(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5815511号
(P5815511)
(45)発行日　平成27年11月17日(2015.11.17)　(24)登録日　平成27年10月2日(2015.10.2)

(51)Int.Cl.		F I		
C08J 11/12	(2006.01)	C08J	11/12	ZAB
C08K 3/04	(2006.01)	C08K	3/04	
C08L 101/00	(2006.01)	C08L	101/00	

請求項の数 4　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願2012-513654(P2012-513654)
(86)(22)出願日　平成22年6月1日(2010.6.1)
(65)公表番号　特表2012-528914(P2012-528914A)
(43)公表日　平成24年11月15日(2012.11.15)
(86)国際出願番号　PCT/FR2010/051055
(87)国際公開番号　WO2010/139888
(87)国際公開日　平成22年12月9日(2010.12.9)
審査請求日　平成25年3月14日(2013.3.14)
(31)優先権主張番号　0953628
(32)優先日　平成21年6月2日(2009.6.2)
(33)優先権主張国　フランス(FR)

(73)特許権者　511294235
アルフィマ・アンデュストリ
ＡＬＦＹＭＡ　ＩＮＤＵＳＴＲＩＥ
フランス国、７７７００　バイイ－ロマンヴィリエ、アヴニュ・クリスティアン・ドプレ　１７
１７　ａｖｅｎｕｅ　Ｃｈｒｉｓｔｉａｎ　Ｄｏｐｐｌｅｒ，　Ｆ－７７７００　Ｂａｉｌｌｙ－Ｒｏｍａｉｎｖｉｌｌｉｅｒｓ，　Ｆｒａｎｃｅ
(74)代理人　100110423
弁理士　曾我　道治
(74)代理人　100111648
弁理士　梶並　順

最終頁に続く

(54)【発明の名称】セミアクティブな炭化物質及び可塑剤を生産するゴム粒状物質変換プロセス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ゴム粒状物質を炭化物質へ連続的に変換するプロセスであって、下記工程：

ａ）熱分解中にゴム粒状物質及び液体の水を導入しながら、４００℃～５００℃の温度かつ大気圧で前記ゴム粒状物質を熱分解して、それにより炭化物質及び気相が得られる、工程、

ｂ）工程ａ）中に得られる前記炭化物質を回収する工程

を含み、

前記ゴム粒状物質のサイズが２ｍｍ～１０ｍｍである、前記ゴム粒状物質を炭化物質へ変換するプロセス。

【請求項２】

下記工程：

ｃ）３００℃を超える沸点を有する工程ａ）中で得られる前記気相の化合物を、蒸留によって分離する工程であって、それにより液体組成物、いわゆる重油が得られる、工程、

ｄ）工程ｃ）で得られる前記重油を回収する工程

をさらに含む、請求項１に記載のプロセス。

【請求項３】

工程ａ）におけるゴム粒状物質の重量に対する水の重量％が、５％から２０％で変化する、請求項１又は２に記載のプロセス。

【請求項４】

工程ａ）で得られる前記気相中に存在する前記水の全て又は一部が回収され、かつ該回収された水が工程ａ）で再使用される循環モードにより行われる、請求項１～３のいずれか一項に記載のゴム粒状物質変換プロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、特に破砕した中古タイヤから得られるゴム粒状物質の変換プロセスに関し、それにより、ゴム部品を製造するのに役立つ混合物で使用することができる炭化物質及び場合によっては可塑剤を生産することが可能となる。

【背景技術】

【０００２】

ゴム産業は、大量の生産廃棄物及び使用廃棄物を発生する。製品に関する最終的な形状及び利用の特色は、不可逆的な硬化プロセス中に得られる。その理由で、ゴム物体の再利用には、費用のかかる操作を要し、かなりの時間及び労力が求められる。

【０００３】

一般的に、再利用される材料は、低い物理特性及び機械特性を有し、元のゴムの原材料に匹敵しない。その理由で、ゴム廃棄物は、経済的にも、また生態的にも深刻な問題である。

【０００４】

この問題の規模は、年間約３千５百万トンであるゴム産業の生産量に基づいて推定され得る。１５０年以上前、ゴム廃棄物に関して再利用試験が実行された。何年も経った今日では、その廃棄（elimination）に適した技術の開発が、ゴム産業において依然として主要な問題である。環境保護の観点から、タイヤの再利用は、それらがゴム産業の生産の６０％～７０％に相当するため、極めて重要である。

【０００５】

中古タイヤは燃焼させることができる（例えば、セメント工事、紙パルプ工場、工業用ボイラーで）。中古タイヤはまた、機械的に破砕し、ゴム残渣、繊維（テキスタイル）残渣及びスクラップ残渣を得ることができる。これらの中でも、ゴム残渣は、それらの粒度分布径に応じて、粉砕再生ゴム又は粒状物質と呼ばれ、粉砕再生ゴムは、２ｍｍより小さい平均直径を有し、粒状物質は、２ｍｍ～１０ｍｍの平均直径を有する。ゴム粒状物質は、特に競技用衣類、防音壁材料等で使用することができる。粉砕再生ゴムは、道路の塗装、絶縁コンクリート等で使用することができる。ゴム粒状物質は、高いゴム含有量を有するという利点を有する（仕様に応じて、例えば９８％）。ゴム粒状物質の販売価格が低く、またゴム粒状物質は市場で販路が非常に少ないため、ゴム粒状物質を使用することは非常に有益である。

【０００６】

タイヤの熱分解は、中古タイヤを加工処理するように開発された方法の１つである。熱分解の生成物は、一方では高温ガス（６００℃を超える）であり、これらは概して、利用可能なエネルギーを回収するために燃焼され、他方では高い炭素含有量を有する固体残渣であり、これは、ごみ集積場に収納されるか、又は炭として使用される。

【０００７】

ある特定の最近のプロセスでは、熱分解ガスの一部を濃縮して、燃料として役立ち得るか、又はディーゼル燃料と混合され得る熱分解オイルを得る。しかしながら、固体残渣は多くの場合、コンパウンド（繊維、スクラップ、砂、ゴムの無機充填剤）が混入しているため、その価値が低減して、プロセスの収益性に疑問を投げかけている。

【０００８】

ゴムの熱分解は、特許文献１又は特許文献２に見られるように、一般的に５００℃よりはるかに高い高温で実施される。減圧下での熱分解は、例えば特許文献３又は特許文献４で説明されるように、熱分解温度を低減させることが可能である。しかしながら、これらのゴム熱分解プロセスは、直接使用可能な固体残渣を得ることを可能にはさせない。実際

に、得られる固体残渣は、非活性の炭の特徴を有しており、これはそれがゴム混合物における添加剤として使用される場合には存在しない強化力（reinforcing power）を有する。

【０００９】

原材料としてゴム粒状物質から実施される熱分解方法が存在する。したがって、特許文献５は、４００℃～９５０℃、好ましくは５００℃～７５０℃の温度範囲内の熱分解によってタイヤ粒状物質を変換するプロセスについて記載する。しかしながら、記載のプロセスはゴム粒状物質を使用するが、特許文献５は、熱分解が水の存在下で行われることを明記していない。したがって、特許文献５で得られる固体残渣は、ゴム産業において直接的に利用可能であるとは記載されていない。

【００１０】

本発明者らは驚くべきことに、ゴム粒状物質の熱分解が特定条件下で、特に低温にて水の存在下で行われる場合、熱分解から生じる生成物は全て、特にゴム産業で直接利用可能であることを発見した。

【００１１】

本発明者らの知る限りでは、特許文献６のみが、熱分解から生じる固体残渣の利用について言及している。この固体残渣は、ゴム部品を製造するための混合物の不活性構成成分として使用することができる。しかしながら、得られる固体残渣がゴム産業において予め精製することなく使用するのに十分に純粋でないため、この熱分解プロセスは、タイヤ廃棄物を使用して、続いて利用の観点であまり興味深くない生成物を生じる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１２】

【特許文献１】米国特許第４５８８４７７号明細書

【特許文献２】ベルギー国特許第８２００１２号明細書

【特許文献３】米国特許出願公開第２００３／００７９６６４号明細書

【特許文献４】米国特許第５２２９０９９号明細書

【特許文献５】国際公開第０２／３８６５８号

【特許文献６】国際公開第２００３／９１３５９号

【発明の概要】

【００１３】

本発明の目的の１つは、ゴム粒状物質を変換するプロセスを提供することである。

【００１４】

第１の態様によれば、本発明は、セミアクティブな（semi-active）炭化物質を生産するためのゴム粒状物質連続的変換プロセスであって、下記工程：

ａ）熱分解中にゴム粒状物質及び液体の水を導入することによって、４００℃～５００℃の温度かつ大気圧で上記ゴム粒状物質を熱分解して、それにより炭化物質及び気相が得られる、工程、

ｂ）工程ａ）中に得られる上記炭化物質を回収する工程

を含み、

前記ゴム粒状物質のサイズが２ｍｍ～１０ｍｍである、前記ゴム粒状物質連続的変換プロセスに関する。

【００１５】

上記プロセスは有益には、ゴム粒状物質を、直接利用可能な生成物へ変換することを可能にする。「利用可能な」は、本発明によるプロセスを使用して得られる生成物の精製（本出願で示されるもの以外、すなわち気相の分離）が、それらを使用することが可能であるために必要でないことを意味する。

【００１６】

「熱分解」という用語は、その最も伝統的な意味で使用され、すなわち、酸素欠乏雰囲気中での熱の作用によるゴム粒状物質の化学的分解である。つまり、熱分解中の酸素、空

気又は酸素を含有する任意の気体の導入は、最低限に抑えられる。しかしながら、熱分解は、必ずしも不活性雰囲気中で（例えば、窒素、アルゴン下で）行われるとは限らない。単に、熱分解中の空気の寄与を制限又は防止して、酸素の寄与を制限することで十分である。

【００１７】

「ゴム粒状物質」は概して、２ｍｍ～１０ｍｍ、特に３ｍｍ～９ｍｍ、好ましくは４ｍｍ～８ｍｍのサイズ、及び概して９５％を上回る、好ましくは９８％を上回るゴム純度を有するゴムフラグメントを称する。特に、本発明で使用されるゴム粒状物質は、鉄粒子を含まない。概して、ゴム粒状物質は、タイヤ、ゴムコンベヤベルト又はゴム部品の破砕に由来する。

【００１８】

本発明によるプロセスは、熱分解中に液体の水を導入することによって実施される。したがって、上記プロセスは、熱分解中に熱媒体が過熱蒸気である従来技術のプロセスとは異なる。水は、１００℃未満の温度で液体形態で熱分解エンクロージャへ導入される。熱分解中の温度は、４００℃～５００℃であり、水は、熱分解中に蒸気へ変換され、その結果、この蒸気は、気相の構成成分の１つとなる。液体の水の蒸気への変換は、熱エネルギーを消費する。本発明の状況では、水は、熱分解に必要な熱を供給するのに導入されるのではない。

【００１９】

本発明者らは、驚くべきことに、熱分解中に液体の水を導入することにより、より良い品質及び直接利用可能な熱分解生成物（炭化物質、重油）を得ることが可能であることを発見した。特に、上記プロセスは、必要とされる特性を有する炭化物質（特にゴム混合物における添加剤として使用されることが可能な強化力を有する）を得ること、特にゴム産業用のマスターバッチを調製することを可能にする。

【００２０】

特定の理論によって拘束されるのを望まないが、熱分解中の液体の水の導入は、

熱分解エンクロージャの下部で炭化物質を冷却すること（これは、高品質の炭化物質を得ることにおそらく関与する）（反応の「クエンチング」）、

５００℃未満の温度で熱分解を実行すること（これもまた、良品質の炭化物質を得ることにおそらく関与し、上記プロセスが消費するエネルギーを低くすることを可能にする）（経済的利点）、

反応媒体の外側の気体及び熱分解蒸気の排気を改善すること

を可能にする。より具体的には、注入された水は、概して熱分解エンクロージャの下部において、即時に蒸発して熱分解気体と混合し、これが、乱流を創出することによって熱分解エンクロージャの上部での多量の「接着される」ゴム粒状物質の形成を防止する。

【００２１】

好ましくは、上記プロセスでは、工程ａ）中のゴム粒状物質の重量に対する水の重量パーセントは、５％～２０％、特に７％～１７％、好ましくは１０％～１５％に及ぶ。

【００２２】

工程ａ）における熱分解は、４００℃～５００℃、特に４２５℃～４９５℃、さらに好ましくは４５０℃～４８０℃の温度で実施され得る。

【００２３】

本発明によるゴム粒状物質変換プロセスは好ましくは、連続的に行われる。

【００２４】

本発明によるゴム粒状物質変換プロセス、特に工程ａ）は好ましくは、大気圧下で、すなわち減圧又は過圧を実行することなく実施される。

【００２５】

工程ａ）における熱分解を実行するためには、触媒及び／又は有機溶媒のような添加物をさらに付加する必要はない。とは言え、かかる様式は排除されない。特に、ゴム粒状物質は、偶然に触媒として当該技術分野で認識される少量物質（例えば、混入物）の形態で

の少量の材料を含むことができる。１つの好ましい実施の形態によれば、媒体に導入される唯一の構成成分は、ゴム粒状物質及び水である。この実施の形態は、特にゴム混合物中の強化充填剤として使用するのに特に適している炭化物質をもたらす。

【００２６】

１つの実施の形態では、上述のゴム粒状物質変換プロセスは、工程ａ）で得られる気相中に存在する水の全て又は一部が回収され、かつ回収された水が工程ａ）で再使用される循環モードに従って実行される。

【００２７】

この実施の形態は、水の再利用を可能にするという利点を有する。実際に、水は、熱分解中に液体形態で導入される。水は蒸発して、熱分解で生じる気相の構成成分となる。続いて、水は、気相の他の構成成分と分離されて、熱分解エンクロージャにおいて再利用及び再注入されることが可能となる。

【００２８】

第２の態様によれば、本発明はまた、上述のゴム粒状物質変換プロセスを使用して得ることができる炭化物質に関する。

【００２９】

この炭化物質は特定の特徴を有しており、本発明の別の目的を構成する。この炭化物質は、

セミアクティブなカーボンブラック、

二酸化チタン又は酸化亜鉛を含む１つ又は複数の金属酸化物、及び

硫黄を含有する。

【００３０】

より具体的には、本発明による炭化物質は、

熱分解中に形成されるセミアクティブなカーボンブラック、

硬化触媒として使用される二酸化チタン又は酸化亜鉛を含む１つ又は複数の金属酸化物、及び

ゴムのシステイン架橋の分解で生じる硫黄

を含み、また概してそれらから構成される。

【００３１】

一般的に、本発明による炭化物質は、

８０％～９５％、通常約９０％のセミアクティブなカーボンブラック、

４％～８％、通常約６％の酸化チタン及び／又は酸化亜鉛、並びに

０．５％～３％、通常１％～２．８％の硫黄

を含む。

【００３２】

パーセントは、炭化物質の総重量に対する重量パーセントで表わされる。

【００３３】

本発明による炭化物質は概して、特に８％～１６％、好ましくは１２％の高い灰分含有量を含む。「灰分」は、（主として炭素及び硫黄の排除を導く）炭化物質の焼却後に得られる残渣を指す。この灰分は通常、金属酸化物で構成されている。この灰分の約半分が、二酸化チタン及び／又は酸化亜鉛で構成されている。

【００３４】

カーボンブラックは、非晶質炭素質材料であり、これは球体及びそれらの球体の凝集体の形態を取り、球体の寸法は概して、１０ｎｍ～２５０ｍｍである。

【００３５】

本発明によるプロセスで生じる炭化物質内に存在するカーボンブラックは、基準ＡＳＴＭ　Ｄ１７６５－００の意義内で、特にその比表面積を鑑みて、「セミアクティブな」カーボンブラックである。「セミアクティブなカーボンブラックを含む炭化物質」又は「セミアクティブな炭化物質」は、硬化前にゴム混合物へ一旦導入されると、基準ＡＳＴＭ　Ｄ１７６５－００の意義内でセミアクティブなカーボンブラックのように挙動する炭化物

質を指す。

【００３６】

概して、本発明による炭化物質は、２５m^2／ｇ～４０m^2／ｇの比表面積を有する。

【００３７】

本発明による炭化物質は、特にゴム混合物を製造するための強化充填剤として、チャネル中で直接利用可能である、

【００３８】

本発明による炭化物質はまた、二酸化チタン及び／又は酸化亜鉛を含む。事実上、初期ゴム粒状物質中に見出された二酸化チタン及び／又は酸化亜鉛は全て、熱分解反応で生じる炭化物質に見出される。二酸化チタン及び／又は酸化亜鉛は、粒状物質を構成するゴムを硬化するのに使用された硬化触媒である。酸化物ＺｎＯ及び／又はＴｉO_2は、ゴム混合物の調製中に一般的に使用される硬化触媒であるため、本発明による炭化物質がゴム混合物を製造するための強化充填剤として使用される場合、さらなる酸化亜鉛及び／又は二酸化チタンを必ずしも添加する必要はなく、これは使用の簡便さの観点だけでなく、これらの化合物が高価であることからも利点である。

【００３９】

本発明による炭化物質はまた、硫黄を含む。しかしながら、硫黄は、ゴム部品を硬化するのに有用である。実際、硫黄は、エラストマーの高分子鎖間での硬化を実行することを可能にさせる。

【００４０】

したがって、本発明による炭化物質は、ゴム混合物を製造するための強化充填剤としての使用に特に適している。

【００４１】

「強化充填剤」は、混合物へ添加されて、その混合物を硬化した後に、より良好な機械強度、特に破壊及び摩耗に対するより良好な耐性を有する加硫物を得ることを可能にする充填剤を指す。

【００４２】

第１の態様の実施の形態の１つでは、ゴム粒状物質を炭化物質へ変換するプロセスは、同様に熱分解中に生じる気相を利用しながら実行される。この実施の形態では、上記プロセスはまた、下記工程：

ｃ）蒸留によって、３００℃を超える沸点を有する工程ａ）中で得られる気相の化合物を分離する工程であって、それにより重油と呼ばれる液体組成物が得られる、工程、

ｄ）工程ｃで得られる重油を回収する工程

を含む。

【００４３】

（特に、実践的な理由で）最も頻繁に実行される１つの特定の実施の形態では、上記プロセスは、以下の工程：

ｃ）蒸留によって、３つの留分の形態の工程ａ）中に得られる気相の化合物：

３００℃を超える沸点を有する化合物（それにより、重油と呼ばれる第１の液体組成物が得られる）、

外気温より高くて３００℃未満の沸点を有する化合物（それにより、軽油と呼ばれる第２の液体組成物が得られる）、

外気温未満の沸点を有する化合物（それにより、濃縮ガスと呼ばれる第３の液体組成物が得られる）

を分離する工程、

ｄ）工程ｃ）で得られる重油を回収する工程、

ｅ）工程ｃ）で得られる濃縮ガス及び軽油を潜在的に回収する工程

を含む。

【００４４】

これらの実施の形態では、利用可能な炭化物質及び利用可能な重油は、有益には合同し

て生産される。

【００４５】

「濃縮ガス」は、混合物の構成成分が外気温未満の沸点を有し、かつ下記構成成分：メタン、ブタン、エタン、エチレン、プロピレン、C_4炭化水素（特に、C_4H_8、C_4H_{10}）、二水素（２原子水素）、窒素、二酸素（２原子酸素）、一酸化炭素及び二酸化炭素並びに水で主として構成される混合物を称し、その比率は、操作パラメータに依存して様々である。

【００４６】

「軽油」は、気相で生じる液体組成物を称し、その構成成分は、約３００℃未満の沸点を有する。

【００４７】

「重油」は、気相で生じる液体組成物を称し、その構成成分は、約３００℃を超える沸点を有する。

【００４８】

「外気温」は、一般的に５℃～３５℃、特に１５℃～２５℃の温度を指す。

【００４９】

本発明によるプロセスは、特にゴム産業に関して直接利用可能な生成物を供給するという利点を有する。

【００５０】

濃縮ガス及び軽油は回収することができる。それらは潜在的に、熱エネルギーを供給するために、例えば熱分解を実行するのに使用される熱分解エンクロージャを加熱するために燃焼され得る。

【００５１】

第３の態様によれば、本発明はまた、上述のプロセスにより得ることができる重油に関する。

【００５２】

重油は好ましくは、通常２１０℃を超える、例えば２１０℃～３００℃の範囲の高い引火点（基準ＩＳＯ　２５９２に従って）、及び以下の表で示される好適な特徴の１つ又は複数を有する。

【００５３】

【表１】

表１：重油の典型的な特性

特性	値範囲
温度１５℃での密度、ｋｇ／m^3	７００～１１００、好ましくは８００～１０００
硫黄含有量、％	０．７～１．５、好ましくは０．９～１．１
塩素含有量、％	０．００５～０．１、好ましくは０．０１～０．０６
機械的不純物含有量、％	０．１～０．２、好ましくは、０．１３～０．１
水含有量、％	２～１５、好ましくは５～１１
エマルジョン含有量、％	１～３、好ましくは２．０～２．５
引火点、℃	３０～５０、好ましくは３４～４０
４０℃での動粘性率、mm^2／ｓ	７～１３、好ましくは９～１１
酸価、ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ	３～６、好ましくは４～５
焼却残渣、％	０．０１～０．０５、好ましくは０．０２～０．０４
炭化残渣、％	１～３、好ましくは１．９～２．１

【００５４】

本発明によるプロセスを使用して得られる重油は、特にゴム部品を製造するための可塑剤として使用することができる。上記プロセスを使用して得られる重油は、低い多環式芳香族炭化水素（ＰＡＨ）含有量を有する可塑剤に相当し、その分野の法律における近年の展開に特に適していることに留意すべきである。

【００５５】

可塑剤は、特に粘性及び流動特性を改善させることによって、それらの製造中のエラストマー混合物の実現を容易とするのに使用される。可塑剤はまた、硬化後のエラストマーの機械特性に寄与する。

【００５６】

第４の態様によれば、本発明はまた、

上記で定義するような炭化物質、

少なくとも１つのエラストマー、

潜在的に上記で定義するような重油

を含む組成物に関する。

【００５７】

本発明は、

上記で定義するような炭化物質、

少なくとも１つのエラストマー、

を含む組成物に関する。

【００５８】

本発明は、

上記で定義するような炭化物質、

少なくとも１つのエラストマー、

上記で定義するような重油

を含む組成物に関する。

【００５９】

これらの組成物は、ゴム産業用のマスターバッチを製造するのに有用である。

【００６０】

「マスターバッチ」は、硬化によってゴム部品を製造するための最終的な配合物中で、それ自体で、又は構成成分として使用することができる混合物を指す。

【００６１】

「エラストマー」は、合成ゴム及び天然ゴムの全てのタイプを指す。使用されるエラストマーは、好ましくはＨＥＶＥＡから生じる天然ゴム及び／又はスチレンとブタジエンとのＳＢＲ共重合体である。

【００６２】

上記で示されるように、本発明による炭化物質は、一般的にゴムの硬化を実行するのに十分な量の硫黄を含む。しかしながら、熱分解中に、ゴム粒状物質中に最初に含有される硫黄の一部は、種々の揮発性有機分子の形態で気相中にて排除され、多かれ少なかれ硫黄の大部分は炭化物質中に存在するに過ぎない。たいていの場合、炭化物質は、硬化を実行するのに十分な硫黄を含む。得られる硫黄含有量が不十分であるという、より稀な場合では、必要に応じて、硬化の直前に、特に通風された粉砕質の硫黄を添加することによって完成させてもよい。

【００６３】

本発明による炭化物質を使用したマスターバッチでは、本質的に既知の技術に従って、硬化活性化剤として役立つステアリン酸を添加することは有益である。また、硫黄及び／又は酸化亜鉛若しくは二酸化チタンを添加することも可能である。

【００６４】

１つの好ましい実施の形態では、本発明によるマスターバッチタイプの組成物は、

５０重量部～１５０重量部の炭化物質、

８０重量部～１２０重量部の少なくとも１つのエラストマー、及び

場合により２５重量部～７５重量部の重油

を含む。

【００６５】

１つの特に好ましい実施の形態では、本発明によるマスターバッチタイプの組成物は、

５０重量部～１５０重量部の炭化物質、

約１００重量部の少なくとも１つのエラストマー
を含む。
【００６６】
別の特に好ましい実施の形態では、本発明によるマスターバッチタイプの組成物は、
５０重量部～１５０重量部の炭化物質、
約１００重量部の少なくとも１つのエラストマー、及び
２５重量部～７５重量部の重油
を含む。
【００６７】
エラストマーは、例えばＳＢＲシリーズ１５００又はシリーズ１７００タイプであり得る。
【００６８】
本発明はまた、上述の炭化物質、上述の重油、又はマスターバッチを調製するための上述の組成物の使用に関する。
【００６９】
第５の態様によれば、本発明はまた、上記で定義されるプロセスによるゴム粒状物質の変換に適合した設備に関する。
【００７０】
本発明は、４００℃～５００℃の温度へエンクロージャを加熱するのを可能にする外部加熱手段を備えた熱分解エンクロージャを含む、ゴム粒状物質の炭化物質への変換のための設備に関し、
ゴム粒状物質を導入する手段を備えた第１の入口、
上記第１の入口の下流に位置する液体の水を導入する手段を備えた第２の入口、
熱分解の固体生成物を回収する手段に連結された熱分解の固体生成物を排出する手段を備えた第１の出口、及び
熱分解中に生じる気相を排出する手段を備えた第２の出口
を含む。
【００７１】
「熱分解エンクロージャ」は、熱分解が行われる閉鎖媒体を指す。熱分解エンクロージャは好ましくは垂直であり、その結果、液体の水を導入する手段を備えた第２の入口は、ゴム粒状物質を導入する手段を備えた第１の入口よりも下部に位置する。したがって、ゴム粒状物質は、熱分解中に特に炭化物質へ変換されて、液体の水が到着し、かつ熱分解反応を「クエンチする」熱分解エンクロージャの第２の入口まで、炭化材料は反応器に沿って降下する。
【００７２】
熱分解エンクロージャには、外部加熱手段が備えられている。熱は、エンクロージャへ導入される生成物（ゴム粒状物質及び水）によるものではない。
【００７３】
熱分解エンクロージャは、外部加熱によって加熱され、それにより熱分解温度に到達することが可能である。熱分解エンクロージャは概して、中心軸を含み、これもまた一般的に加熱される。好ましくは、中心軸には攪拌ブレードが備えられている。
【００７４】
１つの特定の実施形態では、外部加熱系の加熱は、少なくとも幾分は、本発明によるプロセスを使用して得られる濃縮ガス及び／又は軽油の燃焼によって生じる。
【００７５】
好適には、熱分解エンクロージャの第１の入口が備わったゴム粒状物質を導入する手段は、ゴム粒状物質の導入と共同して水を導入する手段を含む（導入されたゴム粒状物質は「湿っている」）。「共同導入」は、ゴム粒状物質が水とともに導入されることを意味する。通常、ゴム粒状物質を導入する手段は、第１の入口に向かって水／粒状物質混合物を運ぶことを可能にする傾斜ウォームスクリュー（inclined worm screw）を含有する管状

部を含む。

【００７６】

熱分解エンクロージャは、液体の水を導入する手段を備えた第２の入口を含む。概して、水の大部分が、この第２の入口を通って導入される。

【００７７】

したがって、水は２つの入口を通って（一方は、第１の入口を通ってゴム粒状物質と共同して（ゴム粒状物質は湿潤されながら熱分解エンクロージャへ導入される）、もう一方は、水専用の第２の入口を通って）熱分解エンクロージャへ導入される。

【００７８】

熱分解エンクロージャは、過熱された蒸気のための特定の入口手段及び／又は出口手段を含まない。実際に、水は、液体形態で熱分解エンクロージャへ導入される。熱分解中、熱の影響下で蒸気へ変換される水は気相中で排除され、したがって、蒸気は、気相を排出する手段によって排出される。

【００７９】

１つの実施形態では、上述の設備において、熱分解エンクロージャの第１の入口が備わったゴム粒状物質を導入する手段は、実質的に空気を含まない水とゴム粒状物質とのプレ混合物を得ることを可能にする、粒状物質と水とを予備混合するためのデバイスを含む。

【００８０】

１つの特定の実施形態では、上述の設備において、熱分解エンクロージャの第１の入口が備わったゴム粒状物質を導入する手段は、空気を含まないプレ混合物を得ることを可能にする、粒状物質と水とを予備混合するためのデバイスを含む。

【００８１】

予混合するデバイスは、図２に示されるように、特にゴム粒状物質及び水を含む円錐トレイであってもよく、その下端は、熱分解エンクロージャに粒状物質及び水を供給する傾斜ウォームスクリューに接続されている。

【００８２】

このデバイスは好適には、熱分解エンクロージャへの空気、ひいては酸素の進入を防止することが可能であり、これにより、酸素欠乏雰囲気中での熱分解を実行することが可能となる。

【００８３】

別の実施形態では、上述の設備は、重油の共同生産とともにゴム粒状物質を炭化物質へ変換するように適合されており、また気相の排出手段と液体連通している分留塔を含み、上記分留塔は、３００℃未満の沸点を有する上記気相の化合物を分離することが可能であり、ここで上記分留塔は、上記重油を回収する手段を備えた出口を含む。

【００８４】

この実施形態では、熱分解エンクロージャを離れた気相は、分留塔の方へ向かう。

【００８５】

したがって、分留塔は、重油を気相の他の構成成分と分離させることを可能にする。

【００８６】

１つの好ましい実施形態では、分留塔は、

３００℃を超える沸点を有する上記気相の化合物（それにより、第１の液体組成物、いわゆる重油が得られる）、

外気温を超え、かつ３００℃未満の沸点を有する上記気相の化合物（それにより、第２の液体組成物、いわゆる軽油が得られる）、及び

外気温未満の沸点を有する上記気相の化合物（それにより、気相組成物、いわゆる濃縮ガスが得られる）

を分離することが可能であり、上記分留塔は、上記重油を回収する手段を備えた第１の出口、上記軽油を回収する手段を備えた第２の出口、上記濃縮ガスを回収する手段を備えた第３の出口を含む。

【００８７】

この実施形態では、分留塔は、気相の構成成分を分離して、３相に単離することを可能にする：塔の上部では濃縮ガス、塔の中央では軽油、及び塔の底部では重油。濃縮ガス、軽油及び重油は、使用前には保管リザーバ中に保管することができる。

【００８８】

１つの好ましい実施形態では、設備は、濃縮ガスと液体連通している水冷却器を含み、上記水冷却器は、水を濃縮ガスの他の構成成分と分離することを可能にする。

【００８９】

１つの特に好ましい実施形態では、設備は、液体形態で水を回収する手段、及び回収した水を熱分解エンクロージャへ再注入する手段も含む。

【００９０】

この実施形態は、有益には水を再利用することが可能である。したがって、水は熱分解エンクロージャへ導入して、ここで蒸気へと変換する。この蒸気は、気相とともに反応器から流出する。分留塔における気相の分離後は、蒸気は、濃縮ガスの構成成分の１つとなる。水冷却器は、水を凝縮させて、水を濃縮ガスの他の構成成分と分離することが可能となる。次に、水は、水リサイクラーにより熱分解エンクロージャへ戻される。

【００９１】

「分留塔」は、蒸留によって気相中に含有される構成成分を分離することを可能にする分離ユニットを指す。

【００９２】

本発明による設備は、エネルギーに関して自足できるという利点を有する。すなわち、本発明による設備は、設備に電力を供給するのに（特に、熱分解エンクロージャを加熱するのに）必要とされるエネルギーと少なくとも同程度のエネルギーを生産することが可能である。

【００９３】

設備の種々の興味深い特徴及び実施形態は、添付の図面を参照して以下で説明される。

【図面の簡単な説明】

【００９４】

【図１】本発明による設備の図である。

【図２】本発明による設備の図である。

【図３】以下の実施例をもたらすのに実現されるデバイスの断面図である。

【発明を実施するための形態】

【００９５】

図１は、

外部加熱手段２０を備え、かつ

ゴム粒状物質を挿入する手段４０を備えた第１の入口３０、

上記第１の入口の下流に位置する液体状態で水を導入する手段６０を備えた第２の入口５０、

熱分解の固体生成物を回収する手段９０に連結された熱分解の固体組成物を排出する手段８０を備えた第１の出口７０、

熱分解中に生じる気相を排出する手段１１０を備えた第２の出口１００

を含む、熱分解エンクロージャ１０

を含む設備を示す。

【００９６】

外部加熱手段２０により、エンクロージャ１０を４００℃～５００℃の温度へ加熱することが可能となる。

【００９７】

湿った粒状物質は、エンクロージャの第１の入口３０を通って導入されて、水は、エンクロージャの第２の入口５０を通って導入される。水導入手段を備えた第２の入口５０は、粒状物質を導入する手段を備えた第１の入口３０から下流に（第１の入口３０よりも低く）位置する：ゴム粒状物質は熱分解反応を受けて、エンクロージャの底部に向かって移

動することによって炭化物質へと変わる。次に、熱分解反応は、第２の入口を通って到達する液体の水の到着によって「クエンチ」される。

【００９８】

熱分解は、熱分解エンクロージャ中で行われる。

【００９９】

熱分解中に生じる気相は、第２の出口９０を通ってエンクロージャから排出され、固体生成物（炭化物質）は、第１の出口７０を通ってエンクロージャから排出されて、熱分解の固体生成物を回収する手段９０、例えば熱分解の固体生成物のための保管リザーバ中に最終的には回収される。

【０１００】

図２は、外部加熱手段２０を備えた熱分解エンクロージャ１０を含む設備を（横断面で）示し、それは、

傾斜ウォームスクリュー１３０を含有する管状部１２０、

粒状物質及び水を予備混合するためのデバイス１４０、特に円錐トレイ１５０（その下端が管状部１２０に接続されている）

を含むゴム粒状物質を導入する手段４０を備えた第１の入口３０、

上記第１の入口から下流に位置する液体状態の水を導入する手段６０を備えた第２の入口５０、

熱分解の固体生成物を回収する手段９０と連結した熱分解の固体生成物を排出する手段８０を備えた第１の出口７０、

熱分解中に生産される気相を排出する手段１１０を備えた第２の出口１００、

攪拌ブレード１７０を備えた中心軸１６０

を含む。

【０１０１】

傾斜ウォームスクリュー１３０を含有する管状部１２０は、水／粒状物質混合物を第１の入口３０へと運ぶ。

【０１０２】

粒状物質及び水を予備混合するためのデバイス１４０は、ゴム粒状物質及び水を含み、これにより実質的に空気を含まない水及びゴム粒状物質のプレ混合物を得ることが可能になる。

【０１０３】

図３は、

・熱分解エンクロージャ１０に接続された保管タブ（容器）１８０、

・外部加熱手段２０を備えた熱分解エンクロージャ１０であって、

ゴム粒状物質を導入する手段４０を備えた第１の入口３０、

上記第１の入口３０から下流に位置する液体状態の水を導入する手段６０を備えた第２の入口５０、

熱分解の固体生成物を回収する手段９０と連結した熱分解の固体生成物を排出する手段８０を備えた第１の出口７０、

熱分解中に生じる気相を排出する手段１１０を備えた第２の出口１００

を含む、熱分解エンクロージャ１０、

・熱分解エンクロージャの第２の出口１００にあるゴム粒状物質の熱分解中に生じる気相を排出する手段１１０と液体連通している分留塔１９０であって、

上記重油を回収する手段２１０、特に重油を保管するためのリザーバを備えた第１の出口２００、

上記軽油を回収する手段２３０、特に軽油を保管するためのリザーバを備えた第２の出口２２０、

第３の出口２４０

を含む分留塔１９０、

・液体形態で水を回収する手段、特に、

第３の出口２４０によって分留塔１９０の頭部と液絡しており、かつ濃縮ガスを回収する手段２６０、特に濃縮ガスのための保管リザーバを備えた水冷却器２５０、

水リサイクラー２７０、並びに

・回収された水を熱分解エンクロージャへ再注入する手段２８０

を含む設備を（横断面で）示す。

【０１０４】

保管タブ１８０は、ゴム粒状物質及び水を含有する。

【０１０５】

水冷却器２５０は、分留塔１９０の頭部から生じる濃縮ガスを冷却する。

【０１０６】

分留塔１９０は、熱分解により生じる気相の化合物を３つの相へ分離する：

３００℃を超える沸点を有する上記気相の化合物（それにより、第１の液体組成物、いわゆる重油が得られ、この重油は、第１の出口２００を通って分留塔から排出される）、

外気温を超え、かつ３００℃未満の沸点を有する上記気相の化合物（それにより、第２の液体、いわゆる軽油が得られ、この軽油は、第２の出口２２０を通って分留塔から排出される）、

外気温未満の沸点を有する上記気相の化合物（それにより、気体組成物、いわゆる濃縮ガスが得られ、この濃縮ガスは、第３の出口２４０を通って分留塔から排出される）。

【０１０７】

水リサイクラー２７０は、水を濃縮ガスから熱分解エンクロージャ１０へと再循環させる。

【実施例】

【０１０８】

実施例１

２ｋｇ／ｈのゴム粒状物質（１．０ｍｍ～４．０ｍｍの粒状物質（繊維％：≦１．５％－砂(sand)：１％－金属≦０．１％）－ＡＢＣ　ＲＥＣＹＣＬＩＮＧ（登録商標））及び水　０．２５リットル／時間を、４９５℃に加熱された熱分解エンクロージャへ導入する。１時間当たり０．８ｋｇの炭化物質が回収される。熱分解中に形成される気相は、濃縮ガス（０．３ｋｇ／ｈ）、重油（０．５ｋｇ／ｈ）及び軽油（０．４ｋｇ／ｈ）へ分離される。

【０１０９】

表２は、セミアクティブなカーボンブラックの品質を付与するＡＳＴＭ基準に従って特徴付けられるＮ－３３０（登録商標）煤（soot）の特徴と比較して得られるセミアクティブな炭化物質の特徴を示す。

【０１１０】

【表２】

表２：Ｎ－３３０（登録商標）煤及び得られた炭化物質の比較

煤試験	基準	Ｎ－３３０（登録商標）	セミアクティブな炭化物質
ヨウ素価［ｇ／ｋｇ］	ＡＳＴＭ　Ｄ　１５１０	８２．６	１０５．７
吸収（フタル酸ジブチル、ＤＢＰ）［cm^3／１００ｇ］	ＡＳＴＭ　Ｄ　２４１４	１０１．７	－
吸着（臭化セチルトリメチルアンモニウム、ＣＴＡＢ）［m^2／ｇ］	ＡＳＴＭ　Ｄ　３７６５	８１．７	８４．７
着色力［％］	ＡＳＴＭ　Ｄ　３２６５	１０２．１	５９．２
１２５℃での乾燥中の重量損失［％］	ＡＳＴＭ　Ｄ　１５０９	０．１５	０．７５
灰分含有量［％］	ＡＳＴＭ　Ｄ　１５０６	０．３１	１２．０
硫黄含有量［％］	ＡＳＴＭ　Ｄ　１６１９	０．３９	２．４３

【０１１１】
得られた炭化物質が、利用可能な材料という観点で有意な含有量レベルを含むと見ることができる。
【０１１２】
本発明による炭化物質は、高い灰分含有量：１２％を有し、そのほぼ半分が、酸化亜鉛（ＺｎＯ）で構成されている（表３）。本発明による炭化物質はまた、相当量の硫黄を含有する。
【０１１３】
【表３】
表３：本発明による炭化物質の焼却により得られる灰分の比較

構成成分	含有量［％］
Na_2O	０．４８６６０２
Li_2O	０．００１２１３
K_2O	０．１７５３９９
ＺｎＯ	**４９．６１２２４**
Fe_2O_3	１．３４１６７
As_2O_3	０．００２２５
CrO_3	０．０３２３８９
ＣｄＯ	０．０００２１８
ＰｂＯ	０．０２２６５７
ＣｏＯ	０．１８２０３１
ＮｉＯ	０．００９１１４
ＣｕＯ	０．０８８７１１
ＨｇＯ	6.55×10^{-5}
SiO_2	２９．９
ＣａＯ	６．１２４９５８
ＭｇＯ	４．１２９３５６
Al_2O_3	２．８８６８９６

【０１１４】
表４は、本発明によるプロセスを使用して得られる重油の２つのバッチの技術的特徴をまとめている。
【０１１５】
【表４】
表４：本発明によるプロセスを使用して得られる重油の２つのバッチの技術的特徴

番号	特徴	試験１	試験２
１．	温度１５℃での密度、kg/m^3	９１７．２	９２０．５
２．	硫黄含有量、％	１．３６	１．７３
３．	４０℃での動粘性率、mm^2/s	６３．８（８０℃）	２９．６（９０℃）
４．	凝固点、℃	１０	２８

【０１１６】
実施例２
実施例１で得られる炭化物質は、ゴム混合物を製造するための強化充填剤として使用した。より具体的には、混合物中で、強化充填剤としてゴムによって使用されるＮ－３３０（登録商標）煤の５０％が、炭化物質に置き換えられた。
【０１１７】
表５は、比較として、混合物１及び混合物２の組成（同様に強化充填剤として、１００％　Ｎ－３３０（登録商標）煤を含む混合物１（対照）、及び同様に強化充填剤として、５０％　Ｎ－３３０（登録商標）煤／５０％　実施例１の炭化物質の混合物を含む混合２）について詳述する。
【０１１８】

【表５】

表５：混合物１及び混合物２の組成

原料	混合物１	混合物２
合成ゴム（Ｓｙｎｔｈｏｓ　Ｄｗｏｒｙ（登録商標）からのＫＥＲ（登録商標）Ｎ－２９）	５３．１	５３．１
合成ゴム（ＫＥＲ（登録商標）８５１２　Ｓｙｎｔｈｏｓ　Ｄｗｏｒｙ（登録商標））	７．７	７．７
Ｎ－３３０（登録商標）煤（Ｂｙｄｇｏｓｋｉｅ　Ｚａｋｌａｄｙ　Ｐｒｚｅｍｙｓｌｕ　Ｇｕｍｏｗｅｇｏ　”ＳＴＯＭＩＬ”Ｓ．Ａ．）	**２２．４**	**１１．２**
Ｎ－５３９（登録商標）煤（Ｂｙｄｇｏｓｋｉｅ　Ｚａｋｌａｄｙ　Ｐｒｚｅｍｙｓｌｕ　Ｇｕｍｏｗｅｇｏ　”ＳＴＯＭＩＬ”Ｓ．Ａ．）	４．４	４．４
実施例１で得られる炭化物質	－	**１１．２**
酸化亜鉛（亜鉛華）	３．１	２．４
ステアリン酸	０．８	０．８
ＴＭＴＤ（テトラメチルチウラムジスルフィド）促進剤	０．１	０．１
ＣＢＳ（ｎ－シクロヘキシル－２－ベンゾチアゾールスルホンアミド）促進剤	１．３	１．３
粉末硫黄	０．７	０．７
コロファン	０．４	０．４
Ｎｙｔｅｘ（登録商標）油（可塑剤）	６	６
カオリン	－	０．７

【０１１９】

表６は、硬化後に得られるゴムの混合物の物理特性及び機械特性をまとめている。

【０１２０】

【表６】

表６：混合物１（対照）及び混合物２に関する物理的試験並びに機械的試験の結果

試験のタイプ	混合物１（対照）	混合物２
硬度（±５）［^{0}Ｓｈ］（ショアＡ動的硬度テスターＡＳＴＭ　Ｄ　２２４０により測定）	７０	６７
比重［トン／ｍ^{3}］又は密度	１．１０	１．１１
摩損性［ｍｍ^{3}］（１ｄａＮの荷重下で基準ＤＩＮ　５３　５１６及びＮＦＴ　４６　０１２に従って）	１１１	１２４
引裂強度［ｋＮ／ｍ］（切り吹き角試験管（基準ＮＦ　Ｔ　４６－００	１０．７	１１．３
引張強度［ＭＰａ］（基準ＮＦ　Ｔ４６００２に従って（３００％モジュール））	１９．４	２０．５
試験管の初期長に対する相対伸長又は破損応力［％］	５４７	７００

【０１２１】

強化充填剤として５０％　Ｎ－３３０（登録商標）煤及び５０％炭化物質を含むゴム混合物は、１００％　Ｎ－３３０（登録商標）煤を含むマスターバッチから得られるゴム混合物に類似した特性を有する。Ｎ－３３０（登録商標）煤が高価な製品であるため、Ｎ－３３０（登録商標）煤の全て又は一部を炭化物質に置換することは、経済的観点から非常に興味深い。

【図１】

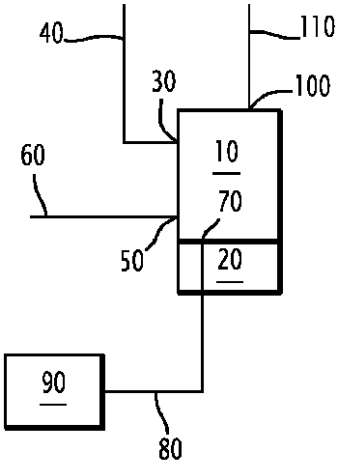

FIG.1

【図２】

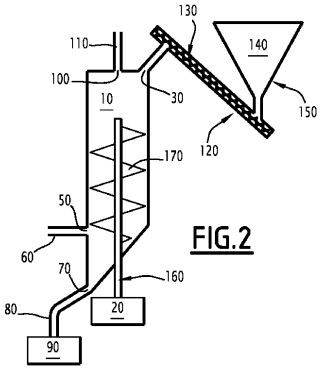

FIG.2

【図３】

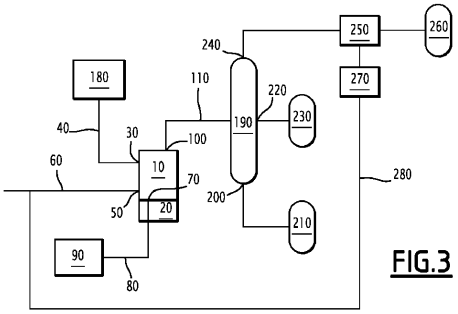

FIG.3

フロントページの続き

(74)代理人 100122437
弁理士 大宅 一宏
(72)発明者 ブヅィン、スタニスワフ
ポーランド国、３１－５２３ クラコヴィ、リュ・モニューシュキ ４４
(72)発明者 イヴァニツキ、ヴィクトル
ポーランド国、ヴァルソヴィ、リュ・チェルヴォニフ・マクフ １２／２２
(72)発明者 スマラ、アンドジェイ
ポーランド国、７３－２１０ レチ、スウトヴォ １１
(72)発明者 ジュムダ、ヴィエスワフ
ポーランド国、３１－５１９ クラコヴィ、リュ・ヤヴォルスキエゴ １８
(72)発明者 デマル、クリスティアン
フランス国、７５０１８ パリ、リュ・カルポー ９

審査官 宮部 裕一

(56)参考文献 米国特許第０５２２９０９９（ＵＳ，Ａ）
国際公開第０２／０３８６５８（WO，Ａ１）
西独国特許出願公開第０３５２３６４５（ＤＥ，Ａ）
特開昭５４－０５６６０２（ＪＰ，Ａ）
仏国特許出願公開第０２７２１６９２（ＦＲ，Ａ１）
特開昭５６－０４１２９３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－１０２６７６（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－３００００６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ２９Ｂ １７／
Ｃ０８Ｊ １１／
Ｃ１０Ｂ ５３／