

MÉTODO PARA LA PRODUCCIÓN DE PREMEZCLAS DE CAUCHO NATURAL PARTICULADO VÍA HÚMEDA

CAMPO DE LA INVENCION

El desarrollo pertenece al campo de procesos de ingeniería, en particular, a procesos para la producción de materiales compuestos de caucho, y más particularmente a un proceso para obtener pre-mezclas de caucho natural en forma particulada vía húmeda usando un sistema de mezclado, micronizado y secado tipo turbo-rotor. Las pre-mezclas de caucho obtenidas a través el proceso del presente desarrollo proporcionan propiedades mecánicas mejoradas y desempeños superiores a las premezclas obtenidas mediante procesos convencionales, siendo además útiles en una amplia gama de aplicaciones, debido a que su presentación en forma particulada facilita su posterior procesamiento de acuerdo con las necesidades particulares de cada tipo de producto a fabricar.

DESCRIPCIÓN DEL ESTADO DE LA TÉCNICA

Los desafíos modernos de producción de caucho natural están orientados fundamentalmente en incrementar la cantidad de producción en plantación y en mejorar el desempeño a nivel industrial de los productos obtenidos. Concretamente, en la elaboración de materiales en base a caucho natural, el mezclado de éste con las cargas reforzantes y con agentes plastificantes, requieren de procesos que consumen mucho tiempo, con elevados aportes de energía y mano de obra. Esto se debe principalmente a que el caucho natural presenta una elevada viscosidad en tanto que las cargas reforzantes tienen altas áreas superficiales, lo que dificulta la dispersión de los agentes de carga en la matriz de caucho natural. En consecuencia, los procesos convencionales demandan mucha energía y largos tiempos de procesamiento y en la mayoría de los casos, se producen altos niveles de contaminación de las áreas de trabajo debido a la presencia de material particulado en el ambiente proveniente de las cargas reforzantes.

En los procesos de fabricación convencionales la materia prima de caucho procede de las procesadoras, las cuales transforman el caucho proveniente de las plantaciones en materia prima estandarizada en forma de bala, de tal manera que para poder dispersar las cargas reforzantes con el caucho natural se tiene que triturar la bala de caucho en molinos de rodillos o en mezcladores internos con dos o más etapas de procesamiento junto con plastificantes tales como aceites minerales, vegetales y otros auxiliares de procesamiento con el propósito de mejorar la fluidez del caucho, por lo tanto, favoreciendo su integración con las cargas reforzantes. No obstante, la integración de las cargas reforzantes con la matriz de caucho natural no siempre es homogénea debido a la formación de aglomerados afectando las propiedades mecánicas de las premezclas obtenidas, así como de los productos elaborados a partir de éstas.

De hecho, la mezcla de las cargas reforzantes con la matriz de caucho natural siempre ha sido un problema, especialmente cuando se emplean molinos abiertos de mezclado (de rodillos o masas). El polvo del negro de humo y de la sílice pueden causar contaminación y polución, por lo cual la industria en general está evitando la mezcla de negro de carbón, mientras que otros fabricantes gastan una cantidad considerable de dinero en sistemas de control de la contaminación.

Por ejemplo, en el pasado, la producción de revestimientos o pinturas se consideraba como un enfoque de tres etapas a saber: i) premezclado: se mezclan ingredientes secos y húmedos; ii) molienda: las cargas se desaglomeran mecánicamente hasta alcanzar el tamaño de partícula deseado y iii) terminación: incluye la adición de varios aditivos para mantener en suspensión las cargas o pigmentos.

Actualmente han sido desarrollados equipos con una mayor eficiencia y con tecnologías que permiten obtener dispersiones muy estables y de alta reproducibilidad, por ejemplo, mediante el empleo de molinos de perlas tipo discos, con microesferas de 2,0 mm de diámetro.

Por lo anterior, en los últimos años ha habido un creciente interés en el desarrollo de procesos alternativos de producción de premezclas de caucho natural capaces de mejorar la dispersión de las cargas reforzantes en la matriz polimérica reduciendo los niveles de contaminación y que además faciliten su posterior procesamiento. La producción de premezclas de caucho en forma particulada o en forma de polvos es una de las alternativas disponibles mediante la que es posible mejorar la integración de los agentes de carga con la matriz de caucho y otros componentes de formulación, así como también facilitar el procesamiento de las premezclas de manera simple y rápida mediante métodos similares a los empleados con polímeros termoplásticos cuya presentación comercial, por lo general es en forma particulada.

En el estado del arte han sido propuestos algunos procesos para producir premezclas de caucho natural en forma particulada. La patente CN102585309 divulga un proceso para obtener materiales nanocompuestos de caucho y sílice, el cual consiste en mezclar una dispersión de sílice modificada con una emulsión de caucho para posteriormente pulverizar esta mezcla en un sistema de secado por aspersión tipo spray dryer, en donde preferiblemente durante el proceso de pulverización se lleva a cabo la floculación del látex inyectando un gas floculante junto con el aire de secado a alta temperatura. Adicionalmente, el proceso de floculación puede hacerse agregando un agente floculante directamente a la mezcla antes de llevar a cabo el proceso de aspersión o también es posible introducir el agente floculante durante el proceso de aspersión.

La patente US20170121511 divulga un proceso para preparar premezclas de caucho que comprende nanopartículas de sílice altamente dispersadas a través del uso de un proceso en donde primero se mezclan partículas finas con un agente de acoplamiento de organosilano bifuncional y después se reducen hasta tamaños nanométricos (nanopartículas de sílice compatibilizadas) mediante un dispositivo de molienda apropiado en solución acuosa.

Finalmente, la patente US20170260340 divulga un proceso para la preparación de premezclas de caucho de butadieno-estireno usando nanotubos y nanofibras de carbón

como carga reforzante para obtener una premezcla de caucho reforzado con nanotubos y nanofibras de carbón.

Sin embargo, estos procesos y otros similares no siempre garantizan una buena dispersión entre los agentes de carga y la matriz de caucho. Además, por lo general requieren del uso de agentes coagulantes de carácter ácido o de otras sustancias para tal fin. También requieren de reforzantes de carga especiales o del uso de agentes de acoplamiento para garantizar la integración de los componentes de la premezcla, lo que resulta en procesos complejos de difícil aplicación a gran escala.

Por lo tanto, aún persiste la necesidad de desarrollar procesos alternativos para la producción eficiente y poco contaminante de premezclas de caucho natural en forma particulada con elevado grado de dispersión de los reforzantes de carga y otros componentes de formulación de manera que se logren propiedades mecánicas mejoradas y desempeños superiores a los de las premezclas obtenidas mediante procesos convencionales, garantizando la versatilidad de dichas premezclas para ser empleadas en una amplia variedad de aplicaciones manteniendo los más altos estándares de desempeño.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

El presente desarrollo hace referencia a un proceso para la elaboración de premezclas de caucho natural que comprende las etapas de: a) estabilizar el látex de campo; b) concentrar el contenido de látex hasta el 40 % a 70 % en peso (p/p) de contenido de caucho seco; c) mezclar el látex concentrado con dispersiones de cargas reforzantes y con emulsiones de aceites de origen mineral o vegetal, previamente elaboradas, para obtener una premezcla de caucho en fase líquida; d) pulverizar la premezcla de caucho en fase líquida usando un sistema de mezclado, micronizado y secado tipo turbo-rotor hasta obtener la premezcla de caucho en forma particulada; en donde el látex natural concentrado de la etapa b) opcionalmente se mezcla con caucho sintético y en donde a la premezcla de caucho en fase líquida de la etapa c) se le adicionan opcionalmente aditivos.

El presente desarrollo también hace referencia a las premezclas de caucho obtenidas a través del proceso desarrollado.

En un tercer aspecto, el presente desarrollo hace referencia al uso de las premezclas de caucho en la fabricación de una amplia gama de aplicaciones, principalmente en la fabricación y reencauche de llantas, en la fabricación de piezas de ingeniería (por ejemplo, soportes de motor, autopartes y sellos), en la fabricación de suelas de calzado, productos para el sector farmacéutico, entre otros.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1 Representación esquemática del proceso de obtención de las pre-mezclas de caucho natural en forma particulada vía húmeda usando un sistema de mezclado, micronizado y secado tipo turbo-rotor.

FIG. 2 Esquema general del sistema de mezclado, micronizado y secado tipo turbo-rotor.

FIG. 3 Grado de dispersión del negro de humo: (A) premezcla obtenida mediante el proceso por vía húmeda del desarrollo; (B) pre-mezcla obtenida a través de un método convencional usando un mezclador tipo Banbury.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Para propósitos de interpretar los términos usados a lo largo del presente documento se debe tener en cuenta su significado usual en el campo técnico, a menos que se incorpore una definición particular o el contexto indique claramente lo contrario. Adicionalmente, los términos utilizados en forma singular también incluirán la forma plural.

A menos que se indique lo contrario, de forma implícita a partir del contexto o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes del presente Capítulo Descriptivo están basados en peso.

El presente desarrollo corresponde a un proceso para la elaboración de premezclas de caucho natural en forma particulada con propiedades mecánicas y de procesabilidad mejoradas, así como desempeños superiores en comparación con las premezclas obtenidas mediante procesos convencionales para la fabricación de una amplia gama de productos basados en caucho. Particularmente, el proceso desarrollado comprende estabilizar y concentrar el látex de campo para posteriormente mezclarlo con dispersiones de cargas reforzantes y con emulsiones de aceites de origen mineral o vegetal y opcionalmente otros aditivos, hasta obtener una premezcla de caucho en fase líquida, la que es finalmente pulverizada en un sistema de mezclado, micronizado y secado tipo turbo-rotor para obtener premezclas de caucho en forma particulada. Una representación esquemática de una de las modalidades del proceso se observa en la Figura 1.

De acuerdo con el presente desarrollo, se entiende por *premezcla de caucho o masterbatch* a la mezcla de cargas reforzantes, aceites minerales y vegetales con otros aditivos dispersados en una matriz de caucho. La calidad de una premezcla depende, entre otras cosas, de la calidad de la matriz de caucho y del grado de dispersión y compatibilidad entre las cargas reforzantes, los aceites minerales y vegetales y los demás aditivos con dicha matriz. Adicionalmente, las propiedades, funcionalidad, desempeño y calidad de una premezcla dependen en gran medida del grado de integración que se puede lograr con otros agentes de formulación durante la fabricación de productos especializados a partir de dichas premezclas.

Para efectos del presente desarrollo, se entiende por “*látex de campo o látex natural*” a la suspensión acuosa coloidal compuesta de gomas, aceites, azúcares, sales minerales (magnesio, cobre, calcio y manganeso, entre otros), ácidos nucleicos, proteínas, terpenos, ceras, hidrocarburos, almidón, resinas gomosas, taninos y bálsamos, obtenida a partir del

citoplasma de las células laticíferas presentes en algunas plantas, principalmente en el árbol de *Hevea brasiliensis*. En particular, el látex de campo es un sistema coloidal formado por dos fases inmiscibles, una en suspensión (fase interna) que contiene partículas sólidas principalmente de *cis*-1,4-poliisopreno con un grado de polimerización entre 2500 a 4500 conocidas como *caucho natural* y una fase externa (componentes no caucho) que está compuesta de un suero acuoso que contiene otros sólidos y demás componentes orgánicos.

Para efectos de la presente invención, el látex de campo es obtenido del árbol *Hevea brasiliensis*. El látex es una suspensión coloidal de color blanco constituido principalmente por el hidrocarburo caucho (entre el 28 % y 38 %), los componentes “no caucho” (entre el 3 % y 5 %) y la cantidad restante es agua. Los componentes “no caucho” están constituidos principalmente por: proteínas, aminoácidos, carbohidratos, lípidos, aminas, ácidos nucleicos, así como también otros componentes inorgánicos y minerales.

El conjunto de la fase en suspensión y demás sólidos puede variar entre el 25 % y 45 % dependiendo de la planta, el clima y la frecuencia de extracción o rayado. Sin embargo, más del 90 % de estos sólidos corresponden a partículas de *cis*-1,4-poliisopreno con diámetros entre 0,5 µm y 3 µm (caucho), mientras que los sólidos restantes son partículas conocidas como lutoides (vesículas intracelulares responsables de controlar el pH y los mecanismos de protección frente a patógenos) y en menor proporción aceites, azúcares, sales minerales, ácidos nucleicos, proteínas, terpenos, ceras, hidrocarburos, almidón, resinas gomosas, taninos y bálsamos.

El proceso convencional de producción de caucho emplea como materia prima caucho natural o los cauchos sintéticos en forma sólida y las cargas reforzantes en forma de polvo para ser mezclados en equipos tradicionales tipo Banbury o mezcladores abiertos de cilindros. Es decir, en el proceso convencional para la elaboración de premezclas primero se debe obtener el caucho natural en forma sólida lo que normalmente involucra una etapa de coagulación del látex de campo mediante la adición de ácidos o sales, principalmente ácido acético o ácido fórmico y posteriormente realizar procesos de granulado y lavado

continuos y por último el proceso de secado para obtener el caucho sólido (generalmente en forma de bloques sólidos). Finalmente, el caucho natural seco es mezclado con las cargas reforzantes y los demás componentes.

De otro lado, en el proceso convencional de la producción de los Cauchos Técnicamente Especificados -TSR, el látex es coagulado en la taza de los árboles o cuando llega a la central de beneficio, pero en ningún momento durante el proceso de elaboración del TSR es realizada la eliminación de minerales inorgánicos (magnesio, cobre, calcio y manganeso) o de los demás componentes no caucho presentes en el látex de campo. No obstante, estos minerales son pro-oxidantes del caucho y pueden generar descomposición oxidativa, lo que a su vez genera problemas durante la procesabilidad y sobre las propiedades técnicas finales de las premezclas y de los productos elaborados a partir de éstas.

A diferencia de lo anterior, el proceso del presente desarrollo se fundamenta en realizar el mezclado del caucho con las cargas reforzantes en fase líquida, es decir, sin la necesidad de coagular el látex de campo. En consecuencia, con el proceso desarrollado se logra una reducción sustancial en los niveles de contaminación y los requerimientos de energía; eliminación de las etapas de lavado de coágulos de caucho natural eliminando el consumo de agua y la necesidad de tener lagunas de oxidación para su posterior tratamiento y mejor dispersión de las cargas reforzantes en la matriz de caucho. Adicionalmente, el proceso del presente desarrollo permite la elaboración de una amplia gama de relaciones caucho: cargas reforzantes: aceites minerales: otros componentes, de acuerdo con los diferentes requerimientos de la industria transformadora y de las especificaciones particulares para cada aplicación.

De acuerdo con el presente desarrollo, la extracción del látex es realizada por “cortes superficiales” en el tronco del árbol. El látex natural así obtenido, presenta por lo general un pH prácticamente neutro que oscila entre 7,0 y 7,2, que al entrar en contacto con el aire se vuelve ácido. Transcurridas entre doce y veinticuatro horas desde su extracción, el pH desciende a valores entre 5,0 y 4,2 sobreviniéndose la coagulación del látex y, por lo tanto,

la imposibilidad de realizar premezclas de caucho en fase líquida (vía húmeda), por lo que se requiere de la estabilización del látex de campo para evitar la coagulación no deseada del caucho.

Estabilizar el látex de campo

El proceso del presente desarrollo comprende una etapa de estabilización del látex de campo adicionando un agente estabilizante que comprende, sin limitarse a amoniaco, óxido de zinc (ZnO), tetrametiltiuran disulfuro (TMTD), bisulfito de sodio, fenoles estirenados, alcohol butílico o formaldehído, hidróxido de sodio o de potasio, 1,3,5-tri-(hidroxietil)-hexahidrotiazina, laureato de potasio o de amonio, octil-fenol-etoxilato y mezclas de los mismos. Mas particularmente, en una modalidad del presente desarrollo el estabilizante es bajo en amoniaco lo que garantiza un proceso estable y con baja liberación de amoniaco durante su almacenamiento y permite mantener el látex de campo estable por lo menos durante 90 días sin la necesidad de realizar ajustes durante todo el proceso. En una modalidad particular, el estabilizante comprende amoniaco entre el 2,0 % p/p y el 4 % p/p, entre el 3,5 % p/p y el 5,2 % p/p o entre el 4,8 % p/p y el 6,0 % p/p; hidróxido de sodio o de potasio entre el 3,5 % p/p y el 5,5 % p/p, entre el 3,8 % p/p y el 4,9 % p/p o entre el 4,9 % p/p y el 6,7 % p/p; 1,3,5-tri-(hidroxietil)-hexahidrotiazina entre el 1,5 % p/p y el 3,5 % p/p, entre el 1,5 % p/p y el 2,5 % p/p o entre el 2,5 % p/p y el 3,5 % p/p; laureato de potasio o de amonio entre el 1,0 % p/p y el 3,0 % p/p, entre el 1,5 % p/p y el 3,7 % p/p o entre el 2,1 % p/p y el 3,0 % p/p; octil-fenol-etoxilato entre el 0,2 % p/p y el 0,6 % p/p, entre el 0,2 % p/p y el 0,4 % p/p o entre el 0,4 % p/p y el 0,6 % p/p y óxido de zinc (en forma de dispersión al 50 %) entre el 0,4 % p/p y el 3,2 % p/p.

En una modalidad particular, la cantidad de estabilizante adicionado al látex de campo puede variar entre 6 % p/p a 12 % p/p, o entre 6 % p/p a 9 % p/p, o entre 9 % p/p a 12 % p/p. Además, la cantidad de amoniaco adicionada puede variar entre 0,1 % p/p a 0,4 % p/p, o entre 0,1 % p/p a 0,2 % p/p, o entre 0,2 % p/p a 0,4 % p/p. En una modalidad particular, la cantidad de amoniaco en el estabilizante es de 2,5 % p/p lo cual corresponde a una cantidad final de amoniaco en el látex estabilizado entre el 0,15 % y el 0,30 %.

Para efectos de la presente invención, se pueden adicionar entre 6 L a 12 L de estabilizante por cada 100 kg de látex de campo, o entre 6 L a 9 L por cada 100 kg de estabilizante, o entre 9 L a 12 L de estabilizante por cada 100 kg de látex de campo.

Con el fin de lograr mayor estabilidad del látex y teniendo en cuenta que los minerales inorgánicos (magnesio, cobre, calcio y manganeso) o los demás componentes no caucho pueden generar descomposición oxidativa, el presente desarrollo comprende una etapa opcional de precipitación de lodos y concentración que tienen por objeto eliminar los componentes “no caucho”, incluyendo minerales inorgánicos después de estabilizar el látex de campo.

La etapa de eliminación parcial de los componentes no caucho y más concretamente de la precipitación de lodos del presente desarrollo comprende adicionar al látex de campo estabilizado una solución que comprende fosfato ácido de amonio (DAHP), EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) o mezclas de los mismos, los cuales actúan como agentes quelantes. En una modalidad particular se adiciona DAHP entre 15 % p/p a 25 % p/p, o entre 15 % p/p a 20 % p/p, o entre 20 % p/p a 25 % p/p, lo cual corresponde a una cantidad final de DAHP en el látex de campo estabilizado entre 0.005 % p/p a 0,045 % p/p, o entre 0,005 p/p a 0,015 % p/p, o entre 0,015 p/p % p/p a 0,30 % p/p, o entre 0,3 % p/p a 0,45 % p/p.

Con la etapa de precipitación de lodos es posible eliminar entre el 15 % al 35 %, de los componentes no caucho del látex de campo.

El proceso del presente desarrollo puede incluir una etapa de filtrado y homogenización que puede realizarse por cualquier técnica conocida en el arte, por ejemplo, en el momento de llenado de los tanques de recepción con el látex de campo se coloca una malla metálica. Para efectos del presente desarrollo, el filtrado se lleva a cabo pasando en látex de campo a través de una malla No. 60 de acero inoxidable a un tanque en donde es agitado entre 35

rpm a 60 rpm para lograr su homogeneización. En una modalidad la agitación se realiza entre 40 rpm y 55 rpm. En una modalidad particular la agitación se realiza a 45 rpm.

Concentrar el contenido de látex

El proceso para obtener premezclas de caucho natural en forma particulada por vía húmeda del presente desarrollo comprende concentrar el contenido del látex estabilizado hasta 40 % p/p a 70 % p/p, o entre 40 % p/p a 60 % p/p, o entre 50 % p/p a 70 % p/p, o entre 60 % p/p a 70 % p/p, o entre 55 % p/p a 65 % p/p de contenido de caucho seco mediante centrifugación o cremado.

El cremado se lleva a cabo mediante la aplicación al látex de campo de un producto que absorbe en forma parcial el agua, llamado comúnmente agente de cremado. Los más comunes son los alginatos, especialmente el alginato de amonio o celulosa; la mezcla obtenida es agitada y almacenada en tanques durante un tiempo que puede variar entre 12 y 15 días; finalmente después de este tiempo el látex queda dividido en dos fases, la superior constituida por el látex concentrado, con una concentración entre el 50 % p/p a 70 % p/p de caucho, y la fase inferior que está formada por un suero que tiene entre 4 % p/p a 10 % p/p de caucho.

En una modalidad particular el proceso de cremado se realiza utilizando como agente de cremado una celulosa (hidroxietil éter). La celulosa es adicionada al látex de campo en una solución acuosa con una concentración que varía entre 0,6 % p/p y 2,8 % p/p o entre 1,5 % p/p y 3,5 % p/p. La cantidad de esta solución adicionada al látex de campo esta entre 10 % p/p y 15 % p/p o entre 12,5% p/p y 17,5% p/p. Una vez terminado el proceso de cremado y después de eliminar la fase acuosa se le adiciona celulosa con el fin de terminar la reacción, controlando de esta forma la estabilización del látex durante el tiempo. La celulosa es adicionada a través de una solución acuosa con una concentración entre 0,1% p/p y 0,5% p/p o entre 0,5% p/p y 1,5% p/p. La cantidad de esta solución adicionada al látex cremado esta entre 0,75% p/p y 1,5% p/p o entre 1,4% p/p y 2,5% p/p.

La centrifugación del látex también tiene como objetivo realizar la eliminación del agua, para lo cual, en vez de utilizar agentes de cremado se emplea un separador mecánico o una centrifuga. La velocidad de centrifugación para concentrar el látex puede ser de 4000 rpm a 10000 rpm o entre 6000 rpm a 8000 rpm. En una modalidad la velocidad es de 7000 rpm.

Con la eliminación de lodos y con el proceso de centrifugación o de cremado del presente desarrollo es posible eliminar una gran cantidad de componentes no caucho, que afectan negativamente las propiedades mecánicas y dinámicas de las premezclas de caucho natural obtenidas a través del proceso desarrollado, así como de los productos industriales de caucho producidos con dichas premezclas.

El látex estabilizado y concentrado se puede mezclar con caucho sintético. Los tipos de caucho sintéticos se seleccionan, sin limitarse a caucho estireno butadieno (SBR) o polibutadieno (BR). La cantidad de caucho sintético se adiciona entre 15 a 35 phr (partes por cien de caucho) de SBR y entre 12 y 32 phr de SBR. Además, las premezclas de caucho de la presente invención comprenden diferentes tipos de cauchos, incluyendo cauchos naturales, sintéticos y mezclas de los mismos.

Mezclar el látex concentrado con dispersiones de cargas reforzantes

En el contexto de la presente invención, las cargas se clasifican en tres tipos: las reforzantes, las semi-reforzantes y las inactivas. Para efectos del presente desarrollo las cargas reforzantes se utilizan para la elaboración de productos técnicos y corresponden a negros de humo y sílice incluyendo, pero sin limitarse a negros de humo convencionales, sílices obtenidas a partir por ejemplo de cascarilla de arroz y mezclas de los mismos.

La cantidad de cargas reforzantes con respecto a la cantidad de caucho contenida en el látex concentrado varía entre 25 phr y 70 phr, dependiendo de las especificaciones y requerimientos de la premezcla. En una modalidad particular, la proporción de las cargas reforzantes respecto a la cantidad de caucho contenida en el látex concentrado es de 15 phr

a 70 phr para el caso del negro de humo; de 10 phr a 50 phr para el caso de la sílice y de 25 phr a 65 phr para el caso de mezclas entre negro de humo y sílice.

Para la preparación de las dispersiones de las cargas reforzantes se puede utilizar cualquier equipo usado tradicionalmente para tal fin, por ejemplo, se puede utilizar un mezclador tipo molino de bolas, molino Attritor, un mezclador tipo “rotor-stator”, mezclador tipo “Cowles” o molinos de perlas (tanto horizontales como verticales).

Mezclar el látex concentrado con emulsiones de aceites de origen mineral o vegetal

Para efectos de la presente invención, el látex concentrado se mezcla adicionalmente con emulsiones acuosas de aceites seleccionados entre minerales, vegetales y mezclas de los mismos. En particular, los aceites minerales se seleccionan entre, sin limitarse a aromáticos, nafténicos y parafínicos y mezclas de los mismos, mientras que los aceites vegetales se seleccionan, pero sin limitarse a, aceite de soya, aceite de palma, aceite de ricino y mezclas de los mismos. En una modalidad particular, se emplean aceites aromáticos para las dispersiones con negro de humo, y para las dispersiones en donde solo se emplea la sílice se utilizan los aceites parafínicos y el aceite de soya “desgomado”.

Las emulsiones acuosas de aceites del presente desarrollo contienen entre 3 % p/p a 40 % p/p, o entre el 12 % p/p y el 37,5 % p/p, o entre 5 % p/p a 30 % p/p de aceite mineral, vegetal o mezclas de los mismos dependiendo de las especificaciones de la premezcla y del porcentaje de caucho seco concentrado.

La cantidad de aceites minerales o vegetales con respecto a la premezcla varía entre 5,0 phr (partes por cien de caucho seco) a 12,0 phr o entre 6,0 a 18,0 phr o entre 12,0 a 38 phr, dependiendo de las especificaciones y requerimientos de la premezcla.

De acuerdo con la presente invención, las emulsiones de aceites pueden comprender adicionalmente agentes dispersantes, tensioactivos y humectantes. La cantidad de éstos en una emulsión o en una dispersión varía de acuerdo con la naturaleza del componente a

emulsionar o a dispersar. Existen un amplio rango de familias que conforman este tipo de materiales, para efectos de la presente invención se utilizan sales de sodio provenientes de la condensación de ácidos sulfónicos de naftalina, monolaureatos de polietilenglicol, alcoholes etoxilados, dispersantes poliméricos, tensioactivos polialcoxilados o jabones de amonio.

En una modalidad de la invención, en las emulsiones de los aceites se pueden emplear mezclas de monolaureatos de polietilenglicol con alcoholes etoxilados o jabones de amonio. En el primer caso, la concentración puede variar entre 3 % p/p a 6,5 % p/p o entre 4,5 % p/p a 8,5 % p/p. En el segundo caso, la concentración de los jabones de amonio puede variar en entre 0,8 % p/p a 2,5 % p/p o entre 1 % p/p a 4,5 % p/p.

Para la preparación de las emulsiones se puede utilizar cualquier equipo usado tradicionalmente para tal fin, por ejemplo, se puede utilizar un mezclador tipo “Cowles” o tipo “rotor-estator” operando bajo las condiciones normalmente conocidas en la técnica. Para efectos del presente desarrollo fue utilizado un mezclador tipo rotor-estator operando a 3600 rpm.

La mezcla de látex concentrado con las dispersiones de cargas reforzantes y con las emulsiones de aceites se puede realizar mediante cualquier técnica conocida en la técnica. Por ejemplo, se puede utilizar tanques con agitación entre 45 rpm a 55 rpm.

Para efectos de la presente invención, la premezcla de caucho en fase líquida se puede mezclar adicionalmente con diversos aditivos ampliamente conocidos en la técnica seleccionados, pero sin limitarse a, agentes peptizantes, pigmentos, agentes de protección y mezclas de los mismos. La cantidad de cada aditivo depende de las especificaciones técnicas requeridas para cada premezcla en función del desempeño esperado del producto final a fabricar. Por ejemplo, la cantidad de agentes peptizantes adicionada puede variar entre 0,05 phr a 1,8 phr, la cantidad adicionada de pigmentos puede variar entre 10,0 phr a 25,0 phr, y la cantidad de agentes de protección puede variar entre 0,75 phr a 8,0 phr.

Pulverizar la pre-mezcla

El proceso del presente desarrollo comprende una etapa de pulverizar la premezcla de caucho en fase líquida, para obtener las premezclas de caucho en forma particulada. La premezcla de caucho en fase líquida se pulveriza mediante un sistema de mezclado, micronizado y secado tipo turbo-rotor hasta obtener la premezcla de caucho en forma particulada de acuerdo con el esquema general de la Figura 2. Esta etapa del proceso comprende los siguientes componentes:

- ① Sistema de dosificación de la premezcla, compuesto por un “tanque pulmón” con agitación, en donde se almacena la mezcla previamente definida de acuerdo con las especificaciones requeridas en función de la aplicación y el desempeño deseado, y una bomba de doble diafragma utilizada para alimentar en forma controlada la premezcla en forma líquida a la unidad de mezclado, micronizado y secado;
- ② intercambiador de calor, para el calentamiento del aire de proceso;
- ③ molino micronizador por turbulencia con controladores de dosificación de alimentación de carga y de temperatura;
- ④ ciclón de alto rendimiento con pre-separador;
- ⑤ ventilador de alto rendimiento de presión elevada;
- ⑥ filtro de mangas con limpieza neumática a baja presión;
- ⑦ tornillo de transporte del producto obtenido;
- ⑧ criba rotacional para la separación de granulometrías predefinidas;
- ⑨ tornillo de transporte para el empaque final del producto.

Para efectos del presente desarrollo, las variables que se controlan durante la etapa de micronizado, mezclado y secado son el flujo de entrada de aire, generador de calor, contenido de sólidos de la premezcla en fase líquida, flujo de la premezcla en fase líquida, densidad de la premezcla en fase líquida, velocidad y temperaturas de entrada y salida del

aire. Las condiciones óptimas de cada una de estas variables se deben ajustar de acuerdo con las características de la premezcla en fase líquida y con las características deseadas de la premezcla en forma particulada. Por ejemplo, el proceso de micronizado, mezclado y secado se puede llevar a cabo en las siguientes condiciones:

- densidad de la premezcla líquida en la alimentación entre 0,89 g/mL y 1,25 g/mL;
- flujo de alimentación de la premezcla líquida entre 20 kg/h a 100 kg/h;
- contenido de sólidos de la premezcla entre 40 % y 70 %;
- temperatura del aire de entrada entre 80 °C 190 °C;
- temperatura del aire de salida entre 60 °C y 130 °C;
- velocidad del aire entre 5 m/s y 14 m/s;
- cantidad del material particulado de salida entre 40 kg/h y 350 kg/h.

Aplicaciones

Las propiedades de las premezclas obtenidas a través del proceso del presente desarrollo dependen de los componentes y de la proporción de los mismos. Las premezclas de caucho natural en forma particulada son útiles en la fabricación de piezas para una amplia gama de aplicaciones, por ejemplo, pero sin limitarse en la fabricación y reencauche de llantas, neumáticos, piezas de ingeniería (por ejemplo, soportes de motor, autopartes y sellos), suelas de calzado y productos para el sector farmacéutico, entre otras.

Las aplicaciones de las premezclas obtenidas por medio de este proceso se pueden clasificar de la siguiente forma:

- de alto volumen: Incluyendo productos de alto consumo, pero con muy altas especificaciones. Por ejemplo, la fabricación de llantas y bandas de reencauche. Es importante señalar que casi el 70 % de la producción de caucho natural en el mundo es destinada a la elaboración de este tipo de productos.
- de medio volumen: En este grupo se incluyen la industria del calzado, incluyendo sus subsectores, como el calzado deportivo, el calzado de trabajo y el sector del

calzado casual. En este aspecto es importante resaltar la posibilidad de fabricar premezclas con el concepto de “productos verdes”, es decir, premezclas elaboradas a partir de caucho natural, sílice proveniente de la cascarilla del arroz y de aceites vegetales. Adicionalmente se incluye en este grupo la fabricación de bandas transportadoras.

- nichos especiales: Este grupo incluye artículos que requieren alto desempeño durante su uso. Por ejemplo, autopartes, en especial soportes de motor; productos de ingeniería, productos farmacéuticos y productos para el sector minero.

La presente invención será presentada en detalle a través de los siguientes ejemplos, los cuales son suministrados solamente con propósitos ilustrativos y no con el objetivo de limitar su alcance.

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Estabilización del látex de campo.

Se recolectaron 3545 kg de látex de campo y se mezclaron con una solución estabilizante con la composición que se muestra en la Tabla 1, en una proporción de 8 L de estabilizante por cada 100 kg de látex de campo.

Tabla 1: Composición de la solución estabilizante o preservante

Componente	% Peso
Amoniac (solución amoniacal al 25 %)	5,5
Hidróxido de potasio o de sodio	4,5
1,3,5-tri(hidroxietil) hexahidrotiazina	2,6
Laureato de amonio o de potasio	2,9
Octil-fenol-etoxilato	0,4
Oxido de zinc (dispersión al 50 %)	2,9
Agua	csp
TOTAL	100

csp: Cantidad Suficiente para completar el 100% en peso

La forma y el momento en que debe ser aplicado el preservante al látex de campo es muy importante. En primer lugar, aplicar entre 1 y 2 centímetros cúbicos de preservante por cada taza, de esta forma el látex cuando cae a la taza y entra en contacto con el preservante el crecimiento bacteriano es inhibido por la acción del preservante. Posteriormente, de acuerdo con la cantidad de látex de campo recolectada se adiciona el preservante según el porcentaje definido previamente.

Ejemplo 2. Eliminación de componentes no caucho

Se determinó la cantidad de DAHP necesaria para reducir la cantidad de iones metálicos, en particular Mg, mediante la siguiente formula:

$$W_p = ((m - 100) \times W_L \times 132) / (10C \times 24) \quad \text{Ecuación 1}$$

en donde:

W_p = Peso de la solución de DAHP, en gramos;

m = Contenido de magnesio en el látex de campo, en ppm;

W_L = Peso del látex, en kg;

C = Concentración de la solución de DAHP como un porcentaje.

La fórmula utilizada, está ajustada a los resultados en cuanto al magnesio determinado en el látex concentrado se refiere. No obstante, a partir de mediciones termogravimétricas realizadas durante el desarrollo del proceso, se pudo establecer que los mejores comportamientos del caucho se logran cuando el contenido de Mg está por debajo de 25 ppm en el látex concentrado de modo que en ocasiones es necesario adicionar una cantidad adicional de DAHP para mantener el contenido de magnesio por debajo de 25 ppm. En consecuencia, para la eliminación de los componentes no caucho de los siguientes ejemplos, se adicionó al látex una solución de DAHP al 20 % incrementada en un 3 % en

relación con el valor calculado mediante la Ecuación 1 bajo agitación constante para garantizar un mezclado apropiado. Posteriormente, la mezcla anterior se dejó en reposo durante un periodo entre 12 h a 24 h antes de llevar cabo la etapa de concentración del contenido de caucho seco en la que se obtuvo un contenido de caucho seco de 60,5 %. Este proceso fue realizado con el empleo de una centrifuga Westfalia operando a 7000 rpm.

Ejemplo 3. Obtención de pre-mezclas de caucho natural particulado

Las mezclas fueron realizadas en tres grupos de acuerdo con sus componentes:

- Grupo 1: Comprendido por látex natural, dispersiones con negros de humo, emulsiones de aceites. Las dispersiones de negro de humo involucradas pueden ser mezclas de varios tipos de negros de humo en función de la aplicación final de la premezcla. Por ejemplo, puede ser mezclas de negro de humo 234 con un negro de humo 330.
- Grupo 2: Comprendido por látex natural, dispersiones con negros de humo, dispersiones con sílices y emulsiones con aceites. En este grupo también existe la posibilidad de mezclar varias referencias de negros de humo con varias referencias de sílices.
- Grupo 3: Comprendido por el látex natural, dispersiones de sílice y emulsiones de aceites. Como en los casos anteriores las dispersiones de sílices pueden estar compuestas por varias referencias de sílices y las emulsiones de aceites pueden ser emulsiones con diferentes tipos de aceites.

Las mezclas definidas en los grupos anteriores fueron elaboradas siguiendo el método del presente desarrollo (vía húmeda) y un método convencional utilizando un mezclador tipo Banbury, con dos proporciones de ingredientes diferentes (A y B) de acuerdo con las formulaciones de las Tablas 2 a 4.

Tabla 2. Mezclas de Caucho natural, negro de humo y Aceite

Formulaciones - Grupo 1				
Componentes	A		B	
	phr	% p/p	phr	% p/p
Caucho natural	100	64,9	100	71,4
Negro de humo 234	42	27,3	30	21,4
Aceite nafténico	12	7,8	10	7,2

phr: Partes por cien de caucho seco

Tabla 3. Mezclas de caucho natural, negro de humo, sílice y aceite.

Formulaciones - Grupo 2			
Componentes	A		
	phr	% p/p	
Caucho natural	100	60,6	
Negro de humo 330	40	24,2	
Sílice 175	15	9,1	
Aceite nafténico	10	6,1	

phr: Partes por cien de caucho seco

Tabla 4. Mezclas de caucho natural, sílice y aceite

Formulaciones - Grupo 3				
Componentes	A		B	
	phr	% p/p	phr	% p/p
Caucho natural	100	65,8	100	80
Sílice 175	40	26,3	20	16
Aceite parafínico	12	7,9	5	4

phr: Partes por cien de caucho seco

Las condiciones de proceso que fueron utilizadas para cada grupo se definen en la Tabla 5. No obstante de acuerdo con el tamaño del sistema de micronizado, mezclado y secado los parámetros correspondientes a los flujos de alimentación pueden cambiar.

Tabla 5: Parámetros utilizados durante el proceso de micronizado, mezclado y secado

Componentes	Densidad de premezcla líquida (g/mL)	Flujo de alimentación (kg/h)	Contenido de sólidos (%)	Temperatura del aire entrada (°C)	Temperatura del aire salida (°C)
Grupo 1	1,08	40	55	148	86
Grupo 2	1,05	37	53	146	85
Grupo 3	1,04	35	50	140	82

Ejemplo 4. Propiedades físicas y mecánicas de las pre-mezclas obtenidas

Los resultados correspondientes a las propiedades físicas y mecánicas de las premezclas de las formulaciones de los grupos 1 a 3 obtenidas de acuerdo con el Ejemplo 3 se muestran en las Tablas 6, 7 y 8, respectivamente.

Tabla 6: Resultados de mezclas correspondientes al Grupo 1:

Propiedades	Grupo 1			
	A		B	
	Vía húmeda	Banbury	Vía húmeda	Banbury
Tensión (N/mm ²)	32,4	26,1	29,0	26,5
Elongación (%)	541,8	387,6	668,9	534,6
Desgarre (N/mm)	73,5	53,0	67,7	56,8
Abrasión (mm ³)	104,7	130,2	137,6	148,5
Dureza (Shore A)	61,9	66,5	55,0	57,8

Tabla 7: Resultados de mezclas correspondientes al Grupo 2.

Propiedades	Grupo 2	
	A	
	Vía húmeda	Banbury
Tensión (N/mm ²)	36,3	29,8
Elongación (%)	501,0	381,2
Desgarre (N/mm)	75,6	60,4
Abrasión (mm ³)	119,6	125,1
Dureza (Shore A)	64,1	65,7

Tabla 8: Resultados de mezclas correspondientes al Grupo 3.

Propiedades	Grupo 3			
	A		B	
	Vía húmeda	Banbury	Vía húmeda	Banbury
Tensión (N/mm ²)	27,1	24,3	19,9	18,0
Elongación (%)	677,0	598,5	721,4	615,8
Desgarre (N/mm)	80,2	49,6	35,9	30,8
Abrasión (mm ³)	212,0	259,4	226,7	251,7
Dureza (Shore A)	62,5	63,8	53,7	55,3

Como se puede observar en las tablas anteriores, en todos los casos las pre-mezclas obtenidas a través del método del presente desarrollo (vía húmeda) presentaron mejores propiedades mecánicas en comparación con el método tradicional tipo Banbury. En particular, se obtiene un incremento significativo en las propiedades de tensión, elongación y desgarre incluso más evidente en las premezclas preparadas con un mayor porcentaje de negro de humo y/o de sílice (nivel de concentración A) lo que demuestra los efectos sorprendes y la enorme versatilidad del proceso para obtener pre-mezclas de caucho natural en forma particulada por vía húmeda desarrollado. De hecho, las bondades del proceso también se observan en la Figura 3 en la que se aprecia un incremento significativo del índice de dispersión de los componentes de la pre-mezcla, en especial de las cargas reforzantes (negro de humo) obtenidas por el proceso desarrollado. En este caso, los puntos

brillantes en la micrografía corresponden a aglomerados de las cargas reforzantes, que como se observa en la Figura 3, aparecen en mayor cantidad y de mayor tamaño en las premezclas obtenidas a través del método tradicional utilizando un mezclador tipo Banbury.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la elaboración de premezclas de caucho natural que comprende las etapas de:

- (a) estabilizar el látex de campo;
- (b) concentrar el contenido de látex hasta el 40 % a 70 % en peso (p/p) de contenido de caucho seco;
- (c) mezclar el látex concentrado con dispersiones de cargas reforzantes y con emulsiones de aceites de origen mineral o vegetal para obtener una premezcla de caucho en fase líquida;
- (d) pulverizar la premezcla de caucho en fase líquida usando un sistema de mezclado, micronizado y secado tipo turbo-rotor hasta obtener la premezcla de caucho en forma particulada;

en donde el látex natural concentrado de la etapa b) opcionalmente se mezcla con caucho sintético y

en donde a la premezcla de caucho en fase líquida de la etapa c) se le adicionan opcionalmente aditivos.

2. El proceso de la Reivindicación 1 en donde en la etapa a) el látex de campo se estabiliza adicionando un agente estabilizante que comprende amoníaco, óxido de zinc (ZnO), tetrametiltriuran disulfuro (TMTD), bisulfito de sodio, fenoles estirenados, alcohol butílico, formaldehído, hidróxido de sodio o de potasio, 1,3,5-tri-(hidroxietil)-hexahidrotiazina, laureato de potasio o de amonio, octil-fenol-etoxilato y mezclas de los mismos.

3. El proceso de la Reivindicación 1 en donde en la etapa a) el látex de campo se estabiliza adicionando entre 6 % p/p a 12 % p/p de un estabilizante que comprende entre 0,1 % p/p a 0,4 % p/p de amoníaco.

4. El proceso de la Reivindicación 1 que además comprende eliminar entre el 15 % al 35 % p/p de los componentes “no caucho” después de estabilizar el látex de campo.
5. El proceso de la Reivindicación 4 en donde la eliminación de los componentes no caucho se realiza adicionando entre 0,005 % p/p a 0,030 % p/p de una solución que comprende entre 15 % p/p y el 25 % p/p de fosfato ácido de amonio.
6. El proceso de la Reivindicación 1 en donde en la etapa b) el látex se concentra mediante centrifugación o cremado.
7. El proceso de la Reivindicación 1 en donde las cargas reforzantes de la etapa c) se seleccionan entre negro de humo, sílice y mezclas de los mismos.
8. El proceso de la Reivindicación 1 en donde los aceites minerales se seleccionan entre aromáticos, nafténicos y parafínicos y mezclas de los mismos, los aceites vegetales se seleccionan entre aceite de soya, aceite de palma y aceite de ricino y mezclas de los mismos y en donde la cantidad de aceites minerales o vegetales con respecto a la premezcla varía entre 5 a 38 partes por cien de caucho seco.
9. El proceso de la Reivindicación 1 en donde los aditivos se seleccionan entre agentes peptizantes, mejoradores de fluidez, pigmentos, agentes de protección, retardantes de llamas y mezclas de los mismos.
10. El proceso de la Reivindicación 1 en donde la etapa d) se lleva a cabo en las siguientes condiciones:
 - densidad de la premezcla líquida en la alimentación entre 0,89 g/mL y 1,25 g/mL;
 - flujo de alimentación de la premezcla líquida entre 20 kg/h a 100 kg/h;
 - el contenido de sólidos de la premezcla entre 40 % y 70 %;
 - temperatura del aire de entrada entre 80 °C y 190 °C;

- temperatura del aire de salida entre 60 °C y 130 °C;
- velocidad del aire entre 5 m/s y 14 m/s;
- cantidad del material particulado de salida entre 40 kg/h y 350 kg/h

11. Una premezcla de caucho natural obtenida según el proceso de la Reivindicación 1.

RESUMEN

El presente desarrollo se refiere a un proceso para la elaboración de premezclas de caucho natural que comprende estabilizar y concentrar el látex de campo para posteriormente mezclarlo con dispersiones de cargas reforzantes y con emulsiones de aceites de origen mineral o vegetal hasta y opcionalmente otros aditivos, hasta obtener una premezcla de caucho en fase líquida, la que es finalmente pulverizada en un sistema de mezclado, micronizado y secado tipo turbo-rotor para obtener premezclas de caucho en forma particulada. El proceso desarrollado permite obtener premezclas de caucho natural con mejor integración entre el caucho y las cargas reforzantes proporcionando materiales con propiedades mecánicas mejoradas y desempeños superiores en comparación con las premezclas obtenidas mediante procesos convencionales.
