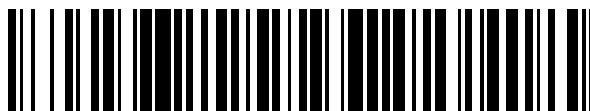


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 515**

51 Int. Cl.:

B29B 7/30	(2006.01)
B29B 7/58	(2006.01)
B29B 7/74	(2006.01)
B29B 7/90	(2006.01)
C08K 3/04	(2006.01)
C08L 9/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2014 PCT/CN2014/082715**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2015 WO15018282**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2014 E 14834505 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 3031591**

54 Título: **Proceso para la fabricación continua de una mezcla madre de caucho**

30 Prioridad:

05.08.2013 CN 201310338268

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

16.10.2019

73 Titular/es:

**EVE RUBBER INSTITUTE CO., LTD. (100.0%)
43 Zhengzhou Road, Sifang District
Qingdao, Shandong 266045, CN**

72 Inventor/es:

**WANG, MENGJIAO;
SONG, JIANJUN y
DAI, DEYING**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 727 515 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

Proceso para la fabricación continua de una mezcla madre de caucho

5 Campo de la invención

La invención se refiere al campo del caucho, especialmente a un método para producir de forma continua una mezcla madre de caucho.

10 Antecedentes de la invención

En el sistema de caucho/relleno/aditivo/solvente, una etapa de la coagulación de caucho/relleno/aditivo es una etapa muy importante en la fabricación de la mezcla madre de caucho/relleno/aditivo. El documento WO98/58985 describe un proceso en el que una gran secadora turbo con palas se opera en un dispositivo a 400/1200 rpm, y usando este proceso, la coagulación es lenta, el proceso es largo y el consumo de energía es alto. La invención se refiere a varios tipos de máquina mezcladora de alta velocidad/coagulador. El medio que incluye gas se coagulará en el interior, especialmente para gas y líquido a alta temperatura, que se mezclará instantáneamente con la mezcla caucho/relleno/aditivo en un estado turbulento de alta energía. Debido al efecto de alta temperatura del gas y la diferencia entre el medio líquido y el solvente, el caucho/relleno/aditivo en la mezcla caucho/relleno/aditivo producirá el fenómeno de desolvatación y coagulará. Debido al efecto de turbulencia a alta velocidad, el proceso de mezcla entre mezcla y medio de coagulación (es decir, el medio de desolvatación), se completará en de varios milisegundos a varios cientos de milisegundos. Como resultado, la interfase del medio de desolvatación y el caucho/relleno/aditivo/solvente se aumenta mucho. En este caso, la velocidad de coagulación del caucho/relleno/aditivo que coagula en el solvente es muy rápida. Si la temperatura del medio de desolvatación es de alguna manera mayor, el solvente se evaporará en el proceso de coagulación. Este fenómeno producirá aceleración adicional dentro de la máquina de mezclado/coagulador, debido a la presión reducida que resulta del movimiento a alta velocidad del fluido. En este caso, comparado con el método existente, el coagulador diseñado en la presente solicitud se caracteriza por la alta eficacia, ahorro de energía y carrera continua de mezclado y coagulación.

El documento US 3 767 605 divulga la preparación de mezcla madre negra a partir de un látex de material polimérico de caucho natural y sintético en el que el látex se coagula durante una primera etapa de coagulación para producir un grumo de caucho y un suero que contiene algo de material polimérico no coagulado, convirtiendo el jabón presente en el grumo al correspondiente ácido orgánico durante un tiempo de residencia en una segunda etapa de coagulación, en donde el material polimérico no coagulado restante en el suero coagula para formar una capa de caucho sobre el grumo.

Breve compendio de la invención

En vista de los problemas técnicos existentes, el fin de la invención es proporcionar un método para producir de forma continua una mezcla madre de caucho.

Las ventajas del método para producir una mezcla madre de caucho de forma continua se enumeran como sigue:

- 1) continuo y de alta eficacia,
- 2) mezclado y coagulación uniformes y rápidos,
- 3) propiedades físicas y mecánicas significativamente mejoradas del caucho vulcanizado y calidad del artículo de caucho, y
- 4) un amplio ámbito de aplicaciones en lo que se refiere a los tipos y contenidos de caucho, relleno y aditivos.

El método según la reivindicación 1 para producir de forma continua una mezcla madre de caucho comprende:

Etapa 1): Añadir un relleno a una solución de caucho para formar una mezcla caucho/relleno/solvente con agitación;

Etapa 2): Añadir la mezcla caucho/relleno/solvente de la etapa 1) a un coagulador, y opcionalmente poner en contacto y mezclar con uno o más fluidos seleccionados del grupo que consiste en gas nitrógeno, vapor, agua, suspensión de relleno y aceite de modo que coagule, produciendo la mezcla compuesta caucho/relleno y el solvente;

Etapa 3): Añadir la mezcla obtenida en la etapa 2) directamente en un medio de calentamiento con una temperatura mayor que el punto de ebullición del solvente, en el que la polaridad del medio de calentamiento es diferente de la del solvente, la mezcla se coagula adicionalmente y se deshinchas, y el solvente se evapora rápidamente de modo que se forma una mezcla de compuesto caucho/relleno que contiene el medio de calentamiento, así como el solvente;

Etapa 4): Eliminar el solvente y secar la mezcla restante para obtener la mezcla madre de caucho/relleno.

En donde, el solvente evaporado en la etapa 4) y los monómeros sin reaccionar en la síntesis del caucho acceden a un condensador y un fraccionador para el reciclaje. El medio de calentamiento se separa, y la mezcla separada del

medio de calentamiento se transfiere a un secador de tipo cinta transportadora calentadora y se seca al vacío, gas inerte o aire. Alternativamente, el solvente evaporado en la etapa 4) y los monómeros sin reaccionar en la síntesis del caucho acceden a un condensador y un fraccionador para el reciclaje, y después, la mezcla restante se procesa por secado con calor por extrusión.

5 Preferiblemente, en donde el solvente eliminado en la etapa 4) se recupera para reciclaje.

Preferiblemente, en donde uno o más aditivos seleccionados de aceite, agente antienviejecimiento, agente de acoplamiento, agente activo, antioxidante, retardante de llama, estabilizador de calor, estabilizador de luz, colorante, pigmento, agente vulcanizante y acelerante se añaden opcionalmente en la etapa 1) y/o la etapa 2).

En donde, la etapa 3) se implementa en un contenedor cisterna, preferiblemente contenedor cisterna cilíndrica.

15 En donde, dicho medio de calentamiento de la etapa 3) es agua, dicho solvente es solvente hidrocarburo cuyo punto de ebullición está por debajo de 100°C.

Más preferiblemente, en donde dicho secado con calor es secado en horno o secado al aire.

20 Más preferiblemente, en donde dicho secado con calor por extrusión es extrusión primero de modo que se elimine el medio de calentamiento y después un secado adicional.

Más preferiblemente, en donde dicho secado adicional es secado al aire, secado en horno o secado mecánico.

25 Más preferiblemente, en donde dicho secado mecánico implementa el secado utilizando un molino abierto, máquina amasadora, máquina mezcladora interna, mezcladora continua, extrusor de husillo único, extrusor de doble husillo.

La etapa 1) se puede implementar usando los métodos conocidos en la técnica. Dicha agitación como se describe en la etapa 1) se puede implementar mediante agitador general, incluyendo agitador de palas, agitador de tipo tanque, agitador planetario, agitador de manivela, y similares.

30 La etapa 1) puede comprender además una etapa de dispersión fina, en la que dicha dispersión fina se puede implementar de la siguiente manera: la mezcla obtenida después de agitar se inyecta mediante una boquilla a alta presión con la condición de alta cizalla, para mejorar la dispersión del relleno y/o aditivo; el material expulsado se hace pasar a través de un tubo multicodo para hacer que la solución mezcla choque con la pared del tubo en el tubo, produciendo la dispersión aumentada del relleno y/o el aditivo; alternativamente, el material expulsado se hace pasar a través de un tubo que tiene diámetros internos variables de modo que cambie la tensión de corte, produciendo una dispersión aumentada del relleno y/o el aditivo. La presión usada varía desde 0,1 MPa a 60 MPa, preferiblemente de 10 MPa a 40 MPa.

40 La mezcla formada después de dicha dispersión fina se puede someter a la siguiente dispersión refinada para mejorar más la dispersión del relleno y/o aditivo en la solución de caucho:

- i. La mezcla dispersada fina se añade de forma continua a un molino de bolas y/o un molino coloide para dispersión, de modo que el relleno y/o el aditivo se dispersan homogéneamente en la solución de caucho;
- 45 ii. La mezcla dispersada fina se añade de forma continua a una trituradora para triturar, de modo que el relleno y/o el aditivo se dispersan por completo en la solución de caucho, en la que la trituradora tiene uno o más conjuntos de molino planar giratorio de alta velocidad y una aguja fija o placa fijada en la manga del molino e intercalada con el molino planar.
- 50 iii. La mezcla dispersada fina se añade a una trituradora para triturar de forma continua, en la que la trituradora tiene dos palas que giran en direcciones opuestas, y las palas tienen un lavadero de orificio pequeño, el grado de dispersión del relleno y/o el aditivo en la solución de caucho se puede mejorar girando la pala a alta presión. La presión usada varía desde 0,1 MPa a 60 MPa, preferiblemente de 10 MPa a 40 MPa.
- 55 iv. La mezcla dispersada fina se añade de forma continua a una máquina de dispersión de ranura de alta presión multicapa, de modo que se extruya la mezcla desde la ranura entre las dos capas a alta presión, la fuerte fuerza de cizalla producida puede mejorar el grado de dispersión del relleno y/o el aditivo en la solución de caucho. La presión usada varía desde 0,1 MPa a 60 MPa, preferiblemente de 10 MPa a 40 MPa.
- 60 v. La mezcla dispersada fina se añade de forma continua a un dispositivo de dispersión de polvo para dispersión, del cual un rotor giratorio de alta velocidad tiene un lote de ranuras o agujeros distribuidos radialmente, la mezcla choca con la superficie de un estator a alta velocidad para hacer que el relleno y/o el aditivo se disperse de forma uniforme en la solución de caucho.

Se pueden usar dos o más de los cinco métodos de dispersión fina anteriores en serie.

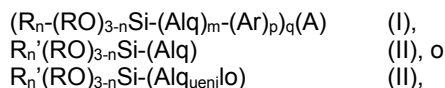
65 La solución de caucho como se ha descrito anteriormente se puede obtener directamente de la línea de producción para la preparación de caucho polimerizado en solución, o se puede preparar disolviendo cualquier tipo de caucho seco en la solución de caucho seco. Cuando se prepara la solución de caucho con caucho seco, el caucho seco puede

ser cualquier tipo de caucho usado en la técnica, tal como polímero natural o polímero sintético. Dicho polímero natural incluye caucho natural, gutapercha, guayule, y similares; dicho polímero sintético incluye monómero polimerizado en solución (es decir, caucho polimerizado en solución), monómero polimerizado en emulsión, y monómero polimerizado por sí mismo. Cuando la solución de caucho como se ha descrito anteriormente se obtiene directamente de la línea de producción para la preparación de caucho polimerizado en solución, el caucho polimerizado en solución es un homopolímero o copolímero de etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, dieno que tiene 4-7 átomos de carbono o trieno que tiene 6-7 átomos de carbono, o monómero de alqueno que tiene otros átomos o grupos funcionales, en el que dichos otros átomos o grupos funcionales son átomo de silicio, átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de azufre, grupo éster, grupo aminoéster, o ciano, y también incluye un homopolímero o copolímero que los tiene monómeros incluyendo, pero no limitados a, polibutadieno, poliisopreno, caucho de estireno butadieno, caucho de etileno-propileno, caucho de butilo, caucho de butadieno-acrilonitrilo, neopreno, caucho de silicona, caucho de flúor, caucho de poliuretano, caucho de polietileno clorosulfonado, caucho de acrilato, y similares. El peso molecular del caucho es de 1000 a 40 millones, preferiblemente de 5000 a 30 millones, y más preferiblemente de 10000 a 8 millones.

Los solventes en la solución de caucho son buenos solventes para todos los tipos de cauchos. Específicamente, el solvente puede ser un solvente hidrocarburo alifático, solvente hidrocarburo aromático, solvente hidrocarburo clorado, solvente cetona, solvente éter y solvente éster, el solvente hidrocarburo alifático incluye todos los tipos de solvente gasolina, cicloalcano, cicloalcano sustituido, alcano normal, el solvente hidrocarburo aromático incluye benceno, tolueno, xileno y estireno, el solvente hidrocarburo clorado incluye cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, dicloruro de etileno, clorobenceno, tetracloroetileno, y clorotolueno. La concentración de caucho en solución varía desde el 1% al 60% en peso, preferiblemente del 5% al 40% en peso, y más preferiblemente del 10% al 30% en peso.

Dicho relleno incluye todos los tipos de agente de refuerzo en polvo sólido y rellenos usados en caucho, tal como varios tipos de negro de humo, sílice, óxidos metálicos, sales, diferentes resinas y materiales de nanoescala de los rellenos. En donde el óxido de metal incluye, pero no está limitado a, óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de cinc, y similares, la sal incluye carbonato de calcio, arcilla y materiales de nanoescala de los rellenos. El área de superficie específica del relleno es de 0,1 a 800 m²/g, preferiblemente de 1 a 500 m²/g, y más preferiblemente de 5 a 300 m²/g. Para negro de humo, y sílice (negro de humo blanco), el valor de la absorción de aceite del mismo es de 20 a 250 ml/100 g, preferiblemente de 25 a 200 ml/100 g, y más preferiblemente de 30 a 150 ml/100 g, en donde el relleno incluye la mezcla de los mismos, tal como relleno multifase incluyendo relleno de fase dual o multifase compuesto de negro de humo, sílice, alúmina, óxido de magnesio, óxido de cinc, óxido de calcio, óxido de titanio, y óxido de boro. Para un relleno de dos fases o multifase, el valor de absorción de aceite es de 20 a 250 ml/100 g, preferiblemente de 25 a 200 ml/100 g, y más preferiblemente de 30 a 150 ml/100 g. La cantidad de relleno usado está entre 5 y 300 partes en peso (basado en 100 partes en peso de caucho), preferiblemente de 10 a 200 partes en peso, y más preferiblemente de 30 a 150 partes en peso. Dicho relleno incluye también una combinación de dos o más de los rellenos.

Dicho relleno también incluye un relleno modificado en superficie del mismo. En donde, la modificación de superficie se puede hacer mediante reacciones para unir ciertos grupos funcionales en la superficie del relleno o por mezclado o absorción y combina el modificador por medio físico en la superficie del relleno. Para la modificación, el modificador se puede disolver en solvente y mezclar con el relleno para la modificación líquida, tal como se describe en Wang W, Nanse G, Vidal, A, et al., k. g. k. [J], 1994, 47:493, y también se puede mezclar con relleno y calentar para la modificación de fase sólida, tal como se describe en Wang MJ, Wolff S. R.C.T [J], 1992, 65:715. La modificación de superficie también se puede realizar antes de añadir el relleno en la solución de caucho, o añadir modificador a la mezcla de solución de caucho y relleno para la modificación de superficie. El modificador descrito anteriormente es un modificador convencional en la técnica, tal como un agente de acoplamiento de silano orgánico expresado en la siguiente fórmula general:



en la fórmula, cuando q=1, A es -SCN, -SH, -Cl o -NH₂;

cuando q=2, A es -S_x-.

R y R' se refiere a alquilo ramificado o lineal o grupo fenólico con de 1 a 4 átomos de carbono. R y R' pueden ser iguales o diferentes.

n es 0, 1 o 2;

Alq es alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 6 átomos de carbono;

Alq_{ueni}lo es alqueno lineal o de cadena ramificada que contiene de 1 a 6 átomos de carbono;

m es 0 o 1;

Ar es arilo que contiene de 6 a 12 átomos de carbono;

p es 0 o 1, p y n no pueden ser 0 al mismo tiempo;

x es de 2 a 8;

en donde el modificador más comúnmente usado es tetrasulfuro y disulfuro de bis (trietoxipropilsilano), 3-azufre ciano propil-trietoxi silano, gamma-mercapto-trimetoxisilano, agente de acoplamiento de éster de ácido de zirconio, agente de acoplamiento de ftalato, agente de acoplamiento nitro, y compuesto de alcohol. El compuesto de alcohol incluye alcohol monohídrico, glicol y poliol. El compuesto de alcohol incluye alcohol propílico, alcohol butílico, etilenglicol, polietilenglicol y sus derivados.

En la etapa 1) de la invención, el relleno y/o el aditivo se pueden añadir directamente a la solución de caucho, y también se pueden añadir primero al solvente que es el mismo que en la solución de caucho o diferente, y mezclar de modo que se forme el líquido de suspensión uniforme, y después añadir a la solución de caucho con agitación. El aditivo puede incluir opcionalmente uno o más aditivos seleccionados de aceite, agente antienviejamiento, agente de acoplamiento, agente activo, antioxidante, retardante de llama, estabilizador de calor, estabilizador de luz, colorante, pigmento, agente vulcanizante y acelerante. La cantidad de aditivos usados es una dosis convencional, o se ajusta según el requisito de la situación real.

En la etapa 2), la mezcla caucho/relleno/solvente de la etapa 1) en un coagulador, eligiendo uno o más tipos de fluidos de nitrógeno, vapor, agua, suspensión de relleno y aceite, haciendo contacto con la mezcla, coagulando y obteniendo la mezcla de compuesto caucho/relleno /solvente.

El coagulador usado en la etapa 2) puede ser un coagulador tubular que tiene una o dos o más entradas, en donde la dirección de alimentación de las entradas puede ser paralela con la dirección axial del tubo del coagulador tubular, la salida se organiza en el extremo del tubo, y también se puede organizar a 1-180° con respecto a la dirección axial del tubo del coagulador tubular, preferiblemente 20-120°, más preferiblemente 70-100°, y lo más preferiblemente 85-95°. Cuando hay múltiples entradas, la dirección de alimentación de algunas entradas es paralela con la dirección axial del tubo del coagulador tubular; la dirección de alimentación del resto de las entradas se organiza a 1-180° con respecto a la dirección axial del cilindro del coagulador tubular, preferiblemente 20-120°, más preferiblemente 70-100°, y lo más preferiblemente 85-95°, la proyección de la dirección de alimentación de las entradas en una sección transversal perpendicular al eje del tubo es cualquier dirección entre la dirección del radio de la sección transversal y la dirección tangente de la sección transversal, preferiblemente, la dirección del radio, o la dirección tangente. Las entradas de alimentación están en el mismo plano vertical con la dirección axial del tubo o las entradas están en diferentes planos.

El coagulador usado en la etapa 2) puede ser un coagulador compuesto de dos o tres o más tubos concéntricos, cada uno de los tubos tiene una o dos o más entradas, cuya dirección de alimentación es paralela a la dirección axial del tubo o dirección tangente del tubo y la salida se organiza en el extremo del tubo. El fluido puede entrar directamente, o entrar desde la dirección tangente de la pared del tubo. El extremo de la entrada de alimentación de cada tubo puede estar en el mismo plano, también ser más largo o más corto en términos del extremo de la entrada de alimentación de cada tubo desde el interior al exterior a su vez.

El coagulador usado en la etapa 2) también puede ser un coagulador de cilindro, el coagulador de cilindro tiene solo una entrada, que está localizada en la parte superior o pared del coagulador, y la salida está localizada en el extremo inferior del cilindro. El fluido puede pasar a través de la entrada para entrar directamente en el coagulador, y también se puede inyectar en el coagulador a lo largo de la pared en la dirección tangente.

El coagulador usado en la etapa 2) también puede ser una estructura de tipo cono que tiene la porción superior de barril y la porción inferior cónica, y tiene una o dos o más entradas. La dirección de alimentación de la entrada de alimentación puede ser la dirección tangente de la pared; cada entrada puede estar en el mismo plano, y también puede estar en un plano diferente. La dirección de alimentación de las entradas también puede ser perpendicular a la dirección axial del cilindro o estar a 1-180° con respecto a la dirección axial del cilindro, preferiblemente 20-110°, más preferiblemente 70-100°, y lo más preferiblemente 85-95°. La proyección de la dirección de alimentación de las entradas en una sección transversal perpendicular al eje del cono es cualquier dirección entre la dirección del radio de la sección transversal y la dirección tangente de la sección transversal, preferiblemente la dirección tangente.

Como se describe en la etapa 2), uno o más fluidos de gas nitrógeno, vapor de agua, agua, suspensión de relleno y aceite y agua y mezcla de caucho/relleno/solvente obtenida en la etapa 1) pasa a través de una o más de las entradas en el coagulador, en el que la temperatura del gas nitrógeno es 20-300°C, la temperatura del vapor de agua es 100-300°C, la temperatura del agua líquida es 20-100°C, la temperatura del aceite es 20-300°C, la temperatura de la suspensión de relleno es 20-100°C. El aceite se usa comúnmente en el campo de la fabricación de caucho. El aceite en la etapa 1) y el aceite en la etapa 2) pueden ser iguales o diferentes. Los rellenos usados en la etapa 1) y los rellenos usados en la etapa 2) pueden ser iguales o diferentes.

En la etapa 3), la mezcla que se obtiene en la etapa 2) se añade directamente en el medio de calentamiento cuya temperatura es mayor que el punto de ebullición del solvente. Cuando la polaridad química del medio de calentamiento es diferente de la del solvente, la mezcla se coagulará y deshinchará. Cuando la temperatura del medio de calentamiento es mayor que el punto de ebullición del solvente, el solvente se evaporará rápidamente y formará la mezcla madre que contiene el medio de calentamiento. Al calentar la mezcla madre, el medio de calentamiento se eliminará y se formarán productos de la mezcla madre. Durante este proceso, el solvente que se evaporó y el monómero que no ha reaccionado en la composición del caucho acceden a un condensador y un fraccionador para el

reciclaje. La mezcla de coagulación obtenida se separa del medio de calentamiento por filtración, y se seca para formar productos de la mezcla madre. El medio de calentamiento mencionado anteriormente incluye, pero no se limita a agua. Cuando se usa agua como el medio de calentamiento, el solvente es un solvente cuya temperatura de ebullición es menor de 100°C. Después de eso, el solvente que se evaporó, el monómero que no reaccionó en la composición del caucho y el vapor acceden a un condensador y fraccionador para el reciclaje.

El secado en la etapa 4) se refiere a que el solvente evaporado y los monómeros sin reaccionar en la síntesis de caucho se recuperan en el condensador y la columna de fraccionamiento, el medio de calentamiento se separa, y la mezcla separada del medio de calentamiento se transfiere a un secador de tipo cinta transportadora con calor y se secan al vacío, gas inerte o aire; alternatively, el solvente evaporado en la etapa 4) y los monómeros sin reaccionar en la síntesis del caucho acceden a un condensador y un fraccionador para el reciclaje, y después, la mezcla restante se procesa por secado con calor por extrusión. Cuando se usa vapor de agua como el medio de calentamiento, la mezcla sólida después de secar contiene agua. La mezcla madre de caucho/relleno se obtiene por secado al vacío, secado con calor o secado con calor por extrusión. El secado al vacío incluye secado al vacío a temperatura ambiente, secado al vacío congelado y secado al vacío con calentamiento. El secado con calor puede ser un método de secado común, tal como secado en horno o secado al aire. El secado con calor por extrusión es la eliminación del medio de calentamiento por extrusión primero y un secado adicional, en donde el secado adicional es secado al aire, secado en horno o secado mecánico, dicho secado mecánico es secado usando un molino abierto, máquina amasadora, mezclador interno, mezclador interno continuo, extrusor de husillo único y extrusor de doble husillo.

Dicho método para recuperar solventes puede ser cualquier método conocido en la técnica, de modo que el solvente evaporado se recupera mediante el método de condensación en superficie de condensación o condensación por contacto directo. Cuando se usa el método de condensación por contacto directo, se puede usar agua como el refrigerante.

Las características ventajosas de la presente invención se enumeran como sigue:

- i. Una característica ventajosa de la presente invención es usar un coagulador especialmente diseñado. Es un dispositivo que comprende una o más entradas y una salida. Cuando se inyecta una mezcla de caucho/relleno/aditivo/solvente después de la dispersión refinada en el coagulador en las condiciones de alta velocidad y alta turbulencia, como la velocidad es muy alta, según el principio de mecánica de fluidos y mecánica de fluidos de turbulencia, la presión interna de la mezcla disminuye abruptamente. Bajo el efecto de alta cizalla, la mezcla formará gotitas diminutas, y también debido al solvente con bajo punto de ebullición en la mezcla líquida podría alcanzar su punto de ebullición a baja presión, la volatilización del solvente acelera, y el solvente se separa de la mezcla. El proceso de separación también se puede llevar a cabo expulsando la mezcla de vapor que contiene un gran número de gotitas del coagulador a través de una salida estrecha, y debido al aumento en la velocidad de flujo, la presión cae mucho, por tanto, la velocidad y grado de evaporación del solvente aumenta mucho. Cuando se inyecta el fluido mezcla en un dispositivo secador que contiene gas que tiene una alta temperatura tal como nitrógeno, la subida de temperatura hace que el solvente se expanda rápidamente de la mezcla a la atmósfera caliente, y la eficacia de secado aumenta mucho.
- ii. Una manera de coagular y eliminar el solvente como se ha descrito anteriormente según la presente invención es que la mezcla de caucho/relleno/aditivo/solvente se inyecta a una o dos de las múltiples entradas del coagulador, mientras que se inyecta nitrógeno a la otra o más entradas. Cuando la mezcla y el gas están en un estado turbulento de alta energía y alta velocidad, el mezclado de ambos se puede completar en de unos pocos milisegundos a decenas de milisegundos, y la mezcla cambia a gotitas en este tiempo. El solvente en gotitas se hincha rápidamente y se evapora a baja presión de flujo turbulento, lo que hace que componentes del caucho/relleno/aditivo en la mezcla coagulen rápidamente de modo que se forme una mezcla de tres fases sólido/líquido/gas dispersada. En el proceso, cuando el nitrógeno inyectado en el coagulador está a alta temperatura, el hinchamiento y la evaporación del solvente y la coagulación de los sólidos se acelerará mucho, y el contenido de componentes líquidos se reducirá mucho. En casos extremos, se vuelve dos fases sólido-gas solo formado por productos sólidos de coagulación, así como gas nitrógeno y vapor de solvente. Cuando la mezcla de tres fases o dos fases pasa a través de la salida estrecha del coagulador, la velocidad y grado de evaporación del solvente aumenta más y la fase líquida disminuye rápidamente debido al aumento de la velocidad de flujo para disminuir la presión del fluido. Cuando el fluido mezcla se inyecta en el dispositivo secador que contiene gas con una alta temperatura tal como atmósfera de nitrógeno, el solvente residual en el producto de coagulación de caucho/relleno/aditivo/solvente se volatiliza además rápidamente y se expande a la fase de gas caliente debido a la subida de la temperatura, que hace que la eficacia del secado aumente mucho.
- iii. Una manera de coagular y eliminar el solvente como se ha descrito anteriormente según la presente invención es que la mezcla de caucho/relleno/aditivo (que no contiene o solo una parte de aceite para materiales de caucho)/solvente se inyecta en el coagulador a través de una o dos entradas de las múltiples entradas del coagulador a alta presión y alta velocidad si el aceite se incluye en el aditivo, mientras que el aceite se inyecta a través de la otra o más entradas. La cantidad de aceite es la diferencia entre la cantidad de aceite requerido para la fórmula de la mezcla madre y la cantidad de aceite ya usado en la mezcla caucho/relleno/aditivo/solvente. La mezcla y el aceite se mezclan y coagulan rápidamente en la condición de turbulencia de alta energía, y la baja presión del fluido turbulento de alta velocidad hará que el solvente se evapore rápidamente y se separe del compuesto caucho/relleno/aditivo. Si la temperatura del aceite se aumenta, el proceso de evaporación del solvente

se acelerará porque la capacidad de calor del aceite es grande. Después de que la mezcla de tipo niebla de sólido, líquido y gas se inyecte en el dispositivo secador que contiene gas con una alta temperatura a una alta velocidad a través de una salida estrecha, el área de contacto entre el gas y el líquido en la mezcla de tipo niebla se aumenta más debido a la presión reducida del fluido cuando se inyecta, de modo que la evaporación del solvente se vuelve

5 rápida, y mientras tanto, la atmósfera de alta temperatura también mejorará mucho la eficacia de eliminar solvente.
 iv. Una manera de coagular y eliminar el solvente como se ha descrito anteriormente según la presente invención es que la mezcla de caucho/relleno/aditivo/solvente se inyecta en el coagulador a través de una o dos entradas de las múltiples entradas del coagulador a alta presión y alta velocidad, mientras que el vapor de agua a alta presión se inyecta en la otra o más entradas. Bajo la acción de deshinchamiento de agua y alta temperatura, la coagulación para el caucho/relleno/aditivo se completa en de unos pocos milisegundos a decenas de milisegundos en el

10 solvente, y es de tipo niebla a baja presión, y el solvente se volatiliza mucho. Debido al calor latente de la licuación del vapor, la velocidad de la evaporación del solvente es mucho más rápida que la del gas nitrógeno caliente. Pero el agua en la mezcla de tres fases de tipo niebla formada de sólido, líquido y gas también aumenta. Cuando la mezcla a alta presión se inyecta con gas a alta temperatura a una alta velocidad a través de las salidas estrechas del coagulador, el agua y el solvente se evaporan y se separan del compuesto de caucho/relleno/aditivo sólido de modo que se forme la fase gas debido a la disminución de la presión y subida adicional de la temperatura, aumentando la eficacia de secado del compuesto.

v. Una manera de coagular y eliminar el solvente como se ha descrito anteriormente según la presente invención es que la mezcla de caucho/relleno/aditivo/solvente se inyecta en el coagulador a través de una o dos entradas de las múltiples entradas del coagulador a alta presión y alta velocidad, y se inyecta agua, especialmente agua caliente en la condición de alta presión y alta temperatura, en el resto de las entradas del coagulador al mismo tiempo. En un estado turbulento de alta energía, combinado con la acción de deshinchamiento del agua para el solvente de la solución de caucho, la coagulación para el caucho/relleno/aditivo se completa en de unos pocos milisegundos a decenas de milisegundos. Debido a las características de baja presión del líquido turbulento de alta energía, especialmente cuando se usa agua caliente, el solvente se evapora al alcanzar rápidamente el punto de ebullición, el agua también se evapora parcialmente. Cuando una mezcla de tres fases de sólido, líquido y gas en el coagulador se inyecta al dispositivo secador que contiene aire o nitrógeno a alta temperatura a través de su salida estrecha a alta presión, el fluido de baja presión formado por la alta velocidad se dispersará como una forma de tipo niebla en el aire o nitrógeno a alta temperatura. La gran área de superficie específica de la fase sólida/líquida del caucho/relleno/aditivo coagulada en la niebla y la baja presión harán que el agua y el solvente se volatilicen adicionalmente, aumentando el efecto de secado del agua y solvente del compuesto sólido. Si se inyecta demasiada agua al coagulador, el compuesto coagulado por el caucho/relleno/aditivo se puede mezclar en el agua. En este punto, el compuesto que contiene agua se separa del agua por métodos de separación generales tal como filtración, centrifugación, etc., y después se seca.

vi. Una manera de coagular y eliminar el solvente como se ha descrito anteriormente según la presente invención es que la mezcla de caucho/relleno/aditivo/solvente se inyecta en el coagulador a través de una o dos entradas de las múltiples entradas del coagulador a alta presión y alta velocidad, y se inyecta una suspensión de relleno, especialmente suspensión de relleno a alta temperatura en la condición de alta presión y alta velocidad en el resto de las entradas del coagulador al mismo tiempo. En un estado turbulento de alta energía, combinado con la acción de deshinchamiento del agua para el solvente de la solución de caucho, el caucho/relleno/aditivo/solvente y la suspensión de relleno se mezclan de forma uniforme, y la coagulación para el caucho/relleno/aditivo se completa en de unos pocos milisegundos a decenas de milisegundos. Debido a las características de baja presión del líquido turbulento de alta energía, especialmente cuando se usa suspensión de relleno a alta temperatura, el solvente se evapora al alcanzar rápidamente el punto de ebullición, el agua también se evapora parcialmente. Cuando una mezcla de tres fases de sólido, líquido y gas en el coagulador se inyecta al dispositivo de recogida que contiene aire o nitrógeno a alta temperatura a través de su salida estrecha a alta presión, el fluido de baja presión formado por la alta velocidad se dispersará como una forma de tipo niebla en el aire o nitrógeno a alta temperatura. Debido a la baja presión y la gran área de superficie específica de la fase sólida/líquida del caucho/relleno/aditivo coagulada en la niebla, la superficie de contacto entre la fase líquida y gas, que produce que el solvente y el agua en la misma se dispersen rápidamente en la fase gas. Si el agua en la suspensión del relleno inyectada en el coagulador es demasiada y no se puede evaporar por completo después de la inyección, el compuesto coagulado por el caucho/relleno/aditivo se puede mezclar en agua. En este punto, el compuesto que contiene agua se separa del agua por métodos de separación generales tal como filtración, centrifugación, etc., y después se seca.

55 Descripción de formas de realización preferidas

La presente invención se describe además mediante los ejemplos a continuación.

1. Los datos experimentales de los ejemplos se determinan mediante los siguientes equipos y métodos de medida:

Tabla 1. Equipos para la preparación de muestras de caucho

No.	Nombre de los equipos	Especificación/modelo	Fabricante
1	Mezclador interno	XSM-1/10-120	Shanghai Kechuang Rubber Plastics Machinery Co. Ltd.
2	Molino abierto	152.5*320	Guangdong Zhanjiang machinery works
3	Máquina de vulcanización plana	XLB-D600*600	Zhejiang Huzhou Oriental Machinery Co., Ltd.

Tabla 2. Métodos e instrumentos para ensayar las propiedades físicas de caucho vulcanizado

5

No.	Artículo de prueba	Estándares de prueba	Nombre de los instrumentos	Especificación/modelo	Fabricante
1	Dispersión de relleno en caucho	-	Instrumento de dispersión de negro de humo	GT-505-CBD	High Iron Testing Instrument Co., Ltd.
2	Dureza	GB/T 531.1-2008	Esclerómetro (Shao A)	LX-A	Shanghai LiuLing Instrument Plant
3	Resistencia a la tracción (Mpa)	GB/T 528-2009	Máquina de ensayo de resistencia a la tracción de servocontrol	A1-3000	High Iron Testing Instrument Co., Ltd.
4	Elongación a la rotura (%)	GB/T 528-2009	Máquina de ensayo de resistencia a la tracción de servocontrol	A1-3000	High Iron Testing Instrument Co., Ltd.
5	Resiliencia con rebote (%)	GB/T 1681-2009	Medidor de resiliencia	GT-7042-RE	High Iron Testing Instrument Co., Ltd.
6	Acumulación de calor	GB/T 1687-1993	Medidor de acumulación de calor	RH-2000N	High Iron Testing Instrument Co., Ltd.
7	Medidor de abrasión	GB/T 1689-1998	Medidor de abrasión DIN	GT7012-A	High Iron Testing Instrument Co., Ltd.

2. Ejemplos y ejemplos comparativos

Materia prima.

10

Caucho de poliisopreno sintético, IR-70, Qindao Yikesi New Material Co., Ltd.

Negro de humo blanco, NEWSIL1165-MP, Wuxi Quecheng silicon Chemical Co., Ltd.

15

Óxido de cinc, Dalian Zinc Oxide Co., Ltd.

Ácido esteárico, PF1808, Malaysia Integrated Fortune Sdn. Bhd.

20

Agente antienviejecimiento 4020, Jiangsu Sinorgchem Technology Co., Ltd.

Agente de acoplamiento de silano Si69, Nanjing Shuguang Chemical Group Co., Ltd.

Agente acelerante CZ, Shandong Sunsine Chemical Co., Ltd.

25

Agente acelerante DPG, Shandong Shanxian County Chemical Co., Ltd.

Azufre, Wudi Jinsheng Chemical Co., Ltd.

30

Ejemplo de comparación 1

Ejemplo comparativo 1

35

Se añadieron 56 partes de negro de humo blanco y 5,6 partes de agente de acoplamiento de silano Si69 a 100 partes de cis poliisopreno sintético en un mezclador interno para mezclar, cuando se mezcló un relleno con el caucho, se añadieron 3,5 partes de óxido de cinc, 2 partes de ácido esteárico, y 2 partes de agente antienviejecimiento 4020, se mezcló durante 4 minutos después se descargó del mezclador interno, después se laminó y se hizo lotes mediante un molino abierto para obtener un caucho premezclado. Se mantuvo durante 8 horas, y después, se añadieron 2 partes

de agente acelerante CZ, 1 parte de agente acelerante DPG y 1,8 partes de azufre al caucho premezclado en el molino abierto para preparar un caucho mezclado. Se hicieron lotes desde molino abierto, y después de que se mantuviera durante 8 horas, el caucho mezclado se vulcanizó en una máquina de vulcanización plana a 150°C hasta la sulfuración positiva, para preparar el caucho vulcanizado seco 1.

5

Ejemplo 1

Se añadieron 56 partes de negro de humo blanco, 5,6 partes de agente de acoplamiento de silano Si69 y 3,5 partes de óxido de cinc a 100 partes de solución de cis poliisopreno al 12% en N-hexano, la mezcla de caucho, negro de humo blanco, Si69 y N-hexano se mezcló mediante un agitador de paleta de hoja, se inyectó en un tubo multicodos mediante una boquilla para hacer que la solución mezclada chocara con la pared del tubo en el tubo, produciendo una dispersión aumentada del relleno. Después la mezcla se añadió a una trituradora de forma continua para una dispersión refinada, y se obtuvo una mezcla dispersada refinadamente. La mezcla se inyectó después en un coagulador de cono con cuatro entradas por dos entradas del coagulador de cono a la presión de 30 MPa, y al mismo tiempo, se añadió nitrógeno con una temperatura de aproximadamente 180°C al coagulador de cono desde las otras dos entradas del mismo de forma continua. La mezcla obtenida se inyectó directamente desde la salida del coagulador en agua de aproximadamente 95°C. La mezcla obtenida se inyectó en un secador relleno con nitrógeno con una temperatura de aproximadamente 150°C de forma continua, el solvente y el agua se volatilizaron, y se formaron las partículas de caucho sin solvente. A continuación, la mezcla de nitrógeno y solvente que contenía partículas de caucho en polvo se pasó a un separador ciclón para obtener la mezcla madre en polvo 1, y el solvente y el agua se reciclaron a través de condensación.

10

15

20

Ejemplo 2

Se añadieron 56 partes de negro de humo blanco, 5,6 partes de agente de acoplamiento de silano Si69 y 3,5 partes de óxido de cinc a 100 partes de solución de cis poliisopreno al 12% en N-hexano, la mezcla de caucho, negro de humo blanco, Si69 y N-hexano se mezcló mediante un agitador de paleta de hoja, se inyectó en un tubo multicodos mediante una boquilla para hacer que la solución mezclada chocara con la pared del tubo en el tubo, produciendo una dispersión aumentada del relleno. Después la mezcla se añadió a una trituradora de forma continua para una dispersión refinada, y se obtuvo una mezcla dispersada refinadamente. La mezcla se inyectó después en un coagulador de cono con cuatro entradas por dos entradas del coagulador de cono a la presión de 30 MPa, y al mismo tiempo, se añadió agua con una temperatura de aproximadamente 95°C al coagulador de cono desde las otras dos entradas del mismo de forma continua. La mezcla obtenida se inyectó directamente desde la salida del coagulador en agua de aproximadamente 95°C. Las partículas de caucho sin solvente coaguladas se filtraron para separación con agua, se secaron en un secador al vacío que tiene un grado de vacío de -0,08 MPa durante 20 minutos, se recogieron de modo que proporcionaron la mezcla madre 2.

25

30

35

Ejemplo 3

Se añadieron 56 partes de negro de humo blanco, 5,6 partes de agente de acoplamiento de silano Si69 y 3,5 partes de óxido de cinc a 100 partes de solución de cis poliisopreno al 12% en N-hexano, la mezcla de caucho, negro de humo blanco, Si69 y N-hexano se mezcló mediante un agitador de paleta de hoja, se inyectó en un tubo multicodos mediante una boquilla para hacer que la solución mezclada chocara con la pared del tubo en el tubo, produciendo una dispersión aumentada del relleno. Después la mezcla se añadió a una trituradora de forma continua para una dispersión refinada, y se obtuvo una mezcla dispersada refinadamente. La mezcla se inyectó después en un coagulador de cono con cuatro entradas por dos entradas del coagulador de cono a la presión de 30 MPa, y al mismo tiempo, se añadió vapor de agua a una presión de 0,5 MPa al coagulador de cono desde las otras dos entradas del mismo de forma continua. La mezcla obtenida se inyectó directamente desde la salida del coagulador en agua de aproximadamente 95°C. Las partículas de caucho sin solvente coaguladas se filtraron para separación con agua, se secaron en un extrusor de husillo único durante 3 minutos de modo que proporcionaran la mezcla madre 3.

40

45

50

Se añadieron 2 partes de ácido esteárico y 2 partes de agente antienviejecimiento 4020 a las mezclas madres 1-3 obtenidas anteriormente en el mezclador interno, y se mezclaron durante 4 minutos, se descargaron del mezclador interno, después se laminaron y se hicieron lotes mediante un molino abierto. Después de que se mezclara y luego se mantuviera durante 8 horas, se añadieron 2 partes de agente acelerante CZ, 1 parte de agente acelerante D y 1,8 partes de azufre en el mezclador interno, se mezcló durante 1,5 min, y se descargó del mezclador interno. El material de caucho obtenido se hizo lotes mediante el molino abierto, y se mantuvo durante 8 horas, se vulcanizó en una máquina de vulcanización plana a 150°C hasta la sulfuración positiva, de modo que proporcionara el caucho vulcanizado húmedo 1, 2, y 3.

55

60

Tabla 3. Propiedades físicas del caucho vulcanizado

	Caucho vulcanizado seco	Caucho vulcanizado húmedo 1	Caucho vulcanizado húmedo 2	Caucho vulcanizado húmedo 3
Grado de dispersión del negro de humo blanco	4,0	7,7	8,2	8,2
Dureza, RT, Shao A.	70,0	64,0	63,0	62,8
Resistencia a la tracción (Mpa)	28,0	28,1	28,8	29,0
Elongación a la rotura (%)	480,0	505,0	460,0	448,0
Resiliencia con rebote (23°C, %)	53,1	54,0	56,0	57,1
Resiliencia con rebote (60°C, %)	63,4	65,2	66,1	68,2
Subida de la temperatura inferior, °C	21,7	19,4	17,8	15,8
Índice de abrasión DIN	100,0	105,0	105,0	108,0

5 Como se muestra en la tabla 3, usando las mismas prescripciones, debido a los diferentes métodos de secar el caucho mezclado húmedo, las propiedades del caucho vulcanizado preparado también son diferentes. En comparación con la mezcla madre seca, el grado de dispersión del relleno en la mezcla madre húmeda mejora mucho en el caucho, la tensión a la tracción, resiliencia con rebote y resistencia a la abrasión del caucho vulcanizado aparentemente mejoran, y el calor generado por la fatiga de compresión se reduce.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir de forma continua una mezcla madre de caucho que comprende:
- 5 Etapa 1): añadir un relleno a una solución de caucho con agitación para formar una mezcla caucho/relleno/solvente;
- 10 Etapa 2): añadir la mezcla caucho/relleno/solvente de la etapa 1) en un coagulador, y opcionalmente poner en contacto y mezclar con uno o más fluidos seleccionados del grupo que consiste en gas nitrógeno, vapor de agua, agua, suspensión de relleno y aceite de modo que coagule, produciendo una mezcla de compuesto de caucho/relleno y el solvente;
- 15 Etapa 3): añadir la mezcla obtenida en la etapa 2) directamente a un medio de calentamiento con una temperatura mayor que el punto de ebullición del solvente, en el que la polaridad del medio de calentamiento es diferente de la del solvente, la mezcla se coagula adicionalmente y se deshincha, y el solvente se evapora rápidamente de modo que se forma una mezcla de compuesto de caucho/relleno que contiene el medio de calentamiento, así como el solvente;
- 20 Etapa 4): eliminar el solvente y secar la mezcla restante para obtener una mezcla madre de caucho/relleno;
- en donde la etapa 3) se implementa en un contenedor cisterna, preferiblemente un contenedor cisterna cilíndrico;
- 25 en donde el medio de calentamiento en la etapa 3) es agua, el solvente es un solvente hidrocarburo que tiene un punto de ebullición menor de 100°C;
- en donde, el solvente evaporado en la etapa 4) y los monómeros sin reaccionar en la síntesis del caucho acceden a un condensador y un fraccionador para el reciclaje, el medio de calentamiento se separa, y la mezcla separada del medio de calentamiento se transfiere a un secador de tipo cinta transportadora con calentamiento y se seca al vacío, gas inerte o aire; alternativamente, el solvente evaporado en la etapa 4) y los monómeros sin reaccionar en la síntesis del caucho acceden a un condensador y un fraccionador para el reciclaje, y después, la mezcla restante se procesa por secado con calor por extrusión.
- 30
- 35 2. El método según la reivindicación 1, en donde el solvente eliminado en la etapa 4) se recupera para el reciclaje.
3. El método según la reivindicación 1, en donde uno o más de los aditivos seleccionados de aceite, un agente antienviejamiento, un agente de acoplamiento, un agente activo, un antioxidante, un retardante de llama, un estabilizador de calor, un estabilizador de luz, un colorante, un pigmento, un agente vulcanizante y un agente acelerante se añaden en la etapa 1) y/o la etapa 2).
- 40
4. El método según la reivindicación 1, en donde dicho secado con calor es secado en horno o secado al aire.
5. El método según la reivindicación 1, en donde el secado con calor por extrusión comprende en primer lugar extrusión para eliminar el medio de calentamiento, y después un secado adicional.
- 45
6. El método según la reivindicación 5, en donde dicho secado adicional es secado al aire o secado mecánico.
7. El método según la reivindicación 6, en donde dicho secado mecánico es secar usando un molino abierto, máquina amasadora, mezclador interno, mezclador interno continuo, extrusor de husillo único o extrusor de doble husillo.
- 50