílice 2 se separan en banda de rodadura 5 y parte distinta de banda de rodadura 6. La banda de rodadura 5 está compuesta por bajo contenido de sílice 11 y alto contenido de negro de humo (y tiene un tamaño primario medio de sílice 13 y alto contenido de negro de humo (y tiene un tamaño primario medio de partícula relativamente grande) 14.

La separación de estos componentes del neumático proporcionará productos más diferenciados en comparación con diferenciar solo según el contenido de sílice. El procedimiento de separación banda de rodadura:parte distinta de la banda de rodadura puede requerir dos etapas: separar la banda de rodadura y revestimiento interior del resto del neumático, por ejemplo, utilizando una máquina como TRS T-CUT (marca registrada, Tire Recycling Solutions SA, por ejemplo, el aparato que se desvela en el documento WO2015/162443), separar la banda de rodadura del revestimiento interior, por ejemplo usando un cortador de chorro de agua.

La presente invención se refiere además a un aparato para realizar el procedimiento que se discutió anteriormente, en el que el presente aparato comprende medios para transportar neumáticos sin clasificar a una estación de medición situada corriente abajo, comprendiendo la estación de medición medios para medir el contenido de sílice de los neumáticos, comprendiendo además la estación de medición medios para analizar los datos proporcionados por los medios de medición y medios para proporcionar una señal para separar los neumáticos así medidos en la corriente de bajo contenido de sílice y la corriente de alto contenido de sílice. Puede usarse un sistema informático que incluye software y algoritmos para procesar los datos generados por los medios para medir el contenido de sílice de los neumáticos. Aquí se puede mencionar una curva de calibración como algoritmo adecuado para convertir los datos generados por los medios para medir el contenido de sílice.

Los medios para medir el contenido de sílice de los neumáticos comprenden una o más tecnologías basadas en sensores elegidas del grupo de resistividad eléctrica (ER), fluorescencia de rayos X (XRF), infrarrojo cercano (NIR) y espectroscopía de plasma inducido por láser (LIPS), en el que es preferente aplicar un procedimiento de medición según fluorescencia de rayos X (XRF). En otra realización el aparato comprende además medios para secar los neumáticos sin clasificar, situándose dichos medios para secar los neumáticos sin clasificar corriente arriba de la estación de medición que comprende medios para medir el contenido de sílice de dichos neumáticos. Como ejemplo

de tales medios para secar neumáticos se puede mencionar una estación provista de mangueras para suministrar aire a presión. El aire a suministrar puede precalentarse.

La presente invención se refiere además al uso de caucho de desecho en un procedimiento de pirólisis para obtener un material carbonizado, en el que el caucho de desecho es una corriente de bajo contenido de sílice que consiste en neumáticos en la que el 95% de los neumáticos tiene un porcentaje de sílice inferior a 15% en peso obtenido según el procedimiento de clasificación que se discutió anteriormente.

Según otra realización el caucho de desecho se obtiene en un procedimiento según la reivindicación 1 y posteriormente se usa en un procedimiento de pirólisis para obtener un material carbonizado, en el que el desecho de caucho es una corriente de alto contenido de sílice que consiste en neumáticos en la que el 95% de los neumáticos tiene un porcentaje de sílice superior a 15% en peso obtenido según el procedimiento de clasificación que se discutió anteriormente. Tal procedimiento de pirólisis comprende preferentemente al menos un procedimiento de pirólisis de dos etapas, en el que el procedimiento de pirólisis de dos etapas comprende: a) una primera etapa de pirólisis para obtener un material carbonizado intermedio y b) una segunda etapa de pirólisis para obtener el material carbonizado y en el que al menos una de las etapas a) o b) se realiza en un horno rotatorio. Un procedimiento preferente para tal procedimiento de pirólisis en dos etapas, incluidas sus condiciones de procedimiento, se ha desvelado en el documento WO 2013/095145 ya discutido en nombre de los presentes inventores.

El término "sílice", como se usa en el presente documento, se refiere a sílice o sílice amorfa, gel de sílice. Por ejemplo la sílice se produce por la acidificación de soluciones de silicato sódico. El precipitado gelatinoso se lava primero y luego se deshidrata para producir sílice microporosa incolora. Este término también incluye sílice obtenida de arena.

La invención se explicará posteriormente por medio de una serie de ejemplos en los que debe señalarse, sin embargo, que la presente invención no se limita en modo alguno a tales ejemplos.

#### **Ejemplos**

10

15

25

35

40

Las mediciones se realizaron con el analizador industrial XRF CON-X03M en línea. Se utilizó un analizador XRF con la denominada geometría cerrada de la unidad de medida. Esto significa que el tubo de rayos X y el detector están configurados de modo que el punto focal que se excita mediante la radiación de rayos X primaria en la superficie del material analizado (y que ve el detector) se coloca a una distancia de < 5 mm de la celda de medición.

El instrumento tiene un canal (punto de medición) y condiciones de excitación de muestra fácilmente variables. Las condiciones de medición se especifican en la Tabla 1.

Analizador CON-X 03M Material anódico del tubo de rayos X Ag Filtro de radiación primaria Sin filtro Voltaje del tubo de rayos X 8,0 kV Corriente del tubo de rayos X 800 μΑ 10 y 300 s Tiempo de medición Medio ambiente Temperatura ambiente/vacío 0,15 Torr Distancia entre muestra y analizador ~ 2 mm Detector XRF Si, tipo SDD

Tabla 1. Condiciones de medición

30 Medición de la superficie de banda de rodadura del neumático

Los espectros de las muestras LS (sílice baja, < 10 %, m/m) y HS (sílice alta, > 10 %, m/m) medidos desde los lados de banda de rodadura se muestran en la Figura 1. Como comparación, la Figura 1 también muestra el espectro de un cordón de caucho negro utilizado para la producción de cintas transportadoras. El material para la cinta transportadora se produce convirtiendo los polímeros correspondientes en un material de caucho más duradero mediante el procedimiento de vulcanización con azufre. La intensidad de la línea XRF de Si medida para la muestra HS en el lado de banda de rodadura es sustancialmente mayor que para la muestra LS. Por el contrario, la línea de Si es mucho más débil para el caucho de la cinta transportadora que se vulcaniza con azufre. Es de destacar que la intensidad de la línea XRF de Si está en proporción inversa con la intensidad de la línea de Si para las muestras en estudio. La diferencia entre las intensidades de línea de Si medidas para las superficies de banda de rodadura HS y LS es significativa. La diferencia esencial entre las intensidades de la línea espectral objetivo para los dos tipos de neumáticos de sílice es crucial para una clasificación previa y separación confiable y precisa en el transportador en

tiempo real.

20

Medición de la superficie lateral de los neumáticos.

También se prepararon y midieron submuestras de las partes laterales del neumático. El espectro típico de la superficie lateral del neumático HS se muestra en la Figura 2 como ejemplo.

Como comparación en la misma figura, otra línea muestra el espectro medido en la submuestra de banda de rodadura del neumático HS. Por tanto, la diferencia entre el contenido de sílice en diferentes partes del neumático se demuestra claramente por la intensidad de la línea espectral de Si (Figura 2). La intensidad de la línea de Si que se mide en la superficie lateral del neumático HS es mucho más débil en comparación con la muestra de banda de rodadura HS. La primera está cerca de la intensidad obtenida para la superficie de rodadura del neumático LS. Por tanto, las intensidades de la línea espectral de Si medidas para la banda de rodadura y las superficies laterales del neumático no son iguales. Esta diferencia se observa tanto para ambas calidades HS y LS: la línea de Si medida en la superficie de banda de rodadura es mayor en ambos casos. La diferencia entre las intensidades de la línea de Si de banda de rodadura y las superficies laterales es más significativa para los neumáticos HS.

Basándose en esta medición, es preferente que los neumáticos se dirijan de alguna manera en una posición adecuada en el mecanismo de transporte, tal como un transportador, para que la unidad de medición pueda "ver" la superficie de la banda de rodadura pero no la superficie lateral del neumático. Por tanto, es preferente aplicar un mecanismo que pueda dirigir cada neumático en posición vertical antes de realizar la medición.

Mediciones adicionales han demostrado que una capa de agua o simplemente una superficie húmeda del material que se está midiendo puede afectar las lecturas (intensidad de la línea XRF de Si), afectando así a la separación. Por tanto, es preferente que cuanto más seca está la superficie de banda de rodadura del neumático, mayor será la intensidad de la línea de Si y más precisa y confiable será la etapa de clasificación. Los inventores suponen que la presencia de agua disminuye la intensidad de la línea de Si debido a absorción parcial de fotones XRF de silicio en el agua y atenuación de su energía.

Basándose en lo anterior, se puede concluir que la intensidad de la línea XRF de Si medida para la muestra HS en el lado de banda de rodadura es sustancialmente mayor que para la muestra LS. La diferencia esencial entre las intensidades de la línea de silicio para dos tipos de neumáticos de sílice es crucial para una clasificación previa y separación confiables y precisas en el transportador en tiempo real. Además, la intensidad de la línea de Si medida en la superficie de banda de rodadura del neumático es mayor que en la superficie lateral para ambas calidades LS y HS. La diferencia entre las intensidades de la línea de Si de banda de rodadura y las superficies laterales es mucho más significativa para los neumáticos HS. Además, una capa de agua en la superficie del material que se mide afecta las lecturas (intensidad de la línea espectral XRF de Si) en cierta medida. En una situación de tiempo corto de medición, es decir, en un intervalo de aproximadamente 10 segundos, es por tanto preferente medir en una superficie de rodadura seca.

#### **REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de clasificación de neumáticos (15) basado en sus componentes, **caracterizado porque** dichos neumáticos (15) se clasifican en base a su contenido de sílice, en el que dicho contenido de sílice de dichos neumáticos (15) se mide usando una o más tecnologías basadas en sensores elegidas del grupo de resistividad eléctrica (ER), fluorescencia de rayos X (XRF), infrarrojo cercano (NIR) y espectroscopía de plasma inducido por láser (LIPS).

5

10

15

35

40

45

50

- 2. Un procedimiento de clasificación de neumáticos según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho contenido de sílice de dichos neumáticos (15) se mide usando fluorescencia de rayos X (XRF).
- 3. Un procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** se clasifican neumáticos no destruidos, especialmente porque dicha medición se realiza en la superficie de la banda de rodadura de dichos neumáticos.
- 4. Un procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** dichos neumáticos (15) se clasifican en una corriente (2) de bajo contenido de sílice y una corriente (1) de alto contenido de sílice, en el que dicha corriente (2) de bajo contenido de sílice consiste en neumáticos en los que el 90 %, preferentemente el 95 %, de los neumáticos tiene un porcentaje de sílice inferior a 15% en peso y en los que dicha corriente (1) de alto contenido de sílice consiste en neumáticos en los que el 90 %, preferentemente el 95 %, de los neumáticos tiene un porcentaje de sílice superior a 15% en peso, en el que el porcentaje en peso se basa en el peso total del neumático.
- 5. Un procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los neumáticos (15) a clasificar se colocan en un transportador, en el que los neumáticos (15) colocados de ese modo se transportan mediante dicho transportador al menos a una estación para medir el contenido de sílice de dichos neumáticos (15), en el que dicha estación comprende además medios para analizar los datos proporcionados por dicho procedimiento de medición y medios para proporcionar un señal para separar los neumáticos medidos de ese modo en dicha corriente (2) de bajo contenido de sílice y dicha corriente (1) de alto contenido de sílice.
- 6. Un procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones 4-5, **caracterizado porque** dicha corriente (1) de alto contenido de sílice se destruye en un procedimiento de destrucción en al menos una corriente (7) de banda de rodadura que comprende alto contenido de sílice y una corriente (9) de banda de rodadura que no comprende alto contenido de sílice está preferentemente en un intervalo de 20-50 % en peso, más preferentemente 30-40 % en peso, en base al peso total de dicha corriente (7) de banda de rodadura que comprende alto contenido de sílice, el porcentaje de sílice en dicha corriente (9) de banda de rodadura que no comprende alto contenido de sílice está preferentemente en un intervalo inferior a 5 % en peso, más preferentemente inferior a 2 % en peso, en base al peso total de dicha corriente (9) de banda de rodadura que no comprende alto contenido de sílice.
  - 7. Un procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones 4-6 caracterizado porque dicha corriente (2) de bajo contenido de sílice se destruye en un procedimiento de destrucción en al menos una corriente (11) de banda de rodadura que comprende bajo contenido de sílice y una corriente (13) de banda de rodadura que no comprende bajo contenido de sílice, el porcentaje de sílice en dicha corriente (11) de banda de rodadura que comprende bajo contenido de sílice está preferentemente en un intervalo inferior a 5 % en peso, más preferentemente inferior a 2 % en peso, en base al peso total de dicha corriente de banda de rodadura que no comprende bajo contenido de sílice está preferentemente en un intervalo inferior a 5 % en peso, más preferentemente inferior a 2 % en peso, en base al peso total de dicha corriente de banda de rodadura que no comprende bajo contenido de sílice.
  - 8. Un aparato para realizar el procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo dicho aparato medios para transportar neumáticos (15) sin clasificar a una estación de medición situada corriente abajo, comprendiendo dicha estación de medición medios para medir el contenido de sílice de dichos neumáticos (15), comprendiendo además dicha estación de medición medios para analizar los datos proporcionados por dichos medios de medición y medios para proporcionar una señal para separar los neumáticos medidos de ese modo en una corriente (2) de bajo contenido de sílice y una corriente (1) de alto contenido de sílice, en el que dichos medios para medir el contenido de sílice de dichos neumáticos (15) comprenden una o más tecnologías basadas en sensores elegidas del grupo de resistividad eléctrica (ER), fluorescencia de rayos X (XRF), infrarrojo cercano (NIR) y espectroscopía de plasma inducido por láser (LIPS), especialmente dichos medios para medir el contenido de sílice de dichos neumáticos comprenden fluorescencia de rayos X (XRF).
  - 9. Un aparato según la reivindicación 8 en el que dicho aparato comprende medios para colocar los neumáticos a clasificar de modo que dichos medios para medir el contenido de sílice de dichos neumáticos realicen dicha medición en la superficie de banda de rodadura de dichos neumáticos.
- 10. Un aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, en el que dicho aparato comprende además medios para secar los neumáticos sin clasificar, situándose dichos medios para secar los neumáticos sin clasificar corriente arriba de la estación de medición que comprende medios para medir el contenido de sílice de dichos neumáticos.

- 11. Un aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 8-10, en el que dicho aparato comprende además medios para destruir dicha corriente (2) de bajo contenido de sílice en una corriente (11) de banda de rodadura que comprende bajo contenido de sílice y una corriente (13) de banda de rodadura que no comprende bajo contenido de sílice, dicho aparato comprende además preferentemente medios para destruir dicha corriente (1) de alto contenido de sílice en una corriente (7) de banda de rodadura que comprende alto contenido de sílice y una corriente (9) de banda de rodadura que no comprende alto contenido de sílice.
- 12. Procedimiento que comprende las etapas:

5

10

15

20

- a) realizar un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7 para obtener un desecho de caucho que es una corriente de bajo contenido de sílice que consiste en neumáticos en los que el 95 % de los neumáticos tiene un porcentaje de sílice inferior a 15 % en peso y
- b) usar dicho desecho de caucho en un procedimiento de pirólisis para obtener un material carbonizado.
- 13. Procedimiento que comprende las etapas:
  - a) realizar un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7 para obtener un desecho de caucho que es una corriente de alto contenido de sílice que consiste en neumáticos en los que el 95 % de los neumáticos tiene un porcentaje de sílice superior a 15 % en peso y
  - b) usar dicho desecho de caucho en un procedimiento de pirólisis para obtener un material carbonizado.
- 14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12-13, en el que dicho procedimiento de pirólisis comprende al menos un procedimiento de pirólisis de dos etapas, en el que dicho procedimiento de pirólisis de dos etapas comprende: a) una primera etapa de pirólisis para obtener un material carbonizado intermedio y b) una segunda etapa de pirólisis para obtener dicho material carbonizado y en el que al menos una de las etapas a) o b) se realiza en un horno rotatorio, en el que dicho desecho de caucho se alimenta a dicha primera etapa de pirólisis.

