

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 403 583**

51 Int. Cl.:

**B01J 2/20** (2006.01)

**C08K 7/16** (2006.01)

**B01J 2/30** (2006.01)

**B29B 9/10** (2006.01)

**B29B 9/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2007 E 07816567 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2013 EP 2085135**

54 Título: **Método de preparación de adyuvantes de caucho globulares**

30 Prioridad:

**17.10.2006 CN 200610135744**

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

**20.05.2013**

73 Titular/es:

**JIANGSU SINORGCHEM TECHNOLOGY CO., LTD  
(100.0%)  
ROOM 212, NO. 1, YAOCHENG AVENUE  
TAIZHOU, JIANGSU 225300, CN**

72 Inventor/es:

**WANG, NONGYUE;  
MAO, XIAOHUI;  
FENG, XIAOGEN;  
CHENG, QIANWEN y  
WANG, LUXIN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 403 583 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

Método de preparación de adyuvantes de caucho globulares

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un método para preparación de productos químicos de caucho esféricos según la reivindicación 1, más específicamente, a antioxidantes de caucho esféricos, agentes de vulcanización, adyuvantes de procesamiento, agentes reforzantes y agentes adhesivos, especialmente a los gránulos del antioxidante de caucho esféricos de tipo p-fenilenodiamina N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina o N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, y al método para preparación de los mismos.

Un método para preparación de productos químicos de caucho esféricos se da a conocer por US-A-3.686.132.

15 TÉCNICA ANTERIOR

Los productos químicos de caucho son materiales químicos importantes en la industria del caucho, y juegan un papel importante en la mejora de la eficiencia del caucho, tal como el mejoramiento de la calidad del caucho y el aumento del nivel de procesamiento del caucho. Con el progreso continuo en la industria del caucho, se registra una mayor demanda para la calidad general de los productos químicos de caucho. En la actualidad, los productos químicos de caucho proporcionados en el mercado son generalmente de forma pulverulenta o semiesférica. El polvo fino de los productos químicos de caucho pulverizados tiene tendencia a escapar al aire, causando con ello pérdida de productos químicos de caucho e impartiendo efectos adversos al ambiente.

Actualmente, un método común de granulación para productos químicos de caucho es el proceso de granulación con condensación en cinta rotativa conforme al principio operativo siguiente: utilizando las características de bajo punto de fusión (o punto de reblandecimiento) del material, el material líquido fundido se distribuye uniformemente sobre una cinta de acero que se desplaza a una velocidad uniforme por debajo de un dispositivo especial de distribución que depende del rango de viscosidad del material fundido. Al mismo tiempo, bajo refrigeración forzada de un dispositivo de pulverización continua situado bajo la cinta de acero, el material se enfría y se solidifica durante el procedimiento de movimiento y transporte, consiguiendo con ello el propósito de granulación y conformación continuas. Conforme a las propiedades del material y el uso propuesto, puede emplearse el modo de distribución de goteo intermitente, flujo continuo y rebose en toda la anchura para obtener producto semiesférico, en barra y en hoja, respectivamente. El método presenta los defectos siguientes: 1) el medio de refrigeración sustrae calor del líquido fundido por la cinta de acero, y el calor se transfiere desde el líquido fundido a la cinta de acero y luego al medio de refrigeración. De este modo, la eficiencia de transmisión de calor disminuye significativamente. Dado que el modo principal de transmisión de calor es la conducción térmica entre la superficie de la cinta de acero y el medio de refrigeración, la longitud de la cinta de acero tiene que prolongarse para aumentar la capacidad, dando como resultado mayor volumen de la instalación y menor eficiencia de la utilización de espacio, 2) Dado que las gotas de líquido se forman sobre la cinta de acero, los gránulos resultantes exhiben una forma semiesférica o aplastada. Aunque los mismos presentan ciertas ventajas sobre los productos químicos de caucho pulverulentos, los productos químicos de caucho semiesféricos o aplastados presentan todavía defectos. Específicamente, se forman algunas aristas en ángulo puntiagudo en el límite de la superficie esférica y la superficie aplastada en el proceso de granulación, y las mismas pueden romperse por colisión durante el empaquetamiento y el transporte y los polvos reproducidos contaminan también el ambiente. Además, los gránulos formados se desprenden de la cinta de acero por rascado al final de la cinta de acero, en cuyo proceso puede escaparse polvo fino al aire. La presencia de polvos finos puede causar una disminución del punto de fusión en regiones parciales de los productos químicos de caucho. Asimismo, los polvos finos pueden unirse unos con otros, conglomerarse y endurecerse, y el endurecimiento total o parcial de los productos químicos de caucho causa una gran masa que deteriora gravemente la calidad del producto. Así pues, se requiere una nueva forma de productos químicos de caucho que resuelva los problemas arriba indicados en el campo de la granulación de los productos químicos de caucho.

SUMARIO DE LA INVENCION

El objeto de la invención es mejorar la forma desfavorable de los gránulos en la granulación actual de los productos químicos de caucho y resolver los problemas de la contaminación por polvo fino causada por los productos químicos de caucho en forma de polvo, semiesférica u otra forma irregular en el proceso de granulación, la baja eficiencia de transmisión de calor, la baja capacidad de producción y los costes relativamente altos del equipo, y aliviar los problemas de calidad del menor punto de fusión en regiones del producto debido a la presencia de cristales finos de polvo y el endurecimiento total o parcial del producto debido a la unión, endurecimiento y conglomeración de polvos finos.

Los autores de la presente invención han encontrado en diversos estudios que los productos químicos de caucho formados en forma esférica eliminan los defectos de los productos químicos de caucho pulverulentos o semiesféricos preparados según los procesos de fabricación actuales. En contraste, los productos químicos de

- caucho según la presente invención tienen un número mucho mayor de gránulos que pasan a través de un tamiz y una velocidad de granulación de producto notablemente incrementada, evitando con ello la contaminación por polvo fino causada en el proceso de granulación y evitando la pérdida de material y la contaminación ambiental. Adicionalmente, se resuelven también los problemas de calidad del punto de fusión más bajo en regiones del producto debido a la presencia de cristales finos de polvo y el endurecimiento total o parcial del producto debido a unión, endurecimiento y conglomeración de los polvos finos. Al mismo tiempo, los gránulos de los productos químicos de caucho tienen una mayor lisura superficial, lo cual es útil para el flujo y la mezcladura de los productos químicos de caucho en el proceso de mixtura o mezcla abierta con cauchos. La presente invención se lleva a cabo conforme a ello.
- Así pues, la presente invención proporciona nuevos productos químicos de caucho esféricos, teniendo preferiblemente los gránulos esféricos de los productos químicos de caucho un diámetro medio que oscila desde 0,2 mm a 10 mm.
- Los productos químicos de caucho esféricos según la presente invención incluyen antioxidantes de caucho esféricos, agentes de vulcanización esféricos, adyuvantes de procesamiento esféricos, agentes reforzantes esféricos, y agentes adhesivos esféricos.
- Los agentes de vulcanización esféricos incluyen 2-mercaptobenzotiazol, disulfuro de dibenzotiazol, N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida, N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida, N,N-diciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida y N-oxidietileno-2-benzotiazol-sulfenamida, todos ellos esféricos.
- Los agentes de vulcanización esféricos incluyen también N-terc-butil-bis(2-benzotiazol)-sulfenamida, N-ciclohexil-bis(2-benzothiazole)-sulfenamida, monosulfuro de tetraisobutilamino-tiuram, disulfuro de tetraisobutilamino-tiuram, disulfuro de tetrabencil-tiuram, disulfuro de tetrametil-tiuram, disulfuro de tetraetil-tiuram, monosulfuro de tetrametil-tiuram, hexasulfuro de pentametilnotiuram, N,N-ditiodicapro lactama, N-oxidietilenotiocarbamoil-N'-terc-butil-sulfenamida, difenilguanidina, diortotolilguanidina, y resinas vulcanizantes que tienen un punto de reblandecimiento 250°C, con inclusión de resina de para-terc-butilfenol-formaldehído, resina de para-terc-octilfenol-formaldehído y bromuro de resina de para-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol-formaldehído.
- Los antioxidantes de caucho incluyen N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-phenylenediamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilenodiamina, polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina, difenilamina octilada, N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilenodiamina y 4-aminodifenilamina, preferiblemente antioxidante esférico de p-fenilenodiamina N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina o N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina.
- Los antioxidantes de caucho incluyen también N-fenil-N'- $\alpha$ -metilbencil-p-fenilenodiamina, N,N'-ditolil-p-fenilenodiamina, y 2,4,6-tri-(N-1,4-dimetil)pentil-p-fenilenodiamina-1,3,5-triazina.
- Los adyuvantes de procesamiento esféricos según la presente invención incluyen agentes anti-chamuscado esféricos, plastificantes esféricos, agentes de homogeneización esféricos, agentes de adherencia esféricos, y agentes de desmoldeo esféricos.
- Los agentes anti-chamuscado esféricos incluyen N-ciclohexiltioftalimida esférica.
- Los plastificantes esféricos incluyen Plastificante A esférico y pentaclorotiofenol.
- Los agentes de homogeneización esféricos incluyen resinas esféricas que tienen un punto de reblandecimiento menor que o igual a 250°C, con inclusión de una resina de polímero de uno o más monómeros aromáticos, monómeros nafténicos y monómeros alifáticos saturados o insaturados, o una mixtura de dos o más resinas aromáticas, resinas nafténicas y resinas alifáticas saturadas o insaturadas.
- Los agentes de adherencia esféricos incluyen resinas esféricas que tienen un punto de reblandecimiento menor que o igual a 250, con inclusión de resinas de petróleo, resinas adherentes de petróleo C9, resinas adherentes de petróleo C9 complejas, resinas de alquilfenol de petróleo modificadas, resinas p-terc-butilfenol-formaldehído, resinas p-terc-octilfenol-formaldehído, resinas de cumarona, o resinas feniletileno-indeno.
- Los agentes de desmoldeo esféricos incluyen el agente de desmoldeo esférico interno AT-16.
- Los agentes adhesivos esféricos incluyen decanoato de cobalto, naftenato de cobalto, y estearato de cobalto esféricos.
- Los agentes reforzantes incluyen resinas fenólicas, resinas fenólicas modificadas con aceite o resinas de petróleo que tienen un punto de reblandecimiento menor que o igual a 250.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un método para preparar los productos químicos de caucho esféricos anteriores, que comprende un paso de granulación en cabeza, un paso de refrigeración y conformación y un paso de eliminación de líquido refrigerante.

5 Según una realización preferible de la presente invención, el método de la presente invención comprende adicionalmente un paso de pre-cristalización antes del paso de granulación en cabeza.

En una realización preferible de la presente invención, en el paso de granulación en cabeza, un tanque de material y una placa de distribución están distanciados uno de otro y separados por una capa de aislamiento térmico.

10 En otra realización preferible de la presente invención, en el paso de granulación en cabeza, se proporciona un medio de calentamiento y/o refrigeración para la placa de distribución; están dispuestos orificios pequeños y orificios intermedios desde el extremo superior al fondo en la placa de distribución, teniendo los orificios pequeños un diámetro entre 0,1 y 5 mm y teniendo las toberas de orificios intermedios un diámetro entre 0,2 y 10 mm.

15 Según una realización preferible adicional de la presente invención, están dispuestos orificios grandes bajo los orificios intermedios con una distancia de 0,5-5 mm entre la pared interior de un orificio grande y la pared exterior de la tobera de orificios intermedios. Preferiblemente, se forma un ángulo en bisel en el extremo inferior de la tobera.

20 Durante el paso de granulación en cabeza, el material gotea normalmente por gravedad, bajo presión por movimiento alternativo o bajo una presión constante por una bomba de alimentación de alta viscosidad. Preferiblemente, se adopta la facilitación de movimiento alternativo.

Durante el paso de granulación en cabeza, la velocidad de goteo de una tobera es 1-4 gotas/segundo.

25 En otra realización preferible de la presente invención, se añade un agente tensioactivo al líquido refrigerante en una torre de refrigeración y/o se aplican ondas ultrasónicas al mismo en el paso de refrigeración y conformación. Preferiblemente, el líquido refrigerante es al menos uno seleccionado del grupo constituido por agua, amoníaco acuoso, una solución acuosa de una sal y una sustancia orgánica. En algunas realizaciones preferibles de la presente invención, el líquido refrigerante se selecciona del grupo constituido por agua, amoníaco acuoso, una solución acuosa de metanol, una solución acuosa de cloruro de sodio, gasolina o acetona. Preferiblemente, el agente tensioactivo es al menos uno seleccionado del grupo constituido por polietilenglicol-éter, polipropilenglicol-éter, polioxietileno-éter de alcohol graso, compuestos de alquilbencenosulfonato, compuestos salinos de amonio cuaternario, agentes tensioactivos de tipo alcohol alquílico-amonio y agentes tensioactivos de tipo betaína. Preferiblemente, el alcohol graso en el polioxietileno-éter de alcohol graso tiene 6-18 átomos de carbono y el grado de polimerización del polioxietileno es 3-25. Preferiblemente, el agente tensioactivo de tipo betaína se selecciona de un grupo constituido por cocoamidopropil-betaína, dimetilalquil-betaína y N,N-dimetil-N-alcoximetileno-betaína.

40 El término "esférico", como se utiliza en esta memoria, hace referencia a esferas o esferoides que tienen una diferencia de diámetro de  $\leq 20\%$ , e incluye la esfera o esferoide que tiene defectos superficiales menores. El término "diferencia de diámetro", como se utiliza en esta memoria, hace referencia a un porcentaje de la diferencia entre la longitud de un segmento lineal formado por la unión de dos puntos arbitrarios en la superficie de la esfera o el esferoide a través del centro de gravedad de la esfera o esferoide y la longitud media de dichos segmentos lineales con respecto a dicha longitud media.

#### 45 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es un diagrama de flujo que muestra la formación de los gránulos esféricos de productos químicos de caucho según una realización preferible de la presente invención.

50 La Figura 2 es un diagrama esquemático de la placa de distribución según una realización preferible de la presente invención, en donde "1" indica el orificio pequeño, "2" indica el orificio intermedio, "3" indica la tobera, "4" indica el orificio grande, es decir un orificio de mantenimiento de temperatura, y "5" indica el canal de mantenimiento de temperatura. En otras realizaciones de la presente invención, la placa de distribución puede no incluir el orificio grande.

55 La Figura 3 es un diagrama esquemático que muestra tres formas diferentes de toberas A, B y C utilizadas en la invención, en donde las toberas A y C tienen ángulos en bisel en sus extremos inferiores, es decir un ángulo en bisel exterior en el extremo inferior de la tobera A y un ángulo en bisel interior en el extremo inferior de la tobera C.

#### 60 REALIZACIONES DETALLADAS DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un producto químico esférico de caucho, en donde el diámetro medio preferible del producto químico esférico de caucho es 0,2-10 mm. Adicionalmente, la presente invención proporciona también el método siguiente para preparación del producto químico esférico de caucho. Los mismos se describirán en detalle más adelante.

Como se representa en la Figura 1, la materia prima del producto químico de caucho se bombea a la parte de refrigeración y precrystalización, y después de circulación y refrigeración continuas, una porción del material alcanza un estado de precrystalización y se suministra a un tanque de mantenimiento de temperatura para material fundido en la parte de cabeza para granulación. Alternativamente, dependiendo de sus propiedades, el material puede alimentarse directamente al tanque de mantenimiento de temperatura para material fundido en la parte de cabeza para granulación sin el paso de precrystalización. El material se granula con una placa de distribución de diseño. Los gránulos fundidos de forma esférica extrudidos caen a una torre de refrigeración en la cual el material y el líquido refrigerante intercambian calor suficientemente y al mismo tiempo el material se solidifica lentamente en gránulos sólidos esféricos. Los gránulos sólidos esféricos resultantes se tratan ulteriormente para separar el líquido refrigerante, en donde la mayor parte del líquido refrigerante puede separarse por escurrido, después de lo cual los gránulos esféricos se secan para eliminar el líquido refrigerante remanente.

Antes de la granulación en cabeza, el material, especialmente el procedente del precrystalizador, tiene una fluidez muy deficiente, dado que el mismo se encuentra en un estado entre sólido y líquido. Y puesto que el material tiene una alta concentración de cristales de siembra pero no cristaliza, el mismo tiene una viscosidad variable que oscila desde decenas de CP a decenas de miles e incluso millones de CP. Por tanto, esto requiere un control estricto. El control apropiado en cuanto al intervalo de viscosidad y el estado de cristalización del material es un factor crítico en la granulación.

Con objeto de satisfacer el requerimiento de alta precisión del control de la temperatura de cristalización, especialmente en el paso de granulación en cabeza de los productos químicos de caucho, los inventores han adoptado medios múltiples para estabilizar el parámetro de procesamiento, la temperatura. Específicamente, se proporciona un medio de mantenimiento de la temperatura en el exterior del tanque de material, manteniéndose la placa de distribución a una temperatura constante, y manteniéndose la temperatura de las tuberías y la temperatura de algunas partes móviles. Pueden seleccionarse diversos medios de mantenimiento de temperatura que dependen de diferentes propiedades, por ejemplo, proporcionar un medio de calentamiento y/o refrigeración con inclusión de vapor, aceite conductor del calor y agua de temperaturas diferentes, o adopción de un sistema de control de calentamiento eléctrico para controlar estrictamente la precisión del sistema de mantenimiento de temperatura, manteniendo con ello una temperatura constante.

El material se conforma en una forma esférica después de gotear desde la tobera. El estado del material durante el goteo es importante para la conformación de los gránulos. Las gotas de material pueden formarse por goteo natural por gravedad, a presión por movimiento alternativo o bajo una presión constante aplicada al material por una bomba de alimentación de alta viscosidad, de tal manera que el material se encuentra en una forma esférica después de gotear desde la tobera. Cuando el material líquido contenido en el tanque de material tiene una viscosidad muy alta, la transferencia de masa y la transmisión de calor son muy difíciles. Un tiempo de retención algo más largo causará la solidificación o coagulación parcial del material. Así, puede utilizarse un medio de agitación o una tubería en serpentín para mejorar la transferencia de masa y la transmisión de calor. Para un material con concentración elevada de cristales de siembra y propenso a la coagulación, es preferible el goteo facilitado por movimiento alternativo. En la presente invención puede utilizarse cualquier método y aparato utilizado en la técnica para prensado de materiales por movimiento alternativo. En una realización preferible, una bomba alternativa está conectada al tanque de material, y está dispuesta una tubería en serpentín en el tanque de material. Un medio de calentamiento y/o refrigeración pasa a través de la tubería en serpentín para controlar exactamente la temperatura del material. En una realización de la invención, un medio preferible de calentamiento y/o refrigeración es agua. La tubería en serpentín se desplaza siguiendo la frecuencia de la bomba alternativa, de tal modo que el material existente en el tanque de material se mantiene en un estado de movimiento y no se coagula mientras se facilita el goteo de material por el movimiento alternativo. Adicionalmente, la frecuencia de la bomba alternativa es ajustable. Preferiblemente, la velocidad de goteo de la tobera se controla a 1-4 gotas/segundo por ajuste de la frecuencia de la bomba alternativa, y más preferiblemente, la velocidad de goteo de la tobera se controla a 2-3 gotas/segundo. Así, el material fluirá hacia abajo cuando la bomba y la tubería en serpentín se mueven hacia arriba, y durante el movimiento hacia abajo a presión, el material es extrudido como gránulos esféricos a través de la tobera y cae, evitando con ello la formación de material en barra o atasco de la tobera.

Considerando que las gotas de material con baja concentración de cristales de siembra son propensos a romperse y conglutinarse en el agua y que los materiales con concentración alta de cristales de siembra tienden a solidificarse para bloquear las toberas, y teniendo en cuenta las características del proceso de granulación en fase húmeda, el tanque de material se diseña distanciando de la placa de distribución por una capa de aislamiento térmico que tiene aberturas únicamente en los puntos correspondientes a las toberas para permitir que un líquido pase a través de las mismas. Por tanto, el tanque de material puede tener una temperatura diferente de la placa de distribución y la transmisión de calor entre el tanque de material y la placa de distribución está bloqueada. Así pues, la temperatura de la placa de distribución puede ajustarse según el estado del material en el tanque de material, consiguiendo el objetivo de controlar el estado del material. Este diseño tiene más flexibilidad en la regulación y el control del material y es más factible en producción industrial.

Tres orificios diferentes pueden estar dispuestos en la placa de distribución de arriba abajo: orificios pequeños para controlar la velocidad de flujo, orificios intermedios con toberas para goteo y conformación del material, y orificios grandes para protección y mantenimiento de temperatura. Dependiendo de la condición de material, por ejemplo, por un material que tenga una alta concentración de cristales de siembra y no propenso a coagulación, pueden omitirse los orificios grandes de mantenimiento de temperatura. Dependiendo de las características de los productos, la placa de distribución tiene preferiblemente una pluralidad de orificios pequeños, orificios intermedios, orificios grandes opcionales y canales interiores de mantenimiento de temperatura equidistantes. Los orificios pequeños tienen un diámetro de 0,1-5 mm, el diámetro de las toberas de orificio intermedio depende del diámetro requerido de los gránulos y es 0,2-10 mm, y la distancia entre la pared interior de un orificio grande (es decir un orificio de mantenimiento de temperatura) y la pared exterior de una tobera de orificios intermedios es 0,5-5 mm. La tobera puede tener diferentes formas, por ejemplo las toberas A, B y C representadas en la Figura 3. Preferiblemente, la tobera tiene un ángulo en bisel en su extremo inferior, y las toberas preferibles entre A, B y C son las toberas A y C. La tobera A tiene un ángulo exterior en bisel en su extremo inferior, y la tobera C tiene un ángulo en bisel interior en su extremo inferior. Más preferiblemente, la tobera es la tobera A que tiene un ángulo en bisel exterior. Además, están formados canales de mantenimiento de temperatura entre las toberas de la placa de distribución. Un medio de calentamiento y/o refrigeración, tal como vapor, agua o aceite conductor, puede estar provisto en los canales de mantenimiento de temperatura según el requerimiento de temperatura para mantener una temperatura constante de la placa de distribución, manteniendo con ello un estado estable del material.

En el paso de refrigeración y conformación, pueden seleccionarse diferentes líquidos refrigerantes para la granulación de diferentes productos. El líquido refrigerante puede ser agua, amoníaco acuoso, una solución acuosa de una sal, una sustancia orgánica y una mezcla de dos o más de los mismos. Por ejemplo, el líquido refrigerante puede ser una solución acuosa de metanol, una solución acuosa de cloruro de sodio, gasolina, acetona, etc.

En una realización preferible de la presente invención, el material químico de caucho está en contacto directamente con el líquido refrigerante en el paso de refrigeración y conformación. Como líquido refrigerante se utiliza agua, con lo que la eficiencia de intercambio de calor se incrementa significativamente. Dado que el agua tiene un elevado calor específico y un gran coeficiente de transmisión de calor por convección, el contacto directo aprovecha la ventaja de la alta eficiencia de intercambio de calor del agua. Al mismo tiempo, una gota líquida en agua intercambia calor con el agua por toda su superficie esférica, por lo cual consigue una transmisión de calor tridimensional. En cambio, en la técnica convencional el dispositivo de refrigeración es una cinta de acero y pulverización de agua que tienen menor conductividad térmica y menor coeficiente de transmisión de calor. Además, las partículas se enfrían por la superficie de contacto de la cinta de acero, de tal modo que la eficiencia de transmisión de calor es limitada. En una realización preferible de la presente invención, se utiliza una torre de refrigeración en el paso de refrigeración y conformación, con lo que el coste del equipo se reduce y la eficiencia del equipo por unidad de volumen se incrementa significativamente.

En otra realización preferible de la presente invención, el líquido refrigerante preferible es una solución acuosa de metanol en el paso de refrigeración y conformación. Dado que la solución acuosa de metanol tiene una menor densidad, los gránulos del producto químico de caucho caerán más rápidamente en el líquido refrigerante y se evita que floten en el líquido facilitando la formación de los gránulos.

Durante la caída y la refrigeración del material, se encuentra frecuentemente que el material tiene una dureza insuficiente incluso cuando se ha transformado en gránulos. En el paso de refrigeración y conformación, la temperatura del líquido refrigerante es muy importante para la solidificación en gránulos compactos, y es importante controlar adecuadamente la temperatura del líquido refrigerante. Una temperatura adecuada del líquido refrigerante puede seleccionarse dependiendo de las propiedades del material, tales como el punto de fusión del material. Por ejemplo, en una realización adicional preferible de la presente invención, el producto químico de caucho es un antioxidante del tipo de p-fenilendiamina, N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilendiamina o N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, el líquido refrigerante es agua, amoníaco acuoso o una solución acuosa de metanol, teniendo preferiblemente una temperatura de 10-40, y teniendo más preferiblemente una temperatura de 20-35.

En una realización preferible de la presente invención, se pulveriza un agente tensioactivo sobre la superficie del líquido refrigerante en el paso de refrigeración y conformación. Si los gránulos químicos de caucho se sedimentan con una velocidad de sedimentación lenta debido a la presencia de tensión superficial, es probable que una gota del producto químico de caucho caiga antes que se sedimente la gota anterior, dando como resultado la superposición de dos o incluso más gotas, lo cual deteriorará la forma del gránulo y el efecto de conformación. A fin de evitar este fenómeno, se emplea un agente tensioactivo pulverizado sobre la superficie del líquido refrigerante (tal como agua) o una onda ultrasónica producida por un generador de ultrasonidos a fin de reducir la tensión superficial para facilitar la sedimentación rápida de los gránulos, resolviendo con ello el problema anterior.

El agente tensioactivo que puede añadirse al líquido refrigerante para facilitar la sedimentación de los gránulos incluye, pero sin carácter limitante, los ejemplos siguientes: poliéteres, tales como polietilenglicol-éter, polipropilenglicol-éter y polioxietileno-éter de alcohol graso, y mezclas de los mismos; compuestos de alquilbencenosulfonato; compuestos salinos de amonio cuaternario; agentes tensioactivos del tipo alcohol alquílico-

amonio; así como agentes tensioactivos de tipo betaína, tales como cocoamidopropil-betaína, dimetilalquil-betaína, N,N-dimetil-N-alcóximetileno-betaína, etc. Específicamente, el agente tensioactivo puede ser polietilenglicol-éter, tal como polietilenglicol-dimetiléter (que tiene un peso molecular de 200-1000), polietilenglicol-dietiléter (que tiene un peso molecular de 200-1000) y polietilenglicol-metiléter (que tiene un peso molecular de 200-1000); polipropilenglicol-éter, tal como polipropilenglicol-dimetiléter (que tiene un peso molecular de 200-1000), polipropilenglicol-dietiléter (que tiene un peso molecular de 200-1000) y polipropilenglicol-metiléter (que tiene un peso molecular de 200-1000); polioxietileno-éter de alcohol graso (tal como aquéllos que tienen 6-18 átomos de carbono en la parte del alcohol graso y un grado de polimerización de polioxietileno de 3-25, por ejemplo AEO-7, es decir  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_7H$ ). Los agentes tensioactivos de diferentes eficiencias pueden seleccionarse para diferentes productos químicos de caucho y diferentes líquidos refrigerantes.

El secado de los gránulos de productos químicos de caucho formados puede utilizar un lecho fluidizado o un lecho fluidizado vibrante. Puede utilizarse también un proceso de secado de tipo cinta y un proceso de secado común en horno.

En el método según la presente invención, el material de producto químico de caucho produce una superficie exterior esférica bajo la acción de la tensión superficial o tensión interfacial, con lo que los productos resultantes tienen una esfericidad satisfactoria, es decir, los mismos se encuentran sustancialmente en forma esférica. Los productos así obtenidos tienen una cualidad de aspecto mejorada, lo cual mejora los comportamientos de fluidez y mezcla de los productos químicos de caucho durante el proceso de mixtura o mezcla abierta con cauchos. Según el método de la presente invención, se evita la contaminación por polvo fino de los materiales pulverulentos, y se evitan también la diversa contaminación con polvo fino causada por la rotura y colisión de las aristas en los límites de la superficie esférica y la superficie plana de los gránulos semiesféricos durante los procedimientos subsiguientes tales como empaquetado, transporte, descarga y utilización. Con el cambio en la forma de los gránulos, la presente invención evita la disminución del punto de fusión debida a una cantidad excesiva de polvo fino en los procedimientos subsiguientes, con lo que se resuelve el problema de calidad del producto.

Según el método de la presente invención, se produce poco polvo fino en el proceso de granulación. Aunque pueden producirse fricción y colisión entre los gránulos en algunos procedimientos, prácticamente no se produce cantidad alguna de polvo fino antes del secado, dado que queda una cantidad pequeña del líquido refrigerante en la superficie de los gránulos y reduce en gran parte la fuerza de fricción. Si bien se produce cierta cantidad de polvo fino en el proceso de secado, dado que el lecho fluidizado para secado está cerrado, el polvo se recoge y no puede contaminar el ambiente o afectar a la salud del operario. El proceso de refrigeración en cinta de acero utiliza un sistema abierto, y los gránulos tienen que desprenderse de la cinta de acero por rascado, acumulándose el polvo fino a medida que transcurre el tiempo, con lo que causará un perjuicio considerable. En contraste, el proceso de granulación según la presente invención representa un avance y una mejora importantes.

Los gránulos químicos de caucho obtenidos según el método de la presente invención no sólo tienen una forma esférica, sino también una superficie lisa. Esto es útil para reducir el polvo fino producido por fricción durante la descarga y el transporte de los sacos.

Los productos químicos de caucho esféricos de la presente invención, así como los productos químicos de caucho esféricos que pueden prepararse según el método de la presente invención incluyen, pero sin carácter limitante, los ejemplos siguientes: antioxidante 4020 (N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina), 4010NA (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina), 4030 (N,N-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilenodiamina), RD (polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina), ODA (difenilamina octilada), 4010 (N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilenodiamina), Base RT intermedia (4-aminodifenilamina); agentes de vulcanización M (2-mercaptobenzotiazol), DM (disulfuro de dibenzotiazol), NS (N-terc-butyl-2-benzotiazol-sulfenamida), CZ (N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida), DZ (N,N-diciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida), NOBS (N-oxidietileno-2-benzotiazol-sulfenamida), SPPD (N-fenil-N'- $\alpha$ -metilbencil-p-fenilenodiamina), DTPD (N,N'-ditolil-p-fenilenodiamina), TAPDA (2,4,6-tri-(N-1,4-dimetil)pentil-p-fenilenodiamina-1,3,5-triazina), TBSI (N-terc-butyl-bis(2-benzotiazol)-sulfenamida), CBBS (N-ciclohexil-bis(2-benzotiazol)-sulfenamida), Cure-riteIBM (monosulfuro de tetrakisobutilamino-tiuram), Cure-riteIBT (disulfuro de tetrakisobutilamino-tiuram), TBZTD (disulfuro de tetrabencil-tiuram), TMTD (disulfuro de tetrametil-tiuram), TETD (disulfuro de tetraetil-tiuram), TMTM (monosulfuro de tetrametil-tiuram), DPTT (hexasulfuro de pentametileno-tiuram), DTDC (N,N-ditiodicapro lactama), OTTOS (N-oxidietilenotiocarbamoil-N'-terc-butyl-sulfenamida), DPG (difenilguanidina), DOTG (diortotolilguanidina), resina de para-terc-butilfenol-formaldehído, resina de para-terc-octilfenol, resina de formaldehído-bromometilhidroximetilpara-terc-octilfenol-formaldehído; agente anti-chamuscado CTP (N-ciclohexiltioftalimida); Plastificante A (mezcla de jabones de zinc de ácidos grasos de alto peso molecular), pentaclorotiofenol; agentes homogeneizantes 40MS, 40MS(F), 60NS, 60NS(F) (resinas compuestas de resina aromática, resina nafténica y resina alifática), TH10FL, TH20FL, 140, 145A, 260, H501; resinas adherentes de petróleo PRF-80, PFR-90, PRF-100, PRF-110, resina adherente de petróleo C9, resina adherente de petróleo C9 compleja, resinas de alquilfenol modificadas TKM-M, TKM-T, TKM-O, resina de p-terc-butilfenol formaldehído TKB-120, TKB-130, TKB-140, TKB-N, resina de p-terc-octilfenol formaldehído TKO-70, TKO-80, TKO-90, TKO-100, TKO-110, resina de cumarona, resina de feniltileno-indeno tipo 90 y 100; agente de desmoldeo AT-16 (mezcla de un agente tensioactivo y jabón de calcio de ácido graso); agente adhesivo que incluye decanoato de cobalto esférico RC-D20, naftenato de cobalto RC-

10, estearato de cobalto RC-S95; agentes reforzantes resina reforzante 205, resina fenólica modificada con aceite PF-P, PF-C, PF-O.

5 The productos químicos de caucho esféricos preferibles son los antioxidantes 4020 (N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina), 4010NA (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina), SPPD (N-fenil-N'- $\alpha$ -metilbencil-p-fenilenodiamina) RD (2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina) (n=2-4); agentes de vulcanización M (2-mercaptobenzotiazol), TBSI (N-terc-butil-bis(2-benzotiazol)-sulfenamida), CBBS (N-ciclohexil-bis(2-benzotiazol)-sulfenamida), OTTOS (N-oxidietilenotiocarbamoil-N'-terc-butil-sulfenamida), TBZTD (disulfuro de tetrabencil-tiuram); agente anti-chamuscado CTP (N-ciclohexiloftalimida); Plastificante A (mezcla de ácidos grasos y jabones de zinc de alto peso molecular);  
 10 agente adhesivo decanoato de cobalto RC-D20, naftenato de cobalto RC-10, estearato de cobalto RC-S95; agente de desmoldeo AT-16 (mezcla de un agente tensioactivo y jabón de calcio de ácidos grasos); agentes homogeneizantes 40MS, 40MS(F), 60NS, 60NS(F) (resinas compuestas de resina aromática, resina nafténica y resina alifática); agentes de adherencia resina de p-terc-octilfenol-formaldehído TKO-70, TKO-80, TKO-90, TKO-100, TKO-110; agentes reforzantes resina fenólica modificada con aceite PF-P, PF-C, PF-O.

15 Los productos químicos de caucho esféricos adicionalmente preferibles son el antioxidante 4020 (N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina) y 4010NA (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina).

## 20 EJEMPLOS

Los ejemplos siguientes tienen por objeto ilustrar la presente invención, pero sin limitar el alcance de la misma.

### Ejemplo 1

25 Preparación de gránulos esféricos de N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina

El material fundido de N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (4020) preparada en un tanque de almacenamiento se bombeó al sistema de precrystalización con una capacidad de bombeo de 600 kg/hora. La temperatura del agua de refrigeración para el precrystalizador se mantuvo a 28-32 y la temperatura del agua para mantenimiento de la temperatura de la tubería se mantuvo a 46-48. Después que el material en el precrystalizador alcanzó el estado de descarga, se puso en marcha una bomba de descarga para suministrar el material al tanque de material. Se proporcionó una camisa en el exterior del tanque de material para hacer pasar agua caliente a una temperatura de 48-49. El tanque de material estaba separado de la placa de distribución con una capa de aislamiento térmico que tenía aberturas únicamente en los puntos correspondientes a las toberas para permitir que el material líquido pasara a través de las toberas. Al mismo tiempo, se accionó un dispositivo de movimiento alternativo en el tanque de material. Una tubería en serpentín estaba localizada por debajo del dispositivo alternativo y conectada al mismo. Se proporcionó agua caliente a una temperatura de 48-49 que pasaba a través de la tubería en serpentín. El material entraba en la placa de distribución y se granulaba en ella con una velocidad de goteo de 2-3 gotas/segundo. La placa de distribución incluía principalmente una pluralidad de orificios equidistantes y canales interiores de mantenimiento de temperatura, por ejemplo como se representa en la Figura 2. Los canales de mantenimiento de temperatura estaban llenos de agua caliente a una temperatura de 49-59. Los orificios pequeños en la placa de distribución tenían un diámetro de 2,5 mm, los orificios intermedios tenían un diámetro de 4 mm, y la distancia entre la pared interior de los orificios grandes para mantenimiento de temperatura y la pared exterior de las toberas era 2 mm. Las toberas tenían un ángulo en bisel en el externo inferior, tal como la tobera A representada en la Figura 3. Después de pasar a través de las toberas, el material caía en una torre de refrigeración con agua como líquido refrigerante. Un agente tensioactivo AEO-7 se pulverizaba sobre la superficie del agua para facilitar la sedimentación de los gránulos de material. Los gránulos caían desde el extremo superior al fondo y se sedimentaban en el fondo de la torre de refrigeración. La temperatura del agua de refrigeración se controló a 20-35 para solidificar los gránulos en esferas sólidas. El flujo de material entraba luego en el procedimiento de escurrido en el cual se utilizaba un tamiz oscilante con una frecuencia de 40 Hz. El flujo del material entraba luego en el procedimiento de secado con un lecho fluidizado vibrante, en el cual la temperatura del gas de fluidización con secado por aire era 40°. El producto final se compactaba después del secado para cumplir el requerimiento de calidad. Los gránulos esféricos producidos tenían esfericidad satisfactoria. Un centenar (100) de gránulos esféricos seleccionados al azar se midieron en cuanto a sus diámetros con un calibrador Vernier, y se encontró que el diámetro medio de los gránulos esféricos era 4,6 mm. Los datos exhibían una distribución normal satisfactoria.

### Ejemplo 2

60 Preparación de gránulos esféricos de N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina

El material fundido de N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (4010NA) preparada en un tanque de almacenamiento se bombeó al sistema de precrystalización con una capacidad de bombeo de 600 kg/hora. La temperatura del agua de refrigeración para el precrystalizador se mantuvo a 55-60 y la temperatura del agua para mantenimiento de la temperatura en la tubería se mantuvo a 75-80. Después que el material en el precrystalizador alcanzó el estado de descarga, se puso en marcha una bomba de descarga para suministrar el material en el tanque de material. Se

dispuso una camisa en el exterior del tanque de material para hacer pasar agua caliente a 78-83. El tanque del material estaba separado de la placa de distribución con una capa de aislamiento térmico que tenía aberturas únicamente en los puntos correspondientes a las toberas a fin de permitir que el material líquido pasara a través de las toberas. Al mismo tiempo, se accionó un dispositivo de movimiento alternativo en el tanque de material. Una tubería de refrigeración estaba localizada por debajo del dispositivo de movimiento alternativo y conectada al mismo. Se dispuso agua caliente a 85-86 que pasaba a través de la tubería en serpentín. El material entraba en la placa de distribución y se granulaba en ella con una velocidad de goteo de 2-3 gotas/segundo. La placa de distribución incluía principalmente una pluralidad de orificios equidistantes y canales interiores de mantenimiento de temperatura, por ejemplo como se representa en la Figura 2. Los canales de mantenimiento de la temperatura estaban llenos de agua caliente a 75-85. Los orificios pequeños en la placa de distribución tenían un diámetro de 2,5 mm, los orificios intermedios tenían un diámetro de 4 mm, y la distancia entre la pared interior de los orificios grandes para mantenimiento de la temperatura y la pared exterior de la tobera era 2 mm. Las toberas tenían un ángulo en bisel en el extremo inferior, tal como la tobera A representada en la Figura 3. Después del paso a través de las toberas, el material caía en una torre de refrigeración con agua como líquido refrigerante. Un agente tensioactivo AEO-7 se pulverizaba sobre la superficie del agua a fin de facilitar la sedimentación de los gránulos de material. Los gránulos caían desde el extremo superior al fondo y se sedimentaban en el fondo de la torre de refrigeración. La temperatura del agua de refrigeración se controló a 20-35 para solidificar los gránulos en esferas sólidas. El flujo de material entraba luego en el procedimiento de escurrido y tamizado en el cual se utilizaba un tamiz oscilante con una frecuencia de 40 Hz. El flujo de material entraba luego en el procedimiento de secado con un lecho fluidizado vibrante, en el cual la temperatura del gas de fluidización con secado por aire era 70. El producto final se compactaba después del secado a fin de cumplir el requerimiento de calidad. Los gránulos esféricos producidos tenían una esfericidad satisfactoria. Se midieron un centenar (100) de gránulos esféricos seleccionados al azar en cuanto a sus diámetros con un calibrador Vernier, encontrándose que el diámetro medio de los gránulos esféricos era 4,6 mm. Los datos exhibían una distribución normal.

#### Ejemplo 3

Preparación de gránulos esféricos de polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (n = 2-4) (RD)

El material fundido de polímero 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (n = 2-4) (RD) preparada en un tanque de almacenamiento se bombeó al sistema de precristalización con una capacidad de bombeo de 600 kg/hora. La temperatura del agua de refrigeración para el precristalizador se mantuvo a 50-60 y la temperatura del agua para mantenimiento de la temperatura de la tubería se mantuvo a 70-80. Después que el material contenido en el precristalizador alcanzó el estado de descarga, se accionó una bomba de descarga para suministrar el material al tanque de material, y el tanque de material entero se llenó con el material a fin de mantener una presión de 0,1-0,5 MPa. Se proporcionó una camisa en el exterior del tanque de material para hacer pasar agua caliente a 75-85. El tanque de material estaba separado de la placa de distribución con una capa de aislamiento térmico que tenía aberturas únicamente en los puntos correspondientes a las toberas para permitir que el material líquido pasara a través de las toberas. El material entraba en la placa de distribución a la presión producida por la bomba de descarga y se granulaba en ella con una velocidad de goteo de 2-3 gotas/segundo. La placa de distribución incluía una pluralidad de orificios equidistantes y canales interiores de mantenimiento de la temperatura. Los canales de mantenimiento de la temperatura estaban llenos de agua caliente a 80-85. Los orificios pequeños en la placa de distribución tenían un diámetro de 2,5 mm, los orificios intermedios tenían un diámetro de 4 mm, y no existía ningún orificio grande para mantenimiento de la temperatura. Las toberas tenían un ángulo en bisel en el extremo inferior, tal como la tobera A representada en la Figura 3. Después de pasar a través de las toberas, el material caía en una torre de refrigeración con agua como líquido refrigerante. Se pulverizó un agente tensioactivo de cocoamidopropil-betaína sobre la superficie del agua para facilitar la sedimentación de los gránulos de material. Los gránulos caían desde el extremo superior al fondo y se sedimentaban en el fondo de la torre de refrigeración. La temperatura de la torre de refrigeración se controló a 50-70 a fin de solidificar los gránulos en esferas sólidas. El flujo de material entraba luego en el procedimiento de escurrido y tamizado, en el cual se utilizaba un tamiz oscilante con una frecuencia de 40 Hz. El flujo de material entraba luego en el procedimiento de secado con un lecho fluidizado vibrante, en el cual la temperatura del gas de fluidización con secado por aire era 70. El producto final se compactaba después del secado a fin de cumplir el requerimiento de calidad. Los gránulos esféricos producidos tenían una esfericidad satisfactoria por examen visual. Cien gránulos esféricos seleccionados al azar se midieron en cuanto a sus diámetros con un calibrador Vernier, encontrándose que el diámetro medio de los gránulos esféricos era 5 mm. Los datos exhibían una distribución normal.

#### Ejemplo 4

Preparación de gránulos esféricos de N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida (acelerador NS)

El material fundido de N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida (acelerador NS) preparada en un tanque de almacenamiento se bombeó al tanque de material mientras se mantenía la temperatura del material a 110. Se proporcionó vapor a 110-115 en el exterior del tanque de material. El tanque de material estaba separado de la placa de distribución con una capa de aislamiento térmico que tenía aberturas únicamente en los puntos correspondientes

a las toberas a fin de permitir que el material líquido pasara a través de las toberas. Al mismo tiempo, se puso en marcha un dispositivo de movimiento alternativo en el tanque de material. Estaba localizada una tubería en serpentín por debajo del dispositivo alternativo y conectada al mismo. Se dispuso vapor de calentamiento que pasaba a través de la tubería en serpentín. El material entraba en la placa de distribución y se granulaba en ella con una velocidad de goteo de 2-3 gotas/segundo. La placa de distribución incluía principalmente una pluralidad de orificios equidistantes y canales interiores de mantenimiento de la temperatura. Los canales de mantenimiento de la temperatura estaban llenos con vapor de calentamiento. Los orificios pequeños en la placa de distribución tenían un diámetro de 0,1 mm, los orificios intermedios tenían un diámetro de 0,25 mm, y no existía ningún orificio grande para mantenimiento de la temperatura. Las toberas tenían un ángulo en bisel en el extremo inferior, tal como la tobera C representada en la Figura 3. Después de pasar a través de las toberas, el material caía en una torre de refrigeración en la cual se utilizaba agua como el líquido refrigerante. Se pulverizó un agente tensioactivo AEO-7 sobre la superficie del agua a fin de facilitar la sedimentación de los gránulos de material. Los gránulos caían desde el extremo superior al fondo y se sedimentaban en el fondo de la torre de refrigeración. La temperatura del agua de refrigeración se controló a 60-70 a fin de solidificar los gránulos en esferas sólidas. El flujo de material entraba después en el procedimiento de escurrido, en el cual se utilizaba un tamiz oscilante con una frecuencia de 40 Hz. El flujo de material entraba luego en el procedimiento de secado con un lecho fluidizado vibrante, en el cual la temperatura del gas de fluidización con secado por aire era 40. El producto final se compactaba después del secado a fin de cumplir el requerimiento de calidad. Los gránulos esféricos producidos tenían una esfericidad satisfactoria. Se midieron un centenar de gránulos esféricos seleccionados al azar en cuanto a sus diámetros con un calibrador Vernier, encontrándose que el diámetro medio de los gránulos esféricos era 0,2 mm. Los datos exhibían una distribución normal satisfactoria.

#### Ejemplo 5

Preparación de gránulos esféricos de N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina

El material fundido de N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (4020) preparada en un tanque de almacenamiento se bombeó al sistema de precristalización con una capacidad de bombeo de 600 kg/hora. La temperatura del agua de refrigeración para el precristalizador se mantuvo a 28-32 y la temperatura del agua para el mantenimiento de la temperatura de la tubería se mantuvo a 46-48. Después que el material en el precristalizador alcanzó el estado de descarga, se puso en marcha una bomba de descarga para suministrar el material al tanque de material. Se proporcionó una camisa en el exterior del tanque de material para hacer pasar agua caliente a 48-49. El tanque de material estaba separado de la placa de distribución con una capa de aislamiento térmico que tenía aberturas únicamente en los puntos correspondientes a las toberas a fin de permitir que el material líquido pasara a través de las toberas. Al mismo tiempo, se accionó un dispositivo de movimiento alternativo en el tanque de material. Una tubería en serpentín estaba localizada por debajo del dispositivo alternativo y conectada al mismo. Se dispuso agua caliente a 48-49 que pasaba a través de la tubería en serpentín. El material entraba en la placa de distribución y se granulaba en ella con una velocidad de goteo de 2-3 gotas/segundo. La placa de distribución incluía principalmente una pluralidad de orificios equidistantes y canales interiores de mantenimiento de la temperatura, por ejemplo como se representa en la Figura 2. Los canales de mantenimiento de la temperatura estaban llenos de agua caliente a 49-59. Los orificios pequeños en la placa de distribución tenían un diámetro de 0,1 mm, los orificios intermedios tenían un diámetro de 0,2 mm, y la distancia entre la pared interior de los orificios grandes para mantenimiento de la temperatura y la pared exterior de las toberas era 2 mm. Las toberas tenían un ángulo en bisel en su extremo inferior, tal como la tobera A representada en la Figura 3. Después de pasar a través de las toberas, el material caía en una torre de refrigeración con agua como el líquido refrigerante. Se pulverizó un agente tensioactivo AEO-7 sobre la superficie del agua a fin de facilitar la sedimentación de los gránulos de material. Los gránulos caían desde el extremo superior al fondo y se sedimentaban en el fondo de la torre de refrigeración. La temperatura del agua de refrigeración se controló a 20-35° a fin de solidificar los gránulos en esferas sólidas. El flujo de material entraba después en el procedimiento de escurrido, en el cual se utilizaba un tamiz oscilante con una frecuencia de 40 Hz. El flujo de material entraba luego en el procedimiento de secado con un lecho fluidizado vibrante, siendo la temperatura del gas de fluidización con secado por aire 40. El producto final se compactaba después del secado a fin de cumplir el requerimiento de calidad. Los gránulos esféricos producidos tenían esfericidad satisfactoria. Se midieron un centenar de gránulos esféricos seleccionados al azar en cuanto a sus diámetros con un calibrador Vernier, encontrándose que el diámetro medio de los gránulos esféricos era 0,22 mm. Los datos exhibían una distribución normal satisfactoria.

#### Ejemplo 6

Preparación de gránulos esféricos de N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina

El material fundido de N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (4020) preparada en un tanque de almacenamiento se bombeó al sistema de precristalización con una capacidad de bombeo de 600 kg/hora. La temperatura del agua de refrigeración para el precristalizador se mantuvo a 28-32 y la temperatura del agua para mantenimiento de la temperatura de la tubería se mantuvo a 46-48. Después que el material en el precristalizador alcanzó el estado de descarga, se puso en marcha una bomba de descarga para suministrar el material al tanque de

material. Se proporcionó una camisa en el exterior del tanque de material para hacer pasar agua caliente a 48-49. El tanque del material estaba separado de la placa de distribución con una capa de aislamiento térmico que tenía aberturas únicamente en los puntos correspondientes a las toberas a fin de permitir que el material líquido pasara a través de las toberas. Al mismo tiempo, se puso en marcha un dispositivo de movimiento alternativo en el tanque de material. Una tubería en serpentín estaba localizada por debajo del dispositivo alternativo y conectada al mismo. Se dispuso agua caliente a una temperatura de 48-49 que pasaba a través de la tubería en serpentín. El material entraba en la placa de distribución y se granulaba en ella con una velocidad de goteo de 2-3 gotas/segundo. La placa de distribución incluía principalmente una pluralidad de orificios equidistantes y canales interiores de mantenimiento de la temperatura, por ejemplo como se representa en la Figura 2. Los canales de mantenimiento de la temperatura estaban llenos de agua caliente a 49-59°. Los orificios pequeños en la placa de distribución tenían un diámetro de 5 mm, los orificios intermedios tenían un diámetro de 8 mm, y la distancia entre la pared interior de los orificios grandes para mantenimiento de la temperatura y la pared exterior de las toberas era 2 mm. Las toberas tenían un ángulo en bisel en el extremo inferior, tal como la tobera A representada en la Figura 3. Después de pasar a través de las toberas, el material caía en una torre de refrigeración con agua como líquido refrigerante. Un agente tensoactivo AEO-7 se pulverizaba sobre la superficie del agua a fin de facilitar la sedimentación de los gránulos de material. Los gránulos caían desde el extremo superior al fondo y se sedimentaban en el fondo de la torre de refrigeración. La temperatura del agua de refrigeración se controló a 20-35°C a fin de solidificar los gránulos en esferas sólidas. El flujo de material entraba después en el procedimiento de escurrido, en el cual se utilizaba un tamiz oscilante con una frecuencia de 40 Hz. El flujo del material entraba luego en el procedimiento de secado con un lecho fluidizado vibrante, siendo la temperatura del gas de fluidización con secado por aire 40°C. El producto final se compactaba después del secado a fin de cumplir el requerimiento de calidad. Los gránulos esféricos producidos tenían una esfericidad satisfactoria. Se midieron un centenar de gránulos esféricos seleccionados al azar en cuanto a sus diámetros con un calibrador Vernier, encontrándose que el diámetro medio de los gránulos esféricos era 9,2 mm. Los datos exhibían una distribución normal satisfactoria.

#### Ejemplo 7

##### Preparación de gránulos esféricos de N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina

El material fundido de N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (4010NA) preparada en un tanque de almacenamiento se bombeó al sistema de precristalización con una capacidad de bombeo de 600 kg/hora. La temperatura del agua de refrigeración para el precristalizador se mantuvo a 55-60°C y la temperatura del agua para mantenimiento de la temperatura de la tubería se mantuvo a 75-80°C. Después que el material en el precristalizador alcanzó el estado de descarga, se accionó una bomba de descarga para suministrar el material al tanque de material. Se proporcionó una camisa en el exterior del tanque de material para hacer pasar agua caliente a 78-83°C. El tanque del material estaba separado de la placa de distribución con una capa de aislamiento térmico que tenía aberturas únicamente en los puntos correspondientes a las toberas para permitir que el material líquido pasara a través de las toberas. Al mismo tiempo, se accionó un dispositivo de movimiento alternativo en el tanque de material. Una tubería en serpentín estaba localizada por debajo del dispositivo alternativo y conectada al mismo. Se dispuso agua caliente a 85-86°C que pasaba a través de la tubería en serpentín. El material entraba en la placa de distribución y se granulaba en ella con una velocidad de goteo de 2-3 gotas/segundo. La placa de distribución incluía principalmente una pluralidad de orificios equidistantes y canales interiores de mantenimiento de la temperatura, por ejemplo como se representa en la Figura 2. Los canales de mantenimiento de la temperatura estaban llenos de agua caliente a 75-85°C. Los orificios pequeños en la placa de distribución tenían un diámetro de 2,5 mm, los orificios intermedios tenían un diámetro de 4 mm, y la distancia entre la pared interior del orificio grande para mantenimiento de la temperatura y la pared exterior de las toberas era 2 mm. Las toberas tenían un ángulo en bisel en el extremo inferior, tal como la tobera A representada en la Figura 3. Después de pasar a través de las toberas, el material caía en una torre de refrigeración con agua como líquido refrigerante. Se dispusieron transductores ultrasónicos en cuatro vértices sobre la superficie del agua a fin de producir una vibración que facilitara la sedimentación de los gránulos de material. Los gránulos caían desde el extremo superior del fondo y se sedimentaban en el fondo de la torre de refrigeración. La temperatura de la torre de refrigeración se controló a 20-35°C a fin de solidificar los gránulos en esferas sólidas. El flujo de material entraba después en el procedimiento de escurrido y tamizado, en el cual se utilizaba un tamiz oscilante con una frecuencia de 40 Hz. El flujo del material entraba luego en el procedimiento de secado con un lecho fluidizado vibrante, siendo la temperatura del gas de fluidización con secado por aire 70°C. El producto final se compactaba después del secado a fin de cumplir el requerimiento de calidad. Los gránulos esféricos producidos tenían una esfericidad satisfactoria por examen visual. Se midieron un centenar de gránulos esféricos seleccionados al azar en cuanto a sus diámetros con un calibrador Vernier, encontrándose que el diámetro medio de los gránulos esféricos era 4,6 mm. Los datos exhibían una distribución normal.

#### Ejemplo 8

Preparación de gránulos esféricos de N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (con amoníaco acuoso como el líquido refrigerante)

El material fundido de N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (4020) preparada en un tanque de almacenamiento se bombeó al sistema de precrystalización con una capacidad de bombeo de 600 kg/hora. La temperatura del agua de refrigeración para el precrystalizador se mantuvo a 28-32°C, y la temperatura del agua para mantenimiento de la temperatura de la tubería se mantuvo a 46-48°C. Después que el material en el precrystalizador alcanzó el estado de descarga, se utilizaba una bomba de descarga para suministrar el material al tanque de material. Se dispuso una camisa en el exterior del tanque de material para hacer pasar agua caliente a 48-49°C. El tanque de material estaba separado de la placa de distribución con una capa de aislamiento térmico que tenía aberturas únicamente en los puntos correspondientes a las toberas a fin de permitir que el material líquido pasara a través de las toberas. Al mismo tiempo, se accionó un dispositivo de movimiento alternativo en el tanque de material. Una tubería en serpentín estaba localizada por debajo del dispositivo alternativo y conectada al mismo. Se dispuso agua caliente a 48-49°C que pasaba a través de la tubería en serpentín. El material entraba en la placa de distribución y se granulaba en ella con una velocidad de goteo de 2-3 gotas/segundo. La placa de distribución incluía principalmente una pluralidad de orificios equidistantes y canales interiores de mantenimiento de la temperatura, por ejemplo como se representa en la Figura 2. Los canales de mantenimiento de la temperatura estaban llenos de agua caliente a 49-59°C. Los orificios pequeños en la placa de distribución tenían un diámetro de 3,5 mm, los orificios intermedios tenían un diámetro de 6 mm, y la distancia entre la pared interior de los orificios grandes para mantenimiento de la temperatura y la pared exterior de las toberas era 2 mm. Las toberas tenían un ángulo en bisel en el extremo inferior, tal como la tobera A representada en la Figura 3. Después de pasar a través de las toberas, el material caía en una torre de refrigeración con amoníaco acuoso al 6% (p/p), como el líquido refrigerante. Un agente tensioactivo AEO-7 se pulverizaba sobre la superficie del líquido a fin de facilitar la sedimentación de los gránulos de material. Los gránulos caían desde el extremo superior al fondo y se sedimentaban en el fondo de la torre de refrigeración. La temperatura del agua de refrigeración estaba controlada a 20-35°C a fin de solidificar los gránulos en esferas sólidas. El flujo de material entraba después en el procedimiento de escurrido, en el cual se utilizaba un tamiz oscilante con una frecuencia de 40 Hz. El flujo del material entraba luego en el procedimiento de secado con un lecho fluidizado vibrante, en el que la temperatura del gas de fluidización con secado por aire era 40°C. El producto final se compactaba después del secado a fin de cumplir el requerimiento de calidad. Los gránulos esféricos producidos tenían esfericidad satisfactoria. Se midieron un centenar de gránulos esféricos seleccionados al azar en cuanto a sus diámetros con un calibrador Vernier, encontrándose que el diámetro medio de los gránulos esféricos era 6,6 mm. Los datos exhibían una distribución normal satisfactoria.

#### Ejemplo 9

Preparación de gránulos esféricos de N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (con solución acuosa de metanol como el líquido refrigerante)

El material fundido de N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (4020) preparada en un tanque de almacenamiento se bombeó al sistema de precrystalización con una capacidad de bombeo de 600 kg/hora. La temperatura del agua de refrigeración para el precrystalizador se mantuvo a 28-32°C, y la temperatura del agua para mantenimiento de la temperatura de la tubería se mantuvo a 46-48°C. Después que el material en el precrystalizador alcanzó el estado de descarga, se accionó una bomba de descarga para suministrar el material al tanque de material. Se proporcionó una camisa en el exterior del tanque de material para hacer pasar agua caliente a 48-49°C. El tanque del material estaba separado de la placa de distribución con una capa de aislamiento térmico que tenía aberturas únicamente en los puntos correspondientes a las toberas a fin de permitir que el material líquido pasara a través de las toberas. Al mismo tiempo, se accionó un dispositivo de movimiento alternativo en el tanque de material. Una tubería en serpentín estaba localizada por debajo del dispositivo alternativo y conectada al mismo. Se dispuso agua caliente a una temperatura de 48-49°C que pasaba a través de la tubería en serpentín. El material entraba en la placa de distribución y se granulaba en ella con una velocidad de goteo de 2-3 gotas/segundo. La placa de distribución incluía principalmente una pluralidad de orificios equidistantes y canales interiores de mantenimiento de la temperatura, por ejemplo como se representa en la Figura 2. Los canales de mantenimiento de la temperatura estaban llenos de agua caliente a 49-59°C. Los orificios pequeños en la placa de distribución tenían un diámetro de 1,0 mm, los orificios intermedios tenían un diámetro de 3 mm, y la distancia entre la pared interior de los orificios grandes para mantenimiento de la temperatura y la pared exterior de las toberas era 2 mm. Las toberas tenían un ángulo en bisel en su extremo inferior, tal como la tobera A representada en la Figura 3. Después de pasar a través de las toberas, el material caía en una torre de refrigeración con una solución acuosa de metanol que contenía 20% (p/p) de metanol como el líquido refrigerante. Se pulverizó un agente tensioactivo de cocoamidopropil-betaína sobre la superficie del líquido para facilitar la sedimentación de los gránulos de material. Los gránulos caían desde el extremo superior al fondo y se sedimentaban en el fondo de la torre de refrigeración. La temperatura del agua de refrigeración se controló a 20-35°C a fin de solidificar los gránulos en esferas sólidas. El flujo de material entraba después en el procedimiento de escurrido, en el cual se utilizaba un tamiz oscilante con una frecuencia de 40 Hz. El flujo del material entraba luego en el procedimiento de secado con un lecho fluidizado vibrante, en el cual la temperatura del gas de fluidización con secado por aire era 40°C. El producto final se compactaba después del secado para cumplir el requerimiento de calidad. Los gránulos esféricos producidos tenían esfericidad satisfactoria. Se midieron un centenar de gránulos esféricos seleccionados al azar en cuanto a sus diámetros con un calibrador Vernier, y se determinó que el diámetro medio de los gránulos esféricos era 3,2 mm. Los datos exhibían una distribución normal satisfactoria.

## Ejemplo 10

5 Preparación de gránulos esféricos de N-terc-butil-bis-(2-benzotiazol)-sulfenamida (acelerador TBSI) (punto de fusión: 130-133°C)

10 El material fundido de N-terc-butil-bis-(2-benzotiazol)-sulfenamida (acelerador TBSI) preparada en un tanque de almacenamiento se bombeó al tanque de material mientras se mantenía la temperatura del material a 135°C. Se proporcionó un aceite conductor del calor a 135-140°C en el exterior del tanque de material. El tanque de material estaba separado de la placa de distribución con una capa de aislamiento térmico que tenía aberturas únicamente en los puntos correspondientes a las toberas a fin de permitir que el material líquido pasara a través de las toberas. Al mismo tiempo, se accionó un dispositivo de movimiento alternativo en el tanque de material. Una tubería en serpentín estaba localizada por debajo del dispositivo alternativo y conectada al mismo. Se dispuso un aceite conductor del calor que pasaba a través de la tubería en serpentín. El material entraba en la placa de distribución y se granulaba en ella con una velocidad de goteo de 2-3 gotas/segundo. La placa de distribución incluía principalmente una pluralidad de orificios equidistantes y canales interiores de mantenimiento de la temperatura para el paso del aceite conductor del calor. Los orificios pequeños en la placa de distribución tenían un diámetro de 2,5 mm, los orificios intermedios tenían un diámetro de 4 mm, y no existían orificios grandes para mantenimiento de la temperatura. Las toberas tenían un ángulo en bisel en el extremo inferior, tal como la tobera C representada en la Figura 3. Después de pasar a través de las toberas, el material caía en una torre de refrigeración con agua como el líquido refrigerante. Se pulverizó un agente tensioactivo AEO-7 sobre la superficie del agua para facilitar la sedimentación de los gránulos de material. Los gránulos caían desde el extremo superior al fondo y se sedimentaban en el fondo de la torre de refrigeración. La temperatura del agua de refrigeración se controló a 60-70°C para solidificar los gránulos en esferas sólidas. El flujo de material entraba después en el procedimiento de escurrido, en el cual se utilizaba un tamiz oscilante con una frecuencia de 40 Hz. El flujo del material entraba luego en el procedimiento de secado con un lecho fluidizado vibrante, siendo la temperatura del gas de fluidización con secado por aire 40°C. El producto final se compactaba después del secado a fin de cumplir el requerimiento de calidad. Los gránulos esféricos producidos tenían una esfericidad satisfactoria. Se midieron un centenar de gránulos esféricos seleccionados al azar en cuanto a sus diámetros con un calibrador Vernier, encontrándose que el diámetro medio de los gránulos esféricos era 4,5 mm. Los datos exhibían una distribución normal satisfactoria.

## Ejemplo 11

35 Preparación de gránulos esféricos de disulfuro de tetrabencil-tiuram (acelerador TBZTD) (punto de fusión: 130°C)

40 El material fundido de disulfuro de tetrabencil-tiuram (acelerador TBZTD) preparado en un tanque de almacenamiento se bombeó al tanque de material mientras se mantenía la temperatura del material a 132°C. Se proporcionó un aceite conductor de calor a 133-135°C en el exterior del tanque de material. El tanque de material estaba separado de la placa de distribución con una capa de aislamiento térmico que tenía aberturas únicamente en los puntos correspondientes a las toberas a fin de permitir que el material líquido pasara a través de las toberas. Al mismo tiempo, se accionó un dispositivo de movimiento alternativo en el tanque de material. Una tubería en serpentín estaba localizada por debajo del dispositivo alternativo y conectada al mismo. Se dispuso un aceite conductor del calor que pasaba a través de la tubería en serpentín. El material entraba en la placa de distribución y se granulaba en ella con una velocidad de goteo de 2-3 gotas/segundo. La placa de distribución incluía principalmente una pluralidad de orificios equidistantes y canales interiores de mantenimiento de la temperatura para el paso del aceite conductor del calor. Los orificios pequeños en la placa de distribución tenían un diámetro de 2,5 mm, los orificios intermedios tenían un diámetro de 4 mm, y la distancia entre la pared interior de los orificios grandes para mantenimiento de la temperatura y la pared exterior de las toberas era 2 mm. Las toberas tenían un ángulo en bisel en el extremo inferior, tal como la tobera C representada en la Figura 3. Después de pasar a través de las toberas, el material caía en una torre de refrigeración con agua como el líquido refrigerante. Un agente tensioactivo AEO-7 se pulverizaba sobre la superficie del agua para facilitar la sedimentación de los gránulos de material. Los gránulos caían desde el extremo superior al fondo y se sedimentaban en el fondo de la torre de refrigeración. La temperatura del agua de refrigeración se controló a 60-70°C para solidificar los gránulos en esferas sólidas. El flujo de material entraba después en el procedimiento de escurrido, en el cual se utilizaba un tamiz oscilante con una frecuencia de 40 Hz. El flujo de material entraba luego en el procedimiento de secado con un lecho fluidizado vibrante, en el cual la temperatura del gas de fluidización con secado por aire era 40°C. El producto final se compactaba después del secado para cumplir el requerimiento de calidad. Los gránulos esféricos producidos tenían una esfericidad satisfactoria. Se midieron un centenar de gránulos esféricos seleccionados al azar en cuanto a sus diámetros con un calibrador Vernier, encontrándose que el diámetro medio de los gránulos esféricos era 4,8 mm. Los datos exhibían una distribución normal satisfactoria.

## Ejemplo 12

65 Preparación de gránulos esféricos de N-fenil-N'- $\alpha$ -metilbencil-p-fenilenodiamina (SPPD) (punto de fusión: 58,4°C)

El material fundido de N-fenil-N'- $\alpha$ -metilbencil-p-fenilenodiamina (SPPD) preparada en un tanque de almacenamiento se bombeó al sistema de precristalización con una capacidad de bombeo de 600 kg/hora. La temperatura del agua de refrigeración para el precristalizador se mantenía a 65-75°C y la temperatura del agua para el mantenimiento de la temperatura de la tubería se mantenía a 86-90°C. Después que el material en el precristalizador alcanzó el estado de descarga, se accionó una bomba de descarga para suministrar el material al tanque de material. Se dispuso una camisa en el exterior del tanque de material para hacer pasar agua caliente a 88-93°C. El tanque de material estaba separado de la placa de distribución con una capa de aislamiento térmico que tenía aberturas únicamente en los puntos correspondientes a las toberas para permitir que el material líquido pasara a través de las toberas. Al mismo tiempo, se accionó un dispositivo de movimiento alternativo en el tanque de material. Una tubería en serpentín estaba localizada por debajo del dispositivo alternativo y conectada al mismo. Se dispuso agua caliente a una temperatura de 85-86° que pasaba a través de la tubería en serpentín. El material entraba en la placa de distribución y se granulaba en ella con una velocidad de goteo de 2-3 gotas/segundo. La placa de distribución incluía principalmente una pluralidad de orificios equidistantes y canales interiores de mantenimiento de la temperatura, por ejemplo como se representa en la Figura 2. Los canales de mantenimiento de la temperatura estaban llenos de agua caliente a 86-90°C. Los orificios pequeños en la placa de distribución tenían un diámetro de 2,5 mm, los orificios intermedios tenían un diámetro de 4 mm, y la distancia entre la pared interior de un orificio grande de mantenimiento del calor y la pared exterior de la tobera era 2 mm. La tobera tenía un ángulo en bisel en el extremo inferior, tal como la tobera A representada en la Figura 3. Después de pasar a través de las toberas, el material caía en una torre de refrigeración con agua como el líquido refrigerante. Un agente tensioactivo AEO-7 se pulverizaba sobre la superficie del agua para facilitar la sedimentación de los gránulos de material. Los gránulos caían desde el extremo superior al fondo y se sedimentaban en el fondo de la torre de refrigeración. La temperatura del agua de refrigeración estaba controlada a 20-35°C para solidificar los gránulos en esferas sólidas. El flujo de material entraba después en el procedimiento de escurrido y tamizado, en el cual se utilizaba un tamiz oscilante con una frecuencia de 40 Hz. El flujo de material entraba luego en el procedimiento de secado con un lecho fluidizado vibrante, siendo la temperatura del gas de fluidización con secado por aire 75°C. El producto final se compactaba después del secado a fin de cumplir el requerimiento de calidad. Los gránulos esféricos producidos tenían una esfericidad satisfactoria por examen visual. Se midieron un centenar de gránulos esféricos seleccionados al azar en cuanto a sus diámetros con un calibrador Vernier, encontrándose que el diámetro medio calculado de los gránulos esféricos era 4,4 mm. Los datos exhibían una distribución normal.

#### Ejemplo 13

Preparación de gránulos esféricos de N-ciclohexiltioftalimida (CTP) (punto de fusión:  $\geq 90^\circ\text{C}$ )

El material fundido de N-ciclohexiltioftalimida (CTP) preparada en un tanque de almacenamiento se bombeó al tanque de material mientras se mantenía la temperatura del material a 93°C. Se proporcionó agua caliente a 92-95°C en el exterior del tanque de material. El tanque de material estaba separado de la placa de distribución con una placa de aislamiento térmico que tenía simplemente aberturas correspondientes a las toberas a fin de permitir que el material líquido pasara a través de las toberas. Al mismo tiempo, se accionó un dispositivo alternativo en el tanque de material. Una tubería en serpentín estaba localizada por debajo del dispositivo alternativo y conectada al mismo. Se dispuso agua caliente a 90-95°C que pasaba a través de la tubería en serpentín. El material entraba en la placa de distribución y se granulaba en ella con una velocidad de goteo de 2-3 gotas/segundo. La placa de distribución incluía principalmente una pluralidad de orificios equidistantes y canales interiores de mantenimiento del calor para hacer pasar agua caliente a 95-100°C. Los orificios pequeños en la placa de distribución tenían un diámetro de 2,5 mm, los orificios intermedios tenían un diámetro de 4 mm, y la distancia entre la pared interior de los orificios grandes para el mantenimiento de la temperatura y la pared exterior de las toberas era 2 mm. Las toberas tenían un ángulo en bisel en el extremo inferior, tal como la tobera C representada en la Figura 3. Después de pasar a través de las toberas, el material caía en una torre de refrigeración con agua como el líquido refrigerante. Un agente tensioactivo AEO-7 se pulverizaba sobre la superficie del agua para facilitar la sedimentación de los gránulos de material. Los gránulos caían desde el extremo superior al fondo y se sedimentaban en el fondo de la torre de refrigeración. La temperatura del agua de refrigeración estaba controlada a 55-60°C para solidificar los gránulos en esferas sólidas. El flujo de material entraba después en el procedimiento de escurrido, en el cual se utilizaba un tamiz oscilante con una frecuencia de 40 Hz. El flujo de material entraba luego en el procedimiento de secado con un lecho fluidizado vibrante, en el cual la temperatura del gas de fluidización con secado por aire era 35°C. El producto final se compactaba después del secado para cumplir el requerimiento de calidad. Los gránulos esféricos producidos tenían una esfericidad satisfactoria. Se midieron un centenar de gránulos esféricos seleccionados al azar en cuanto a sus diámetros con un calibrador Vernier, encontrándose que el diámetro medio de los gránulos esféricos era 5 mm. Los datos exhibían una distribución normal satisfactoria.

#### Ejemplo 14

Preparación de gránulos esféricos de estearato de cobalto RC-S95 (agente adhesivo) (punto de reblandecimiento: 80-100°C)

El material fundido de estearato de cobalto RC-S95 (agente adhesivo) preparado en un tanque de almacenamiento se bombeó al tanque de material mientras se mantenía la temperatura del material a 105°C. Se proporcionó vapor de calentamiento a 105-110°C en el exterior del tanque de material. El tanque de material estaba separado de la placa de distribución con una placa de aislamiento térmico que tenía aberturas únicamente en los puntos correspondientes a las toberas a fin de permitir que el material líquido pasara a través de las toberas. Al mismo tiempo, se accionó un dispositivo alternativo en el tanque de material. Una tubería en serpentín estaba localizada por debajo del dispositivo alternativo y conectada al mismo. Se dispuso vapor de calentamiento que pasaba a través de la tubería en serpentín. El material entraba sobre la placa de distribución y se granulaba en ella con una velocidad de goteo de 2-3 gotas/segundo. La placa de distribución incluía principalmente una pluralidad de orificios equidistantes y canales interiores de mantenimiento del calor para hacer pasar vapor de calentamiento. Los orificios pequeños en la placa de distribución tenían un diámetro de 2,5 mm, los orificios intermedios tenían un diámetro de 4 mm, y no existía ningún orificio grande como orificio de mantenimiento de la temperatura. Las toberas tenían un ángulo en bisel en el extremo inferior, tal como la tobera C representada en la Figura 3. Después de pasar a través de las toberas, el material caía en una torre de refrigeración en la cual se utilizaba agua como el líquido refrigerante. Un agente tensioactivo AEO-7 se pulverizaba sobre la superficie del agua para facilitar la sedimentación de los gránulos de material. Los gránulos caían desde el extremo superior al fondo y se sedimentaban en el fondo de la torre de refrigeración. La temperatura del agua de refrigeración estaba controlada a 60-70°C para solidificar los gránulos en esferas sólidas. El flujo de material entraba después en el procedimiento de escurrido, en el cual se utilizaba un tamiz oscilante con una frecuencia de 40 Hz. El flujo de material entraba luego en el procedimiento de secado con un lecho fluidizado vibrante, siendo la temperatura del gas de fluidización con secado por aire 60°C. El producto final se compactaba después del secado a fin de cumplir el requerimiento de calidad. Los gránulos esféricos producidos tenían una esfericidad satisfactoria. Se midieron un centenar de gránulos esféricos seleccionados al azar en cuanto a sus diámetros con un calibrador Vernier, encontrándose que el diámetro medio de los gránulos esféricos era 4,8 mm. Los datos exhibían una distribución normal satisfactoria.

#### Ejemplo 15

Preparación de gránulos esféricos de Plastificante A (mixtura de jabón de cinc de ácidos grasos de alto peso molecular) (punto de fusión: 98-104°C)

La mixtura preparada de jabón de cinc de ácidos grasos de alto peso molecular (Plastificante A) en un tanque de almacenamiento se bombeó al tanque de material mientras se mantenía la temperatura del material a 105°C. Se proporcionó vapor de calentamiento a 105-115°C en el exterior del tanque de material. El tanque de material estaba separado de la placa de distribución con una capa de aislamiento térmico que tenía aberturas únicamente en los puntos correspondientes a las toberas a fin de permitir que el material líquido pasara a través de las toberas. Al mismo tiempo, se accionó un dispositivo de movimiento alternativo en el tanque de material. Una tubería en serpentín estaba localizada por debajo del dispositivo alternativo y conectada al mismo. Se dispuso vapor de calentamiento que pasaba a través de la tubería en serpentín. El material entraba en la placa de distribución y se granulaba en ella con una velocidad de goteo de 2-3 gotas/segundo. La placa de distribución incluía principalmente una pluralidad de orificios equidistantes y canales interiores de mantenimiento de la temperatura para paso del vapor de calentamiento. Los orificios pequeños en la placa de distribución tenían un diámetro de 2,5 mm, los orificios intermedios tenían un diámetro de 4 mm, y no existían orificios grandes para mantenimiento de la temperatura. Las toberas tenían un ángulo en bisel en el extremo inferior, tal como la tobera C representada en la Figura 3. Después de pasar a través de las toberas, el material caía en una torre de refrigeración con agua como líquido refrigerante. Se equiparon transductores ultrasónicos en cuatro vértices sobre la superficie del agua a fin de producir vibración para facilitar la sedimentación de los gránulos de material. Los gránulos caían desde el extremo superior al fondo y se sedimentaban en el fondo de la torre de refrigeración. La temperatura del agua de refrigeración estaba controlada a 60-70°C para solidificar los gránulos en esferas sólidas. El flujo de material entraba luego en el procedimiento de escurrido, en el cual se utilizaba un tamiz oscilante con una frecuencia de 40 Hz. A continuación, el flujo de material entraba en el procedimiento de secado con un lecho fluidizado vibrante, en el cual la temperatura del gas de fluidización con secado por aire era 60°C. El producto final se compactaba después del secado para cumplir el requerimiento de calidad. Los gránulos esféricos producidos tenían una esfericidad satisfactoria. Se midieron un centenar (100) de gránulos esféricos seleccionados al azar en cuanto a sus diámetros con un calibrador Vernier, encontrándose que el diámetro medio de los gránulos esféricos era 4,7 mm. Los datos exhibían una distribución normal satisfactoria.

#### Ejemplo 16

Preparación de gránulos esféricos de resina compuesta (40MS) que comprende una resina aromática, una resina nafténica y una resina alifática (punto de reblandecimiento: 50-60°C)

La resina compuesta preparada (40MS) que comprendía una resina aromática, una resina nafténica y una resina alifática en un tanque de almacenamiento se bombeó al tanque de material mientras se mantenía la temperatura del material a 60°C. Se proporcionó agua caliente a 60-65°C en el exterior del tanque de material. El tanque de material estaba separado de la placa de distribución con una capa de aislamiento térmico que tenía aberturas únicamente en

los puntos correspondientes a las toberas a fin de permitir que el material líquido pasara a través de las toberas. Al mismo tiempo, se accionó una bomba de alta viscosidad en el tanque de material. Una tubería en serpentín estaba localizada por debajo de la bomba y conectada a la misma. Se dispuso agua caliente a 60-63°C que pasaba a través de la tubería en serpentín. El material entraba en la placa de distribución y se granulaba en ella con una velocidad de goteo de 2-3 gotas/segundo. La placa de distribución incluía principalmente una pluralidad de orificios equidistantes y canales interiores de mantenimiento de la temperatura para hacer pasar agua caliente a 65-68°C. Los orificios pequeños en la placa de distribución tenían un diámetro de 2,5 mm, los orificios intermedios tenían un diámetro de 4 mm, y no existían orificios grandes para mantenimiento de temperatura. Las toberas tenían un ángulo en bisel en el extremo inferior, tal como la tobera C representada en la Figura 3. Después de pasar a través de las toberas, el material caía en una torre de refrigeración con agua como líquido refrigerante. Se dispusieron transductores ultrasónicos en cuatro vértices sobre la superficie del agua a fin de producir vibración para facilitar la sedimentación de los gránulos de material. Los gránulos caían desde el extremo superior al fondo y se sedimentaban en el fondo de la torre de refrigeración. La temperatura del agua de refrigeración estaba controlada a 20-35°C para solidificar los gránulos en esferas sólidas. El flujo de material entraba después en el procedimiento de escurrido, en el cual se utilizaba un tamiz oscilante con una frecuencia de 40 Hz. El flujo de material entraba luego en el procedimiento de secado con un lecho fluidizado vibrante, en el cual la temperatura del gas de fluidización con secado por aire era 40°C. El producto final se compactaba después del secado para cumplir el requerimiento de calidad. Los gránulos esféricos producidos tenían una esfericidad satisfactoria. Cien gránulos esféricos seleccionados al azar se midieron en cuanto a sus diámetros con un calibrador Vernier, encontrándose que el diámetro medio de los gránulos esféricos era 4,6 mm. Los datos exhibían una distribución normal satisfactoria.

#### Ejemplo 17

Preparación de gránulos esféricos de resina de para-terc-octilfenol-formaldehído (TKO-70) (punto de reblandecimiento: 70-85°C)

La resina de para-terc-octilfenol-formaldehído (TKO-70) preparada en un tanque de almacenamiento se bombeó al tanque de material mientras se mantenía la temperatura del material a 85°C. Se proporcionó agua caliente a 85-88°C en el exterior del tanque de material. El tanque de material estaba separado de la placa de distribución con una capa de aislamiento térmico que tenía aberturas únicamente en los puntos correspondientes a las toberas a fin de permitir que el material líquido pasara a través de las toberas. Al mismo tiempo, se accionó una bomba de alta viscosidad en el tanque de material. Una tubería en serpentín estaba localizada por debajo de la bomba y conectada a ella. Se dispuso agua caliente a 85-88°C que pasaba a través de la tubería en serpentín. El material entraba en la placa de distribución y se granulaba en ella con una velocidad de goteo de 2-3 gotas/segundo. La placa de distribución incluía principalmente una pluralidad de orificios equidistantes y canales interiores de mantenimiento de la temperatura para dejar pasar agua caliente a 85-90°C. Los orificios pequeños en la placa de distribución tenían un diámetro de 2,5 mm, los orificios intermedios tenían un diámetro de 4 mm, y no existían orificios grandes para mantenimiento de la temperatura. La tobera tenía un ángulo en bisel en el extremo inferior, tal como la tobera C representada en la Figura 3. Después de pasar a través de las toberas, el material caía en una torre de refrigeración con agua como el líquido refrigerante. Se equiparon transductores ultrasónicos en cuatro vértices sobre la superficie del agua para producir vibración a fin de facilitar la sedimentación de los gránulos de material. Los gránulos caían desde el extremo superior al fondo y se sedimentaban en el fondo de la torre de refrigeración. La temperatura de la torre de refrigeración estaba controlada a 20-35°C para solidificar los gránulos en esferas sólidas. El flujo de material entraba después en el procedimiento de escurrido, en el cual se utilizaba un tamiz oscilante con una frecuencia de 40 Hz. El flujo de material entraba luego en el procedimiento de secado con un lecho fluidizado vibrante, en el cual la temperatura del gas de fluidización con secado por aire era 40°C. El producto final se compactaba después del secado para cumplir el requerimiento de calidad. Los gránulos esféricos producidos tenían una esfericidad satisfactoria. Cien gránulos esféricos seleccionados al azar se midieron en cuanto a sus diámetros con un calibrador Vernier, encontrándose que el diámetro medio de los gránulos esféricos era 5 mm. Los datos exhibían una distribución normal satisfactoria.

#### Ejemplo 18

Preparación de gránulos esféricos de resina fenólica (PF-P) modificada con aceite (punto de reblandecimiento: 75-90°C)

La resina fenólica (PF-P) modificada con aceite preparada en un tanque de almacenamiento se bombeó al tanque de material mientras se mantenía la temperatura del material a 90°C. Se proporcionó agua caliente a 90-95°C en el exterior del tanque de material. El tanque de material estaba separado de la placa de distribución con una capa de aislamiento térmico que tenía aberturas únicamente en los puntos correspondientes a las toberas para permitir que el material líquido pasara a través de las toberas. Al mismo tiempo, se accionó una bomba de alta viscosidad en el tanque de material. Una tubería en serpentín estaba localizada por debajo de la bomba y conectada a la misma. Se dispuso agua caliente a 90-95°C que pasaba a través de la tubería en serpentín. El material entraba en la placa de distribución y se granulaba en ella con una velocidad de goteo de 2-3 gotas/segundo. La placa de distribución incluía principalmente una pluralidad de orificios equidistantes y canales interiores de mantenimiento de la temperatura

para hacer pasar agua caliente a 90-98°C. Los orificios pequeños en la placa de distribución tenían un diámetro de 2,5 mm, los orificios intermedios tenían un diámetro de 4 mm, y no existía ningún orificio grande para mantenimiento de la temperatura. Los orificios tenían un ángulo en bisel en el extremo inferior, tal como la tobera C representada en la Figura 3. Después de pasar a través de las toberas, el material caía en una torre de refrigeración con agua como el líquido refrigerante. Se dispusieron transductores ultrasónicos en cuatro vértices sobre la superficie del agua a fin de producir vibración para facilitar la sedimentación de los gránulos de material. Los gránulos caían desde el extremo superior al fondo y se sedimentaban en el fondo de la torre de refrigeración. La temperatura de la torre de refrigeración estaba controlada a 20-35°C para solidificar los gránulos en esferas sólidas. El flujo de material entraba después en el procedimiento de escurrido, en el cual se utilizaba un tamiz oscilante con una frecuencia de 40 Hz. El flujo de material entraba luego en el procedimiento de secado con un lecho fluidizado vibrante, en el que la temperatura del gas de fluidización con secado por aire era 40°C. El producto final se compactaba después del secado a fin de cumplir el requerimiento de calidad. Los gránulos esféricos producidos tenían una esfericidad satisfactoria. Cien gránulos esféricos seleccionados al azar se midieron en cuanto a sus diámetros con un calibrador Vernier, encontrándose que el diámetro medio de los gránulos esféricos era 4,8 mm. Los datos exhibían una distribución normal satisfactoria.

#### Ejemplo 19

Preparación de gránulos esféricos del agente de desmoldeo interno AT-16 (una mezcla de un agente tensioactivo y jabón de calcio de ácido graso) (punto de reblandecimiento: 85-100°C)

El material fundido de una mezcla preparada de un agente tensioactivo y un jabón de calcio de ácido graso en un tanque de almacenamiento se bombeó al tanque de material mientras se mantenía la temperatura del material a 105°C. Se proporcionó vapor de calentamiento a 105-110°C en el exterior del tanque de material. El tanque de material estaba separado de la placa de distribución con una capa de aislamiento térmico que tenía aberturas únicamente en los puntos correspondientes a las toberas a fin de permitir que el material líquido pasara a través de las toberas. Al mismo tiempo, se accionó un dispositivo de movimiento alternativo en el tanque de material. Una tubería en serpentín estaba localizada por debajo del dispositivo alternativo y conectada al mismo. Se disponía de vapor de calentamiento que pasaba a través de la tubería en serpentín. El material entraba en la placa de distribución y se granulaba en ella con una velocidad de goteo de 2-3 gotas/segundo. La placa de distribución incluía principalmente una pluralidad de orificios equidistantes y canales de mantenimiento del calor internos para el paso de vapor de calentamiento. Los orificios pequeños en la placa de distribución tenían un diámetro de 2,5 mm, los orificios intermedios tenían un diámetro de 4 mm, y no existían orificios grandes para mantenimiento de la temperatura. Las toberas tenían un ángulo en bisel en el extremo inferior, tal como la tobera C representada en la Figura 3. Después de pasar a través de las toberas, el material caía en una torre de refrigeración con agua como el líquido refrigerante. Un agente tensioactivo AEO-7 se pulverizaba sobre la superficie del agua a fin de facilitar la sedimentación de los gránulos de material. Los gránulos caían desde el extremo superior al fondo y se sedimentaban en el fondo de la torre de refrigeración. La temperatura de la torre de refrigeración estaba controlada a 60-70°C para solidificar los gránulos en esferas sólidas. El flujo de material entraba después en el procedimiento de escurrido, en el cual se utilizaba un tamiz oscilante con una frecuencia de 40 Hz. El flujo de material entraba luego en el procedimiento de secado con un lecho fluidizado vibrante, en el cual la temperatura del gas de fluidización con secado por aire era 60°C. El producto final se compactaba después del secado para cumplir el requerimiento de calidad. Los gránulos esféricos producidos tenían una esfericidad satisfactoria. Cien gránulos esféricos seleccionados al azar se midieron en cuanto a sus diámetros con un calibrador Vernier, encontrándose que el diámetro medio de los gránulos esféricos era 5,1 mm. Los datos exhibían una distribución normal satisfactoria.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para preparación de productos químicos de caucho esféricos, que comprende un paso de granulación en cabeza, un paso de refrigeración y conformación en un líquido refrigerante y un paso de eliminación del líquido refrigerante, en donde, en el paso de granulación en cabeza, un tanque de material y una placa de distribución están distanciados uno de otro y separados por una capa de aislamiento térmico.
2. El método según la reivindicación 1, en donde está comprendido adicionalmente un paso de pre-cristalización antes del paso de granulación en cabeza.
3. El método según la reivindicación 1, en donde, en el paso de granulación en cabeza, se proporciona un medio de calentamiento y/o refrigeración para la placa de distribución, estando dispuestos orificios pequeños y orificios intermedios desde el extremo superior al fondo en la placa de distribución, teniendo los orificios pequeños un diámetro de 0,1-5 mm y teniendo las toberas de orificios intermedios un diámetro de 0,2-10 mm.
4. El método según la reivindicación 2, en donde, en el paso de granulación en cabeza, se proporciona un medio de calentamiento y/o refrigeración para la placa de distribución, estando dispuestos orificios pequeños y orificios intermedios desde el extremo superior al fondo en la placa de distribución, teniendo los orificios pequeños un diámetro de 0,1-5 mm y teniendo las toberas de orificios intermedios un diámetro de 0,2-10 mm.
5. El método según la reivindicación 3, en donde están dispuestos orificios grandes por debajo de los orificios intermedios con una distancia de 0,5-5 mm entre la pared interior de un orificio grande y la pared exterior de una tobera de orificio intermedio.
6. El método según la reivindicación 4, en donde están dispuestos orificios grandes por debajo de los orificios intermedios con una distancia de 0,5-5 mm entre la pared interior de un orificio grande y la pared exterior de una tobera de orificio intermedio.
7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde, en el paso de granulación en cabeza, está dispuesto un ángulo en bisel en el extremo inferior de la tobera.
8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde, en el paso de granulación en cabeza, el material gotea naturalmente por gravedad, bajo presión por un movimiento alternativo o bajo una presión constante por una bomba de alimentación de alta viscosidad.
9. El método según la reivindicación 8, en donde el goteo a presión por un movimiento alternativo se adopta en el paso de granulación en cabeza.
10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde, en el paso de granulación en cabeza, la velocidad de goteo desde una tobera es 1-4 gotas/segundo.
11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde, en el paso de refrigeración y conformación, se añade un agente tensioactivo al líquido refrigerante en una torre de refrigeración y/o se aplican ondas ultrasónicas al líquido refrigerante.
12. El método según la reivindicación 11, en donde el líquido refrigerante es al menos uno seleccionado del grupo constituido por agua, amoníaco acuoso, una solución acuosa de una sal y una sustancia orgánica.
13. El método según la reivindicación 12, en donde el líquido refrigerante se selecciona del grupo constituido por agua, amoníaco acuoso, una solución acuosa de metanol, una solución acuosa de cloruro de sodio, gasolina o acetona.
14. El método según la reivindicación 11, en donde el agente tensioactivo es al menos uno seleccionado del grupo constituido por polietilenglicol-éter, polipropilenglicol-éter, polioxietileno-éter de alcohol graso, compuesto de alquilbencenosulfonato, compuesto salino de amonio cuaternario, agente tensioactivo de tipo alcohol alquílico-amonio y agente tensioactivo de tipo betaína.
15. El método según la reivindicación 14, en donde el alcohol graso en el polioxietileno-éter de alcohol graso tiene 6-18 átomos de carbono y el grado de polimerización de polioxietileno es 3-25.
16. El método según la reivindicación 14, en donde el agente tensioactivo de tipo betaína se selecciona de un grupo constituido por cocoamidopropil-betaína, dimetilalquil-betaína y N,N-dimetil-N-alcoximetileno-betaína.

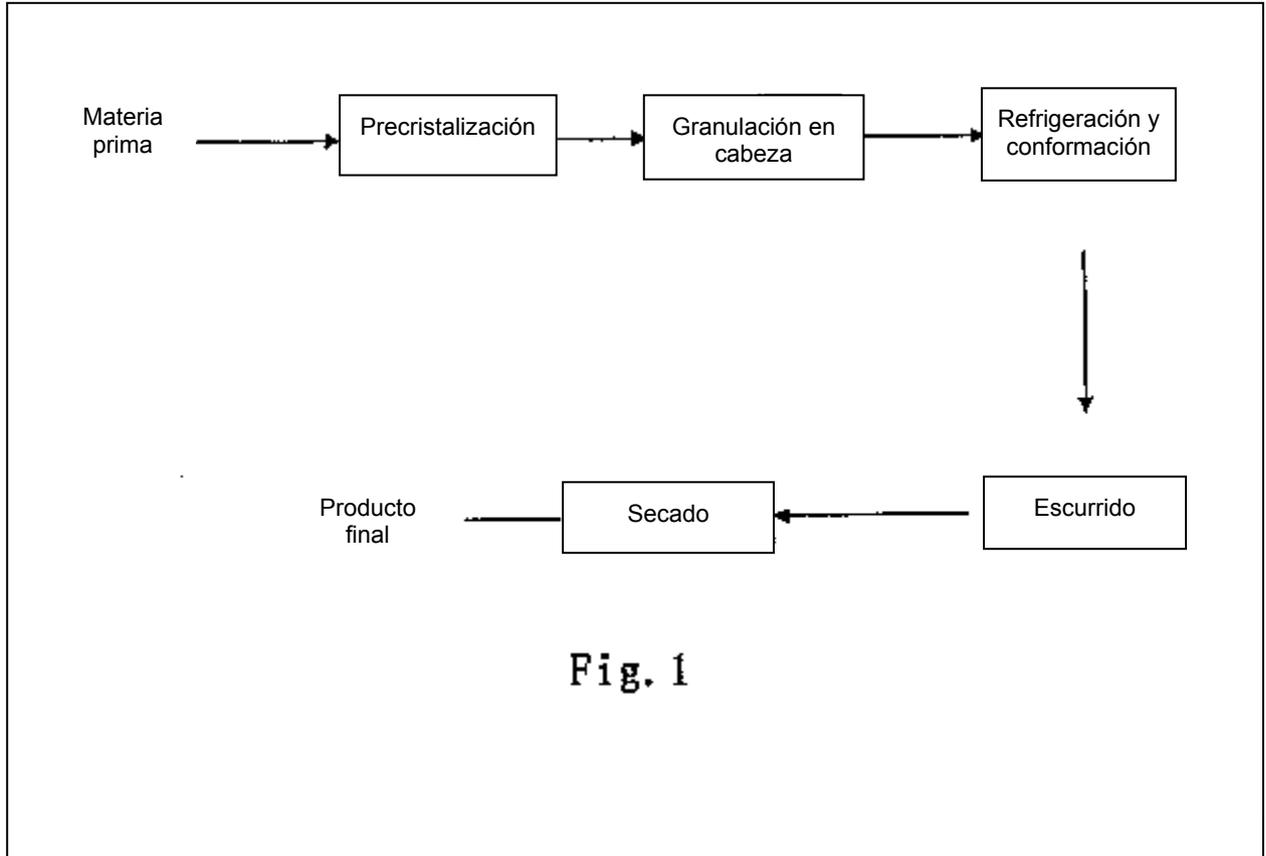


Fig. 1

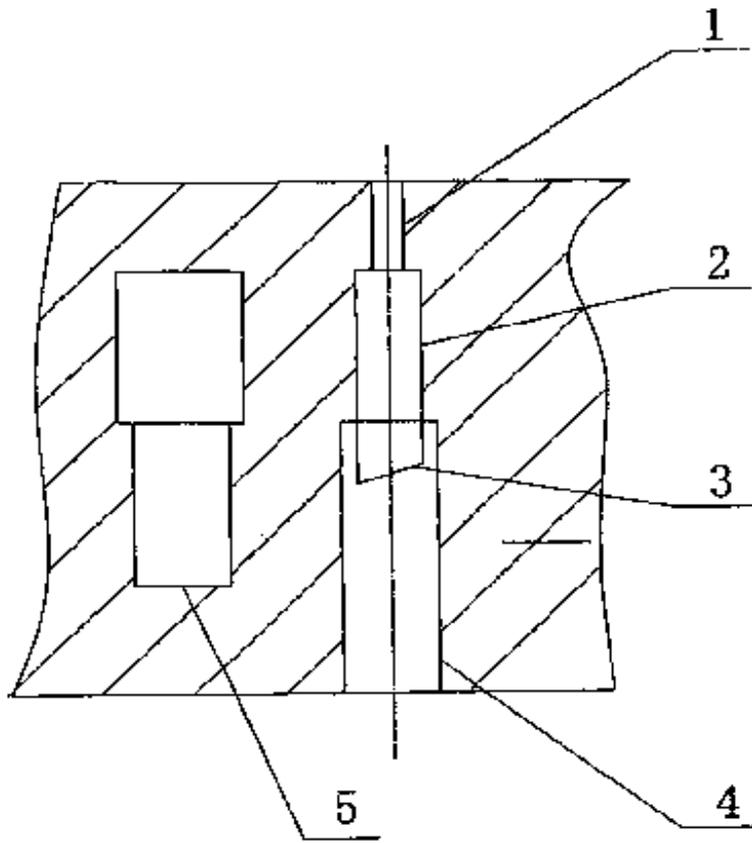


Fig. 2

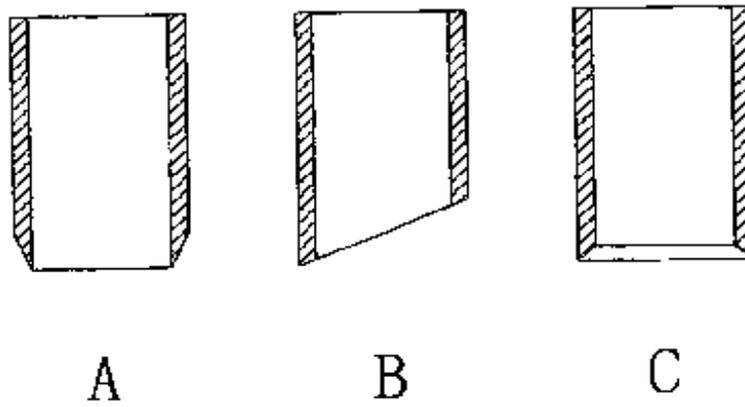


Fig. 3