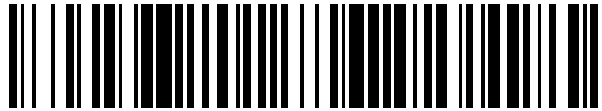


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 355**

51 Int. Cl.:

C08K 3/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2011 E 11802859 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.12.2014 EP 2593503**

54 Título: **Carga reforzante de caucho**

30 Prioridad:

11.10.2011 ES 201131634

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

02.03.2015

73 Titular/es:

**INDUSTRIAS QUÍMICAS DEL EBRO, S.A. (100.0%)
Polígono Malpica, C/ D, 97
50057 Zaragoza, ES**

72 Inventor/es:

**JULVE SEBASTIÁN, DANIEL JAVIER;
MARTÍNEZ FALCÓN, MARÍA;
RAMOS ESCRIBANO, JOSÉ;
PÉREZ CACHO, JORGE;
MENÉNDEZ SASTRE, MIGUEL;
CORONAS CERESUELA, JOAQUÍN y
BERNAL PAREDES, M^a PILAR**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 530 355 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

Carga reforzante de caucho

SECTOR TÉCNICO

5 La presente invención describe una carga reforzante de caucho con aplicación en la industria del caucho, y en particular para bandas de rodadura de neumáticos en el sector de la automoción.

ESTADO DE LA TÉCNICA

10 Es bien conocido para los expertos en el campo de la producción de caucho que la adición de cargas inorgánicas o compuestos reforzantes, como el negro de humo o la sílice precipitada, consigue aumentar la resistencia mecánica del caucho. En particular, para el caucho que se utiliza en la banda de rodadura de neumáticos, la adición de sílice precipitada como compuesto reforzante consigue reducir las pérdidas de energía durante la rodadura y, por lo tanto, generar un menor consumo de combustible en los vehículos.

15 En este contexto, los sistemas basados en "sílices de alta dispersión/organosilanos" han logrado ser considerados, especialmente en Europa, el sistema de carga preferido para la banda de rodadura de neumáticos de turismos. Un resumen sobre estos sistemas, denominados "neumáticos verdes", lo presentó J.T. Byers en un artículo de recopilación en la revista Rubber Chem. Technol. Vol. 75 (3), 527-547 (2002).

20 Las mezclas de caucho para los "neumáticos verdes" ofrecen, frente a otras formulaciones anteriores basadas en sistemas tradicionales de carga con negro de carbono, un mejor compromiso entre agarre, resistencia a la rodadura y desgaste: el llamado "triángulo mágico" de propiedades del neumático. Cinco son los puntos básicos para la mejora de las propiedades: a) utilizar sílice precipitada como base del sistema de carga, b) que la sílice utilizada sea del tipo "altamente dispersable", c) un agente de acoplamiento del tipo organosilano, d) una mezcla de polímeros basada en SBR en solución y BR, y e) un sistema de vulcanización ajustado al resto de componentes.

25 Así, la patente EP 0901986 B1 de Degussa se refiere a una sílice precipitada y a su proceso de obtención. Se describe la preparación de dicha sílice precipitada para obtener un producto de superficie específica entre 120 y 300 m²/g, entre otras características. Esta superficie específica puede comprender mucha variedad de tamaño de poro; sin embargo, no se detalla su factor de compresión o compresibilidad. Los tipos de sílice comprendidos en el alcance de esta patente están definidos por las características que se reportan, que son distintas de la sílice de la invención. La posible similitud entre las dos sílices vendrá determinada por la semejanza en su método de preparación. La publicación comprende la posible adición al caucho de otros componentes como organosilanos o negro de humo, pero no se aportan ejemplos que muestren la combinación preferente con estos agentes reforzantes ni con ningún otro aditivo ni se demuestra interacción sinérgica entre ellos. No se cita ningún silicato alcalino cristalino que pueda interactuar con dicha sílice y por tanto la patente no anticipa el objeto de la presente invención y no afecta a su patentabilidad.

30

35 La patente EP 0520862 B1 de Rhodia describe una composición de sílice para el refuerzo de elastómeros. La sílice que describe está definida por unas características que comprenden un área BET entre 140 y 200 m²/g, un área CTAB entre 140 y 200 m²/g, un valor DOP entre 180 y 350 ml/100 g y un factor V2/V1>50%. La sílice de la presente invención presenta una estructura de poro definida por un máximo entre 25 nm y 35 nm, pero además presenta las características diferenciadas de un factor de compresión de 1,3 10⁻² a 2,3 10⁻² MPa⁻¹ que suponen una realización particular de esta referencia. Además, el objeto de protección de la invención es más amplio que la sílice considerada de forma aislada. La invención excede las enseñanzas de la publicación de referencia por referir a la combinación sinérgica de sílice y un silicato alcalino cristalino como carga reforzante de caucho. No hay ningún elemento en esta publicación que anticipe o sugiera la combinación de la invención, ni se reporta ningún efecto sinérgico con otros componentes siquiera estándar de los refuerzos de caucho.

40

45 La patente EP 0670813 B1 de Rhodia describe una composición de sílice para el refuerzo de elastómeros. La sílice que describe está definida por unas características que comprenden un área CTAB entre 140 y 240 m²/g, con unos factores V2/V1< 50%, FD>5,5 ml y d₅₀<5 µm, tras ultrasonidos. Los ejemplos refieren al método de obtención de la sílice y su comparación con otras sílices comerciales, preparación de gránulos, aplicación al caucho y propiedades de la mezcla de caucho resultante. La sílice de la presente invención presenta una estructura de poro definida por un máximo entre 25 nm y 35 nm, pero se diferencia en un factor de compresión de 1,3 10⁻² a 2,23 10⁻² MPa⁻¹ que la excluye del alcance de la patente de referencia. Además la invención excede las enseñanzas de la publicación ya que ésta última no describe la combinación sinérgica de la sílice con un silicato alcalino cristalino como carga reforzante de caucho.

50

De forma similar, la patente FR 0501227 B1 de Michelin describe una composición de caucho que comprende sílice como refuerzo aunque puede comprender también otros compuestos estándares en la técnica, como negro de carbono o algún otro en cantidad minoritaria. La patente usa la sílice obtenida según la patente europea EP-A-157 703, pero declara que con cualquier sílice disponible en la técnica se mantienen las características del caucho que se obtiene. El objeto de protección es un procedimiento de fabricación de caucho que resulta determinante en las propiedades del producto final, que comprende la incorporación de una sílice estándar. El único objeto en común de esta patente con la presente invención es que ambas utilizan sílice. Sin embargo, en la patente de referencia dicha sílice no forma parte del objeto de la invención y está definida de la forma más general posible. Esto no debe afectar a la patentabilidad de la combinación sinérgica de la invención, que implica sílice pero de unas características particulares.

También existen en la técnica numerosas invenciones que incorporan arcillas laminares en sistemas de polímeros y cauchos, pero ninguna de ellas describe la combinación sinérgica de una sílice determinada con los silicatos alcalinos cristalinos propuestos en la invención.

En este sentido, la patente ES 2301587 T3 de Continental describe una mezcla de caucho vulcanizable que comprende caucho diénico y un silicato estratificado hinchado además de otros aditivos. El silicato estratificado debe estar modificado con iones alquil-amonio de fórmula NR_4^+ con un grupo hidroxilo en el extremo de la cadena, lo que determina completamente su estructura y actividad y lo diferencia de la invención actual. Además, aunque la patente utiliza la sílice comercial VN3 de Degussa, la generalidad de su redacción no anticipa la particularidad de la sílice de la presente invención y no debe afectar por tanto a su novedad, en términos de patentabilidad. Además, la patente de referencia no sugiere ningún efecto sinérgico de la sílice con el silicato estratificado. El experto en la técnica no encontraría sugerida la utilización de la sílice utilizada en la invención ni de cualquier otra para conseguir el efecto sinérgico descrito. Por ello, la posible combinación de componentes de la patente de referencia no debe afectar a la actividad inventiva de la combinación de la invención.

La solicitud EP 1518895 A1 de Goodyear divulga una composición elastomérica para neumático que incluye un silicato laminar hinchado adicionado previamente en el caucho, pero que es sin embargo químicamente diferente del silicato de la presente invención. Además no describe ni sugiere ningún efecto sinérgico entre los componentes ni evalúa el efecto de variar el tipo de carga reforzante.

La solicitud EP 1685980 A1, también de Goodyear, describe la composición de la capa interior a una banda de rodadura de neumático, compuesta de textil y caucho, que incluye una arcilla hinchada. La publicación, sin embargo, no especifica las ventajas que aporta este compuesto que, de cualquier forma, no se asemeja a los compuestos de la presente invención.

La solicitud EP 1029823 A2 de Toyota describe un caucho reforzado con arcillas expandidas por intercalación con iones onio orgánicos y moléculas huésped polares, en la que dichos iones onio están ligados con dichas moléculas huésped y con el material de caucho. La molécula huésped polar sería la responsable del interespaciado de la arcilla expandida. Sin embargo, no describe la adición de sílice al caucho y no reporta por tanto ninguna capacidad sinérgica por la combinación de estos compuestos, diferenciándose así de la presente invención.

La solicitud internacional WO 2005/042278 de Pirelli describe una mezcla de caucho formada por al menos cuatro componentes: un elastómero de carácter diénico, un silicato laminar tipo arcilla, mica o talco, tratado con una sal de amonio cuaternario NR_4^+ de cadenas alquílicas de entre 1 y 20 átomos de carbono, un compuesto donador de metileno y finalmente un compuesto aceptor de metileno. La solicitud propone que la reacción de polimerización "in-situ" entre el donador y el aceptor de metileno permite mejorar las propiedades de las mezclas de caucho basadas en silicatos laminares, propiedades que sin la presencia de donador y aceptor de metileno presentarían diversos inconvenientes que dificultan su aplicabilidad en las piezas del neumático que exigen altas cantidades de carga inorgánica. Para conseguir las propiedades de interés sugieren un efecto sinérgico entre silicato laminar y la reacción generada entre donador y aceptor de metileno. Se incluye la posible presencia de otras cargas: negro de carbono, silanos, sílice, etc. Aunque aparece la combinación sílice y silicato laminar, en la publicación de Pirelli es necesaria la presencia de donador y aceptor de metileno, lo que la diferencia de la presente invención. Además en ningún momento se cita el efecto sinérgico entre sílice y silicato laminar, ni el uso de los silicatos laminares cristalinos sintéticos utilizados en la presente invención ni se nombra el uso de una sal de amonio cuaternario con ion bromuro como agente de hinchamiento.

La solicitud EP 1321489 A1 de Goodyear reivindica un nano-compuesto formado por un elastómero polimérico y arcillas laminares, conseguido por polimerización de los precursores del polímero en el interior de las láminas de la arcilla. Este compuesto se puede utilizar en mezclas de banda de rodadura de neumático. Aunque una de las materias primas es similar, los procesos, materiales y mejoras aportadas son diferentes a los de la presente invención.

5 La publicación US 2007/238822 A1 de Exxonmobil divulga un compuesto que comprende una arcilla hinchada o no, dos tipos de elastómeros y que puede incluir carbonato de calcio, negro de carbono, plastificantes y sílice. Esta solicitud estudia las características del producto resultante de la combinación de silicatos tratados con diversos agentes exfoliantes con dos elastómeros de distinto peso molecular. El producto no se emplearía en la banda de rodadura sino en otras partes del neumático, como la capa interior o cámara cuyos requerimientos son totalmente diferentes buscándose la impermeabilidad al aire. No especifica ningún tipo de sílice preferible y no reporta efecto sinérgico entre dicha sílice y el silicato deslaminado, y por tanto no debe afectar a la patentabilidad de la combinación sinérgica de la invención.

10 La solicitud US 2002/095008 A1 de Continental, que se considera la publicación más cercana a la presente invención, divulga una composición para bandas de rodadura de neumáticos que comprende un caucho diénico y un relleno de silicatos deslaminados modificados con sales de alquilamonio cuaternario. Dentro de las cargas adicionales que se pueden añadir, además del silicato laminar y el negro de carbono que se citan expresamente en las reivindicaciones, se cita la incorporación de sílice. Sin embargo, en ningún momento se menciona ni se sugiere un efecto sinérgico entre la sílice y el silicato laminar. Tampoco se anticipa la mejora lograda en las propiedades de la mezcla de caucho descrita en esta patente cuando se utilizan la sílice particular y los silicatos aquí descritos, en particular la reducción de consumo de combustible.

20 En definitiva, el problema que plantea la técnica es conseguir una carga de refuerzo de caucho que mejore los parámetros de disipación de energía en rodadura respecto a las actuales, pero capaz también de mantener la pérdida por abrasión y los módulos elásticos en unos valores aceptables para la aplicación final. La solución que aporta la presente invención es la combinación sinérgica de una sílice particular de baja deformabilidad y alto refuerzo con un silicato laminar cristalino hinchado con una sal de amonio cuaternario, que proporciona tales características.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

25 La presente invención describe una formulación para caucho cuya principal novedad radica en la composición de la carga reforzante.

Así, la invención es una carga reforzante de caucho, que comprende la combinación sinérgica de sílice precipitada con una estructura de poro definida por un máximo entre 25 nm y 35 nm, un volumen de poro total entre 1,3 cm³/g y 1,6 cm³/g, y un factor de compresión entre 1,3 10⁻² y 2,3 10⁻² MPa⁻¹, y al menos un silicato alcalino cristalino que responde a la fórmula general

30
$$M_2O \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$$

donde

- M es H, Na o K,

- "x" es un número entero entre 2 y 40, e

- "y" es un número entero entre 1 y 20,

35 estando dicho silicato alcalino cristalino hinchado y/o deslaminado en presencia de un compuesto orgánico catiónico en forma de sal de amonio del tipo +NR₄ según la fórmula [C_nH_{2n+1}N(CH₃)₃]⁺ para n igual a 12, 14, 16 ó 18. Dicha sal de amonio es preferiblemente cloruro de amonio o bromuro de amonio.

40 En el ámbito de la presente invención, se entiende por el término "combinación sinérgica" o sinergia, al efecto aumentado de las propiedades observadas en los cauchos obtenidos según la invención respecto del efecto que se obtendría con la suma de cada uno de los componentes por separado respecto a procesabilidad, refuerzo, pérdida de energía por histéresis o factor de pérdida, agarre, abrasión y módulos dinámicos a baja deformación. El silicato laminar, tanto sin hinchar como hinchado, es una carga de bajo efecto reforzante, mientras que el efecto de la sílice es bien conocido dentro de la técnica. Su combinación, sin embargo, presenta efectos muy diferentes, incluso con la adición de muy pequeñas cantidades de silicato laminar.

45 En una realización preferible de la invención dicho silicato alcalino cristalino está presente en una concentración de entre 0,1 y 30 phr (partes por cada cien partes de caucho en peso), más preferiblemente 0,1 y 15 phr, y más preferiblemente aún entre 0,1 y 6 phr.

El silicato laminar responde a la fórmula general de los silicatos alcalinos cristalinos denominados "silicatos laminares sintéticos hidratados". Su hinchamiento se produce por el intercambio iónico total o parcial de los cationes presentes con una sal de amonio cuaternario.

5 Los silicatos laminares más utilizados en la técnica como cargas en polímeros son arcillas naturales formadas por capas de aluminio-silicatos y magnesio-silicatos con espaciados basales entre 0,7 y 1,2 nm y con cargas negativas en su superficie, como por ejemplo la montmorillonita, saponita, hectorita, etc. En la presente invención la familia de silicatos alcalinos cristalinos son preferiblemente materiales sintéticos, que permiten un mejor control de la estructura y propiedades del material, lo que retribuye en una mayor reproducibilidad en las propiedades. En ellos la parte $x\text{SiO}_2$ está formada por tetraedros (SiO_4) unidos entre sí por tres o cuatro de sus vértices, de manera que dan lugar a una estructura laminar bidimensional de átomos firmemente ligados, mientras que $y\text{H}_2\text{O}$ se refiere a los grupos hidroxilos estructurales y a las moléculas de agua situadas entre láminas. En esta región de interacción débil entre láminas, la región interlaminar, se situarían también los cationes metálicos intercambiables solvatados M_2O , con $\text{M}=\text{Na}$, K ó H .

15 Dependiendo del valor $x=\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ aparecen diferentes estructuras y diferentes espaciados, que en la serie sódica de silicatos laminares cristalinos sintéticos serían:

Kanemita, con $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$ y espaciado basal 0,9 nm

Makatita, con $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=4$ y espaciado basal 1,02 nm

Octosilicato o Ilerita, con $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=8$ y espaciado basal 1,1 nm

Magadiita, con $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=14$ y espaciado basal 1,56 nm

20 Kenyaita, con $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=22$ y espaciado basal 1,98 nm.

De forma que una realización preferible de la invención es que dicho silicato laminar cristalino sea kanemita, makatita, ilerita, magadiita y/o kenyaita.

Siguiendo un modelo sencillo, esta serie correspondería, respectivamente, a estructuras bidimensionales con una, dos, tres, cuatro y cinco capas de tetraedros (SiO_4) en cada lámina.

25 Los espaciados interlaminares pueden modificarse de varias formas incluyendo el intercambio iónico de los cationes metálicos por compuestos orgánicos catiónicos, adsorción de moléculas polares por interacción ion-dipolo y/o puentes de hidrógeno, reacción ácido-base o por la reacción de los grupos Si-OH con moléculas reactivas que generen enlaces covalentes.

30 En el alcance de la presente invención, se entiende por silicato "hinchado", aquel silicato cristalino laminar que alberga moléculas en su espacio interlaminar diferentes del ión alcalino utilizado en su síntesis, lo que normalmente supone una modificación de las fuerzas de interacción y de la distancia entre sus láminas.

La sustitución e hinchado favorecerá la posterior deslaminación del silicato durante el proceso de mezcla con la sílice precipitada y los cauchos, y se considera que son estas especies deslaminadas las responsables de la mejora y optimización de las propiedades de la mezcla de caucho.

35 Otra realización de la invención comprende sílice precipitada adicional, por ejemplo del tipo EBROSIL PD y EBROSIL S-125 PD (IQESIL). Pero una realización más preferible es que dicha sílice adicional sea sílice de alta dispersión.

40 La carga de la invención puede comprender además otros componentes adicionales, por ejemplo negro de carbono, aluminosilicato de sodio amorfo, silicealúmina amorfa, óxidos de aluminio, oxohidróxidos de aluminio, óxidos de magnesio o silicatos laminares naturales, preferiblemente montmorillonita, esmectita y/o caolinita.

45 De forma general, la sílice utilizada en la presente invención presenta una Superficie BET según la norma ISO 787-9, entre $150 \text{ m}^2/\text{g}$ y $180 \text{ m}^2/\text{g}$, un cociente Superficie BET/superficie CTAB, por debajo de 1,1 (J. Janzen y G. Kraus en Rubber Chem. Technol., 1971, Vol. 44 (5), 1287-1296, "Specific Surface Area Measurements on Carbon Black"), una densidad aparente compactada según norma UNE53137, por encima de 270 g/L y un tamaño de partícula elemental medido por TEM entre 15 nm y 22 nm. Pero el efecto conseguido de menor consumo de combustible en los vehículos por la reducción de las pérdidas de energía durante la rodadura, se ve singularmente reforzado cuando la sílice utilizada presenta las características de la invención, valores obtenidos del análisis de las curvas de

porosimetría de mercurio según los métodos descritos en D. Julve y col, en Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 357 (4), 1319-1327 (2011) tras la corrección por la compresibilidad de la estructura de la sílice.

5 La carga de refuerzo de caucho de la invención es más favorable a los parámetros de disipación de energía en rodadura que las actuales fórmulas basadas en sistemas sílice/silano, lo que garantiza un menor consumo de combustible, manteniendo el balance en la pérdida por abrasión y en módulos elásticos que permite su uso en bandas de rodadura para cubiertas de neumáticos de turismo. Como se verá en los ejemplos, frente a la mezcla de sólo sílice, hay un descenso en el módulo elástico a baja deformación inferior al 20%, e incluso inferior al 10%, y se conserva prácticamente intacta la pérdida por abrasión, mientras que hay una reducción notable del factor de pérdida (tangente δ). Las propiedades de la sílice de baja deformabilidad y alto refuerzo y el silicato laminado
10 cristalino hinchado con una sal de amonio cuaternario de la presente invención permite garantizar que durante el proceso de mezcla, junto a la deslaminación del silicato se produce la buena dispersión de la sílice, generándose múltiples puntos de ruptura en la red tridimensional de ésta y logrando la estructura microscópica que permite la mejora sinérgica de las propiedades de resistencia a la rodadura en las formulaciones de caucho para banda de rodadura que se utilizan, respecto a las sílices comerciales utilizadas en sistemas avanzados de "sílice de alta dispersión/organosilano".
15

El sistema de fabricación de la sílice de la invención se basa en una precipitación en cuatro etapas, a) aparición y control de partículas elementales, b) crecimiento y control de las partículas elementales hasta su floculación que garantiza un crecimiento homogéneo y cercano al proceso termodinámico, c) crecimiento y control de los agregados de sílice y d) acidulación del sistema y formación de los aglomerados. La singularidad de la sílice aparece gracias a la forma de control en las tres primeras etapas de esta precipitación.
20

En la primera etapa del proceso de precipitación, la de la aparición y control de partículas elementales, se comenzará a añadir silicato y ácido sulfúrico sobre un lecho de agua y electrolito a una temperatura constante y controlada entre 70°C y 90°C, preferiblemente a 80 °C. La concentración de electrolito podrá variar entre 0 ppm y 30000 ppm, preferentemente 500 ppm. El silicato se añadirá en primer lugar hasta alcanzar un pH de trabajo entre 7,7 y 9,3, preferentemente 8,3. El ácido se comenzará a añadir una vez alcanzado el pH de trabajo y de forma que se mantenga constante en ese valor. La velocidad de adición y agitación permitirá que se genere un sol de sílice con una distribución uniforme de partículas elementales. La concentración de electrolito en esta etapa garantizará la correcta floculación en la segunda etapa.
25

En la segunda etapa, la de crecimiento y control de las partículas elementales hasta su floculación, se deberá mantener un crecimiento uniforme de las partículas elementales del sol. Se trabajará a una temperatura constante entre 70 °C y 90 °C, preferiblemente a 80 °C. El silicato sódico se añadirá a caudal constante, mientras el ácido se adicionará de forma que el pH de trabajo se mantenga constante entre 7,7 y 9,3, preferentemente 8,3. Esta etapa se mantendrá hasta que el tamaño de las partículas elementales del sol alcancen el tamaño objetivo que será de entre 11 nm y 22 nm, preferentemente de 14 nm; momento en el que se producirá la floculación. La duración de esta etapa y la concentración de sílice en su punto final vendrán condicionadas por la agitación, la temperatura de trabajo y la cantidad y concentración del electrolito inicial. La concentración de sílice en este punto podrá variar entre %SiO₂=2 % y %SiO₂=4 %. Una de las características necesarias de este proceso es la homogeneidad de las partículas elementales, gracias a que su crecimiento ha sido controlado de forma cercana a la termodinámica, lo que exige control en caudales, diluciones y agitación hasta alcanzar entre 2,8 10¹⁸ partículas/100g y 4,0 10¹⁷ partículas/100g antes de la floculación, concretamente 1,3 10¹⁸ partículas/100g para las condiciones indicadas como preferibles.
30
35
40

En la tercera etapa, que es la de crecimiento y control de agregados, se mantendrá una adición de silicato a caudal constante, un caudal de adición de ácido que una vez alcanzado el pH de trabajo, que se situará entre 7,7 y 9,3, preferentemente a 8,3, será el necesario para mantener ese pH constante; así como una temperatura constante, entre 70 °C y 90 °C, preferentemente a 80 °C. El punto final de esta etapa lo marcará el valor de área BET objetivo, que se situará entre 150 m²/g y 180 m²/g, preferentemente 175 m²/g. Esto significa que el porcentaje de sílice en esta tercera etapa se verá incrementada en un valor que variará entre % Δ SiO₂=0,3 y % Δ SiO₂=2,5, concretamente % Δ SiO₂=1,3 para las condiciones indicadas como preferibles.
45

En la cuarta etapa, la de acidulación del sistema, manteniendo una temperatura constante, entre 70 °C y 90 °C, preferentemente a 80 °C, y sin adición de silicato sódico que ha finalizado en la etapa anterior, se mantendrá la adición de ácido sulfúrico hasta alcanzar un pH entre 4 y 5, preferentemente 4,3. Una vez alcanzado este pH, llamado pH final, y antes de la filtración se puede mantener un periodo de maduración a la temperatura de trabajo de hasta 2 horas o dejar que el sistema se vaya enfriando libremente, preferentemente 10 minutos.
50

Tras la obtención de la suspensión de sílice según el proceso de precipitación anterior, se procederá a las etapas de filtración, lavado y secado por los métodos habituales del sector. Preferentemente la sílice es separada en filtros prensa, realizándose un proceso de lavado para eliminar el sulfato sódico que aparece como subproducto. Tras ello
55

la suspensión se convierte en tortas sólidas con una concentración en sílice entre el 20% y el 30%. Para el secado se utilizará alguna de las técnicas habituales, preferiblemente la técnica de atomización con boquillas desde una suspensión cuyo contenido en sílice será superior al 14%, preferentemente superior al 16 %.

5 La carga de refuerzo de la invención potencia las propiedades mecánicas del compuesto de caucho, consigue menor disipación de energía que otras composiciones basadas en sistemas de carga convencionales y permite una mejor procesabilidad.

10 Una realización muy preferible es el caucho vulcanizado que comprende la carga reforzante de la invención. Otra realización es dicho caucho vulcanizado, que comprende al menos un caucho diénico base seleccionado entre el grupo formado por caucho natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, copolímero de estireno y butadieno, y caucho de isopreno y butadieno, o sus mezclas.

Otra realización preferible es una banda de rodadura de neumático que comprende el caucho según la invención; y otra realización más preferible aún, un neumático que comprende el caucho según la invención.

15 La formulación de caucho obtenida mediante esta composición de carga reforzante presenta una gran disminución de la energía dispersada en la rodadura sin comprometer las propiedades generales de uso por pérdidas en resistencia a la abrasión y módulo elástico que son inferiores al 20%, y normalmente inferiores al 10%. La mejora en las propiedades de la mezcla de caucho se produce en una magnitud que no puede ser alcanzada de forma separada ni por la sílice precipitada ni por el silicato laminar. Por esto el efecto producido debe atribuirse a un efecto combinado, a una modificación en las propiedades que en el sistema tridimensional mayoritario de carga de la sílice precipitada generan las partículas minoritarias de carácter bidimensional que aporta el silicato deslaminado. Se produce un efecto sinérgico entre ambos componentes del sistema de carga. Debe destacarse el efecto logrado para muy bajas concentraciones de silicato hinchado o deslaminado, y la posibilidad de modulación de propiedades de la formulación de caucho en función del porcentaje de dicho silicato.

Los cauchos reforzados con la carga de la invención muestran mejoras sinérgicas en la disipación de energía en rodadura, manteniendo las propiedades de la abrasión y los módulos dinámicos a baja deformación.

25 Para los cauchos para banda de rodadura de neumático la suma total de las cargas reforzantes es superior a 50 phr, preferiblemente entre 70 y 90 phr, para conseguir un balance adecuado entre propiedades mecánicas, dinámicas y reológicas.

30 La mezcla de caucho vulcanizado, comprenderá al menos un caucho diénico base seleccionado entre el grupo formado por caucho natural (NR), poliisopreno sintético (IR), polibutadieno (BR), copolímero de estireno y butadieno (SBR) y caucho de isopreno y butadieno (IIR), o sus mezclas.

EJEMPLOS

Con la intención de mostrar la presente invención de un modo ilustrativo aunque en ningún modo limitante, se aportan los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: Síntesis de sílice de alta dispersión.

35 Sobre un tanque de 1,5 m³ y una agitación constante de 600 rpm se añadieron 600 kg de agua y 300 g de Na₂SO₄, calentándose hasta alcanzar 80°C. Una vez alcanzada esa temperatura se comenzó la adición de una disolución de silicato sódico de relación $R_w=3,14$ y 19,13% en materia seca a velocidad constante de 18,2 kg SiO₂/h, manteniendo la temperatura y la agitación. En el instante en que el pH del medio de reacción alcanzó un pH=8 se comenzó la adición de ácido sulfúrico diluido con un caudal medio de 8,16 kg H₂SO₄/h. Para lograr el crecimiento adecuado de las partículas elementales de sílice se adicionó simultáneamente agua con un caudal total de 291,6 kg/h, y se mantuvo constante la temperatura y el pH. Estas condiciones se conservaron hasta alcanzarse una masa total de ácido sulfúrico de 18,72 kg, momento en el que se detuvo la adición de silicato sódico. Para finalizar el proceso de precipitación se mantuvo la adición de ácido sulfúrico diluido. Cuando la masa total de ácido sulfúrico hubo alcanzado los 19,5 kg se detuvo la adición del ácido sulfúrico diluido. La suspensión de sílice y sulfato sódico así obtenida, tras una maduración de dos horas, se hizo pasar por un filtro prensa donde se procedió a su filtración, lavado para la eliminación del sulfato y un posterior escurrido de las tortas hasta alcanzarse un contenido 25% en materia seca. La torta sólida, tras su resuspensión en agua al 16% en materia seca, fue atomizada en un equipo de secado por atomización de la empresa Niro.

50 En el ámbito de la presente invención los inventores denominan la sílice obtenida "SAD8711", que presenta las propiedades mostradas en la Tabla I.

Tabla I

Propiedad	Sílice
	SAD8711
A_{BET} (m ² /g)	162
A_{CTAB} (m ² /g)	158
Intrusión de mercurio	
V_p (cm ³ /g)	1,4
V_2/V_1	0,62
k_p (MPa ⁻¹)	$1,6 \cdot 10^{-2}$
D_p inicio intrusión (nm)	30,0
D_p @ dV/dD_p max (nm)	24,2
Anchura @ ½ altura (nm)	11,9
D_p^* @ dV/dD_p max (nm)	29,5
Anchura [*] @ ½ altura (nm)	14,4
Extrusión de mercurio	
k_p' (MPa ⁻¹)	$1,1 \cdot 10^{-2}$
D_p fin extrusión (nm)	72,1
D_p' @ dV/dD_p max (nm)	55,0
Anchura' @ ½ altura (nm)	18,6

En la Tabla I, y las siguientes VI y VII, se especifican los valores de área superficial específica medida utilizando dos técnicas diferentes, la adsorción de moléculas de nitrógeno a baja temperatura aplicando el método B.E.T. (A_{BET}) según la norma ISO 787-9, y la adsorción de cationes CTA⁺ (hexadeciltrimetilamonio) en disolución (A_{CTAB}), según J. Janzen y G. Kraus en Rubber Chem. Technol. Vol. 44 (5), 1287-1296 (1971), "Specific Surface Area Measurements on Carbon Black". El resto de valores se obtienen del tratamiento de las curvas de intrusión/extrusión de mercurio, para lo cual se ha considerado un ángulo de contacto entre el mercurio y el sólido poroso de 140° y una tensión superficial de mercurio de 0,480 N/m, y se ha tenido en cuenta la compresión que sufre la estructura porosa durante el análisis de porosimetría de mercurio. El volumen específico de poro (V_p) y la compresibilidad (o factor de compresión) de los poros en el proceso de intrusión (k_p) y de extrusión (k_p') se han calculado según la descripción del artículo de D. Julve y cols., en Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 357 (4), 1319-1327 (2011). El diámetro de poro de inicio del proceso de intrusión (D_p inicio intrusión) y de final del proceso de extrusión (D_p fin extrusión) se han obtenido aplicando la ecuación de Washburn a la presión de transición entre las regiones II y III y entre las regiones III' y II', respectivamente, según la descripción del artículo de D. Julve y cols., en Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 357 (4), 1319-1327 (2011). De la representación de la derivada del volumen intruido respecto al tamaño de poro (dV/dD_p) de la región III frente al tamaño de poro, según la descripción del artículo de D. Julve y cols., en Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 357 (4), 1319-1327 (2011), se han obtenido los valores D_p @ dV/dD_p max (diámetro de poro al cual se produce el mayor valor de dicha derivada) y **Anchura** @ ½ altura (la anchura del pico de dicha representación a la mitad de su altura). De la misma forma, pero considerando la región III' de la curva de extrusión, se han obtenido los valores de D_p' @ dV/dD_p max y **Anchura'** @ ½ altura. Por último, D_p^* @ dV/dD_p max y **Anchura**^{*} @ ½ altura se han obtenido de la corrección de los respectivos valores de intrusión, al tener en cuenta la compresión previa que la estructura porosa de la sílice sufre durante el proceso de intrusión, según la descripción recogida en la

tesis doctoral de D. Julve, Universidad de Zaragoza (2009). El valor V2/V1 se ha obtenido tal y como se describe en la patente EP0520862B1, páginas 5 a 8, de Rhodia.

Ejemplo 2: Hinchamiento del octosilicato alcalino cristalino $\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{SiO}_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y montmorillonita comercial con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB).

- 5 Para llevar a cabo el intercambio iónico de los cationes de sodio presentes en el espacio interlaminar por cationes de hexadeciltrimetilamonio (CTA^+ , cetiltrimetilamonio), más voluminosos y que provocan el hinchamiento, se añadió el silicato laminar, un octosilicato sódico cristalino de fórmula $\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{SiO}_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, sobre una disolución 0,02 M de CTAB de forma que la relación CTAB/Na fuera de 1. Se repitió el procedimiento con la montmorillonita comercial Nanofill 116 (Southern-clay Products inc. o Rockwood Additives Ltd.) de forma que su relación CTAB/Na fue de 1,7. Las mezclas se mantuvieron en agitación durante 24 horas a 60 °C. A continuación los productos resultantes se filtraron y lavaron con agua caliente a 80 °C, tras lo que se dejaron al aire durante 2 días.

El estudio de difracción de rayos X mostró cómo el pico correspondiente al espaciado basal de 1 nm del octosilicato y de 1,2 nm de la montmorillonita se había desplazado a valores de 2θ inferiores al aumentar la distancia entre las láminas: 2,7 nm en el octosilicato y 2,5 nm en la montmorillonita.

- 15 La incorporación de los iones de hexadeciltrimetilamonio en el espacio interlaminar de ambos silicatos laminares también se comprobó mediante espectroscopia infrarroja, observándose que tras el intercambio aparecen dos bandas nuevas entre $2700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a la vibración asimétrica de *stretching* del grupo CH_3 , y otra a 1474 cm^{-1} asignada a la deformación simétrica del grupo CH_2 .

Ejemplo 3: Preparación de mezcla de caucho con 80 phr de sílice SAD 8711.

- 20 Sobre un mezclador interno (Brabender) a 50°C con sus rotores tipo Banbury girando a 75 rpm, se inició el proceso de mezcló en las cantidades reflejadas en la Tabla II. Este equipo consigue una mezcla eficaz de los componentes cuando el pistón está cerrado y permite añadir ingredientes a la mezcla a través de su alimentador cuando el pistón está abierto. En primer lugar se introdujeron los elastómeros (S-SBR, BR), el ácido esteárico y el óxido de zinc. Un minuto después de concluir la primera adición se abrió el pistón del equipo y se añadió el silano como agente acoplante y la mitad del sistema de carga (40 phr de sílice SAD 8711). Pasado otro minuto, se añadió el resto del sistema de carga (40 phr de sílice SAD 8711) y el 6 PPD como agente antioxidante y antiozonante. El procesado de estos componentes hace que la temperatura de la mezcla se incremente progresivamente. Una vez finalizada la adición de todos los componentes, y cuando dicha temperatura alcanzó los 145 °C, se inició un periodo de mezcla de 4 minutos en el cual la temperatura se mantuvo en el rango 140°C/150°C con ayuda de varias aperturas del pisador y reduciendo la velocidad de los rotores a 60 rpm. Tras ese periodo se detuvo el giro de los rotores, se descargó del mezclador interno la mezcla y se laminó en un mezclador de rodillos.

Tabla II

Ingredientes	Ejemplo 3	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
S-SBR Buna 5025-1 H ^a	96	96	96	96	96	96
BR alto cis NEO 40	30	30	30	30	30	30
Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2
Óxido de zinc	3	3	3	3	3	3
Sílice	80	80	80	80	80	80
Octosilicato hinchado con CTAB ^b	-	-	-	3,2	6	-
Montmorillonita hinchada con CTAB ^b	-	-	-	-	-	6
Silano ^c (50% soportado sobre negro de carbono)	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5

Ingredientes	Ejemplo 3	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
6 PPD ^d	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Partes totales	224,0	224,0	224,0	227,2	230,0	230,0

^a Caucho poli(estireno-butadieno) obtenido en solución extendido con 37,5 partes de aceite aromático (70 partes de caucho, 26 partes de aceite)

^b Bromuro de hexadeciltrimetilamonio

^c bis-(trietoxisililpropil)tetrasulfuro (TESPT) soportado al 50% sobre negro de carbono

5 ^d N-1,3-dimetil-butil N-fenilparafenilendiamina

Los pesos de esta tabla están referidos a 100 partes en peso del caucho total (*phr*).

10 Pasadas 24 horas, en una segunda etapa de mezcla se incorporaron sobre parte del compuesto obtenido en la primera etapa (170,4 *phr*) las cantidades correspondientes del sistema de vulcanización según la Tabla III: N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) y difenilguanidina (DPG) como acelerantes y azufre como agente vulcanizante. Para ello, sobre el mezclador interno, de nuevo a 50 °C y 75 rpm, se introdujo el compuesto obtenido en la primera etapa y se cerró el pistón. De nuevo la temperatura de la mezcla se incrementa con el tiempo de procesado. Cuando dicha temperatura alcanzó 90 °C, se introdujeron los componentes del sistema de vulcanización. Tras un minuto de mezcla, el compuesto se descargó del mezclador interno y fue laminado en un mezclador de rodillos.

15 **Tabla III**

Ingredientes	Ejemplo 3	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Batch de la primera mezcla	170,4	170,4	170,4	170,4	170,4	170,4
CBS ^e	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
DPG ^f	2	2	2	2	2	2
Azufre	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Partes totales	175,3	175,3	175,3	175,3	175,3	175,3

^e N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida

^f difenilguanidina

Los pesos de esta tabla están referidos a 100 partes en peso del caucho total (*phr*).

20 A las 24 horas de la finalización de la segunda etapa de mezcla, ésta vulcanizó en una prensa hidráulica de la marca Gibitre Instruments Srl a 165 °C para obtener las probetas necesarias para caracterizar el compuesto obtenido mediante los ensayos de tracción, abrasión y dureza. El tiempo óptimo de vulcanización se determinó mediante una curva reométrica, realizada a la misma temperatura en un equipo RPA200 de la empresa Alpha Technology.

Ejemplo 4: Caracterización de mezcla de caucho con 80 *phr* de sílice SAD 8711.

25 Para la caracterización de las propiedades del compuesto de caucho se han utilizado procedimientos de ensayo típicos en la industria del caucho:

- Las propiedades de tracción (resistencia, elongación a rotura y los valores de tensión a alargamientos de 100 y 300 %) se han determinado de acuerdo con la norma UNE 53510:2001.

- La dureza de las mezclas vulcanizadas se ha determinado siguiendo la norma UNE 53130.

- El ensayo de abrasión se ha realizado según la norma UNE 53527.

5 - Las propiedades dinámicas han sido obtenidas utilizando un analizador de procesabilidad de caucho (RPA2000) de Alpha Technology, sobre probetas previamente vulcanizadas a 165 °C en el mismo equipo, y durante el tiempo óptimo de vulcanización; según una variante de la norma ASTM D6601-02.

10 Las propiedades de la mezcla de caucho que incorpora la sílice SAD 8711 se muestran en las Tablas IV y V. Estas propiedades reflejan las propiedades habituales de una mezcla de caucho destinada a la banda de rodadura de turismo. La pérdida por abrasión se correlaciona con la duración en uso del neumático. El factor de pérdida $\tan \delta$ a 60°C se correlaciona con la resistencia a la rodadura de un neumático, donde un valor más bajo equivale a una menor resistencia a la rodadura, y por lo tanto un menor consumo de combustible.

Tabla IV

	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Módulo 100% (MPa)	2,5	3,0	3,1	2,6	2,8	2,9
Módulo 300% (MPa)	12,0	13,7	14,0	12,5	14,7	13,4
Resistencia a rotura (MPa)	21	19	21	19	19	21
Elongación a rotura (%)	446	384	414	420	365	425
Dureza (°Shore A)	65	68	70	64	64	66
Pérdida por abrasión (mm ³)	62	62	62	64	68	66

Tabla V

	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
G' 60°C(MPa) 1Hz 0,98%	2,5	2,6	2,7	2,3	2,0	2,5
G' 60°C(MPa) 1Hz 10%	1,4	1,5	1,6	1,3	1,3	1,4
$\tan \delta$ 60°C 1 Hz 10%	0,215	0,220	0,225	0,185	0,170	0,210

15 **Ejemplo 5: Preparación y caracterización de mezcla de caucho con 80 phr de sílice Ultrasil 7000 GR.**

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 3 utilizando sílice Ultrasil 7000 GR (Evonik Degussa GmbH) para preparar una mezcla de caucho para banda de rodadura de neumático. Las propiedades características de la sílice utilizada aparecen en la Tabla VI.

Tabla VI

Propiedad	Sílice
	Ultrasil 7000 GR
A_{BET} (m ² /g)	175
A_{CTAB} (m ² /g)	169
Intrusión de mercurio	
V_p (cm ³ /g)	1,7
V_2/V_1	0,29
k_p (MPa ⁻¹)	$2,3 \cdot 10^{-2}$
D_p inicio intrusión (nm)	40,0
D_p @ dV/dDp max (nm)	29,0
Anchura @ ½ altura (nm)	15,0
D_p^* @ dV/dDp max (nm)	35,6
Anchura [*] @ ½ altura (nm)	18,4
Extrusión de mercurio	
k'_p (MPa ⁻¹)	$1,1 \cdot 10^{-2}$
D_p fin extrusión (nm)	103,6
D'_p @ dV/dDp max (nm)	62,2
Anchura ' @ ½ altura (nm)	28,7

5 La mezcla de caucho se preparó siguiendo el procedimiento de mezcla en dos etapas sobre un mezclador interno, con posterior vulcanización a 165°C, tal y como se describe en el Ejemplo 3. Las cantidades de componentes utilizados se muestran en las Tablas II y III. Estas cantidades coinciden con las del Ejemplo 3 excepto en la sílice utilizada, ya que en este caso la sílice de la invención SAD 8711 se sustituyó por la sílice comercial Ultrasil 7000 GR. Las propiedades de la mezcla de caucho obtenida, que incorpora la sílice Ultrasil 7000 GR, se muestran en las Tablas IV y V. Estas propiedades reflejan las propiedades habituales de una mezcla de caucho destinada a la banda de rodadura de un turismo. Los valores son muy similares a los presentados por la mezcla de caucho en el Ejemplo 4.

Ejemplo 6: Preparación y caracterización de mezcla de caucho con 80 phr de sílice Zeosil 1165.

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 3 utilizando sílice Zeosil 1165 (Rhodia) para preparar una mezcla de caucho para banda de rodadura de neumático. Las propiedades características de la sílice utilizada aparecen en la Tabla VII.

Tabla VII

Propiedad	Sílice
	Zeosil 1165
A_{BET} (m ² /g)	165
A_{CTAB} (m ² /g)	160
Intrusión de mercurio	
V_p (cm ³ /g)	1,7
V_2/V_1	0,42
k_p (MPa ⁻¹)	$2,3 \cdot 10^{-2}$
D_p inicio intrusión (nm)	34,2
D_p @ dV/dDp max (nm)	28,2
Anchura @ ½ altura (nm)	15,2
D_p^* @ dV/dDp max (nm)	35,3
Anchura [*] @ ½ altura (nm)	19,1
Extrusión de mercurio	
k'_p (MPa ⁻¹)	$1,2 \cdot 10^{-2}$
D_p fin extrusión (nm)	94,8
D'_p @ dV/dDp max (nm)	64,1
Anchura' @ ½ altura (nm)	24,6

5 La mezcla de caucho se preparó siguiendo el procedimiento de mezcla en dos etapas sobre un mezclador interno, con posterior vulcanización a 165°C; tal y como se describe en el Ejemplo 3. Las cantidades de componentes utilizados se muestran en las Tablas II y III. Estas cantidades coincidiendo con las del Ejemplo 3 excepto en la sílice utilizada, ya que en este caso la sílice de la invención SAD 8711 se sustituyó por la sílice comercial Zeosil 1165. Las propiedades de la mezcla de caucho obtenida, que incorpora la sílice Zeosil 1165, se muestran en las Tablas IV y V. Estas propiedades reflejan las propiedades habituales de una mezcla de caucho destinada a la banda de rodadura de un turismo. Los valores reflejan propiedades similares a las presentadas por la mezcla de caucho en el Ejemplo 10 4, con un valor de factor de pérdida ligeramente superior.

Ejemplo 7: Preparación y caracterización de mezcla de caucho con 80 phr de sílice SAD 8711 y 3,2 phr de octosilicato hinchado con CTAB.

15 Siguiendo un procedimiento de mezcla equivalente al Ejemplo 3 se preparó una mezcla de caucho para banda de rodadura de neumático incorporando un sistema de carga propuesto en la invención, compuesto por sílice y silicato laminar hinchado. Respecto al Ejemplo 3 se añadió un nuevo componente, un silicato cristalino laminar hinchado, en concreto el octosilicato sódico hinchado con CTAB obtenido en el Ejemplo 2, en cantidad de 3,2 phr.

Sobre un mezclador interno (Brabender) a 50°C con sus rotores tipo Banbury girando a 75 rpm, se inició el proceso de mezcla en las cantidades reflejadas en las Tablas II y III. Así, en primer lugar se introdujeron los elastómeros (S-SBR, BR), el ácido esteárico y el óxido de zinc. Un minuto después de concluir la primera adición se abrió el pistón

5 del equipo y se añadió el silano como agente acoplante y la mitad del sistema de carga (40 phr de sílice SAD 8711 y 1,6 phr de octosilicato sódico hinchado con CTAB). Pasado otro minuto, se añadió el resto del sistema de carga (40 phr de sílice SAD 8711 y 1,6 phr de octosilicato sódico hinchado con CTAB) y el 6 PPD como agente antioxidante y antiozonante. El resto del proceso de mezcla es equivalente al del Ejemplo 3, con sus dos etapas de mezcla y posterior vulcanización a 165°C.

10 Las propiedades de esta mezcla de caucho, que incorpora la sílice SAD 8711 del Ejemplo 1 y 3,2 phr del octosilicato sódico hinchado con CTAB del Ejemplo 2, se muestran en las Tablas IV y V. Los valores obtenidos reflejan unas propiedades óptimas para su uso como banda de rodadura en cubiertas de neumático. Destaca el valor del factor de pérdida o tangente δ a 60 °C, mejorando los aparecidos en los Ejemplos 4, 5 y 6 anteriores. Se demuestra que su aplicación en las bandas de rodadura de neumático permitiría una menor resistencia a la rodadura, y por lo tanto un menor consumo de combustible tal y como se señala en las reivindicaciones de esta patente.

15 Respecto a los Ejemplos 4, 5 ó 6, donde no se ha incorporado el silicato laminar cristalino hinchado, el módulo dinámico a baja deformación ($G' 60^{\circ}\text{C}(\text{MPa}) 1\text{Hz } 0,98\%$) y la abrasión han sufrido empeoramientos inferiores al 10%; garantizando que junto al menor consumo energético esta mezcla mantuvo el resto de las propiedades que demanda el uso como banda de rodadura de cubiertas de neumático de turismo.

20 Estas propiedades reflejan un balance en las propiedades de la mezcla de caucho que se produce en una magnitud que no puede ser alcanzada individualmente ni por la sílice precipitada, ni por el silicato laminar hinchado. Por esto consideramos que el efecto producido debe atribuirse a un efecto combinado, a una modificación en las propiedades que en el sistema tridimensional mayoritario de carga de la sílice precipitada generan las partículas minoritarias de carácter bidimensional que aporta el silicato deslaminado. Se produce un efecto sinérgico entre los componentes del sistema de carga descritos por la invención. Con ninguna de las otras sílices, ni con otros silicatos laminares, se produce una mejora tan significativa como la lograda por los materiales señalados en la patente.

Ejemplo 8: Preparación y caracterización de mezcla de caucho con 80 phr de sílice SAD 8711 y 6 phr de octosilicato hinchado con CTAB.

25 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 7, incrementando la cantidad de octosilicato hinchado con CTAB de 3,2 phr a 6 phr. Se preparó una mezcla de caucho para banda de rodadura de neumático incorporando un sistema de carga propuesto en la invención, compuesto por sílice (SAD 8711, 80 phr) y silicato laminar modificado (octosilicato hinchado con CTAB del Ejemplo 2, 6phr).

30 La mezcla de caucho se preparó siguiendo el procedimiento de mezcla en dos etapas sobre un mezclador interno, con posterior vulcanización a 165°C; tal y como se describe en el Ejemplo 7. Las cantidades de componentes utilizadas se muestran en las Tablas II y III, coincidiendo con las del Ejemplo 7, excepto en la cantidad de silicato laminar hinchado, que pasa de 3,2 phr a 6 phr.

35 Las propiedades de la mezcla de caucho obtenida se muestran en las Tablas IV y V. Vuelve a destacar el valor del factor de pérdida o tangente δ a 60 °C, que mejora los aparecidos en los Ejemplos 4, 5, 6 y 7 anteriores. Sin embargo se ha perdido el balance de propiedades para una óptima aplicación en banda de rodadura, los módulos dinámicos ($G' 60^{\circ}\text{C}(\text{MPa}) 1\text{Hz } 0,98\%$) y la abrasión han sufrido empeoramientos superiores o cercanos al 20%. Aunque esta mezcla permite un menor consumo energético, su incorporación en banda de rodadura de cubiertas de neumático de turismo presenta valores en el límite para un uso, demandando mejoras.

40 **Ejemplo 9: Preparación y caracterización de mezcla de caucho con 80 phr de sílice SAD 8711 y 3,2 phr de montmorillonita comercial hinchada con CTAB.**

45 Se preparó una mezcla de caucho para banda de rodadura de neumático incorporando un sistema de carga compuesto por sílice (SAD 8711, 80 phr) y un silicato laminar considerado estándar de mercado (Nanofil116 de la compañía Rockwood Additives Ltd., en cantidad de 3,2 phr) hinchado con CTAB. Nanofil 116 es una motmorillonita sódica comercial. Para este experimento sus iones sodio han sido sustituidos por cationes de hexadeciltrimetilamonio, más voluminosos y que provocan su hinchamiento, según el procedimiento descrito en el Ejemplo 2.

50 La mezcla de caucho se preparó siguiendo el procedimiento de mezcla en dos etapas sobre un mezclador interno, con posterior vulcanización a 165°C; tal y como se describe en el Ejemplo 7. Los componentes y cantidades de componentes utilizados se muestran en las Tablas II y III, coincidiendo con las del Ejemplo 7 excepto en la composición del silicato laminar hinchado, que pasa de octosilicato laminar hinchado con CTAB a montmorillonita comercial hinchada con CTAB.

Las propiedades de la mezcla de caucho obtenida se muestran en las Tablas **IV** y **V**. En este Ejemplo 9 las propiedades son prácticamente equivalentes a las mostradas en el Ejemplo 3. Es decir, la motmorillonita hinchada e incorporada en 3,2 phr ha generado un efecto prácticamente despreciable sobre la red mayoritaria de sílice. El efecto que los silicatos alcalinos cristalinos propuestos en esta invención, como el mostrado por el octosilicato sódico hinchado con CTAB e incorporado en 3,2 phr y 6 phr en los Ejemplos 7 y 8 respectivamente, sobre el valor del factor de pérdida o tangente δ a 60 °C, no es posible ser alcanzado por todos los silicatos laminares; es por lo tanto un efecto particular para algunos de ellos en combinación con ciertas sílices.

Aunque no se muestren los valores numéricos, también se han probado otros sistemas de carga donde junto a la sílice se ha añadido tanto a) octosilicato sin hinchar, como b) una mezcla de octosilicato sin hinchar junto a CTAB, y en ninguno de estos casos se han obtenido las ventajas señaladas por la invención.

Ejemplo 10: Preparación y caracterización de mezcla de caucho con 90 phr de sílice SAD 8711.

Se preparó una mezcla de caucho para banda de rodadura de neumático incorporando un sistema de carga con sílice (SAD 8711) con 90 phr. La mezcla se preparó siguiendo el procedimiento de mezcla en dos etapas sobre un mezclador interno, con posterior vulcanización a 165°C; tal y como se describe en el procedimiento del Ejemplo 3. Las cantidades de componentes utilizados se muestran en las Tablas **VIII** y **IX**, coincidiendo con las del Ejemplo 3 excepto en la cantidad de sílice, que pasa de 80 phr a 90 phr, y de silano, que pasa de 11,5 phr a 12,9 phr.

Las propiedades de la mezcla de caucho obtenida, que incorporó la sílice SAD 8711 en 90 phr, se muestran en las Tablas **X** y **XI**. Estas propiedades reflejan que las propiedades habituales de una mezcla de caucho destinada a la banda de rodadura de turismos, ver Ejemplo 4, se han modificado. Se han empeorado las propiedades relacionadas con consumo de combustible (tangente δ a 60 °C) y duración (abrasión). Por el contrario, mejoraron los valores de módulos dinámicos a baja deformación (G' 60°C(MPa) 1Hz 0,98%).

Ejemplo 11: Preparación y caracterización de mezcla de caucho con 90 phr de sílice SAD 8711 y 2 phr de octosilicato hinchado con CTAB.

Se preparó una mezcla de caucho incorporando un sistema de carga propuesto en la invención, compuesto por sílice (SAD 8711, 90 phr) y silicato laminar modificado (octosilicato hinchado con CTAB del Ejemplo 2, 2 phr).

La mezcla de caucho se preparó siguiendo el procedimiento de mezcla en dos etapas sobre un mezclador interno, con posterior vulcanización a 165°C; tal y como se describe en el procedimiento del Ejemplo 3. Las cantidades de componentes utilizados se muestran en las Tablas **VIII** y **IX**, coincidiendo con las del Ejemplo 3 excepto en la cantidad de sílice, que pasa de 80 phr a 90 phr, y de silano, que pasa de 11,5 phr a 12,9 phr; incorporando además un nuevo componente, el octosilicato sódico hinchado con CTAB en el Ejemplo 2, en cantidad de 2 phr.

Las propiedades de esta mezcla de caucho, que incorpora 90 phr de sílice SAD 8711 y 2 phr de octosilicato sódico hinchado con CTAB, se muestran en las Tablas **X** y **XI**.

Respecto al caucho obtenido en el Ejemplo 10 se ha producido una mejora en el valor del factor de pérdida o tangente δ a 60 °C, permitiendo alcanzar una menor resistencia a la rodadura, y por lo tanto una reducción en el consumo de combustible, equivalente al logrado en los Ejemplos 4, 5 ó 6.

Ejemplo 12: Preparación y caracterización de mezcla de caucho con 90 phr de sílice SAD 8711 y 6 phr de octosilicato hinchado con CTAB.

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 11, incrementando la cantidad de octosilicato hinchado con CTAB de 2 phr a 6 phr. Se preparó una mezcla de caucho para banda de rodadura de neumático incorporando un sistema de carga propuesto en la invención, compuesto por sílice (SAD 8711, 90 phr) y silicato laminar modificado (octosilicato hinchado con CTAB, 6 phr).

La mezcla de caucho se preparó siguiendo el procedimiento de mezcla en dos etapas sobre un mezclador interno, con posterior vulcanización a 165°C; tal y como se describe en el procedimiento del Ejemplo 3. Las cantidades de componentes utilizados se muestran en las Tablas **VIII** y **IX**, coincidiendo con las del Ejemplo 3 excepto en la cantidad de sílice, que pasa de 80 phr a 90 phr, de silano que pasa de 11,5 phr a 12,9 phr y de octosilicato sódico hinchado con CTAB que se incorpora en cantidad de 6 phr.

Las propiedades de esta mezcla de caucho, que incorpora 90 phr de sílice SAD 8711 y 6 phr de octosilicato sódico hinchado con CTAB, se muestran en las Tablas **X** y **XI**.

Vuelve a destacar el valor del factor de pérdida o tangente δ a 60 °C, mejorado respecto a los aparecidos en los Ejemplos 4, 5 y 6, e igualando al del Ejemplo 7. En este Ejemplo se ha logrado un balance de propiedades óptimo para la aplicación en banda de rodadura. Respecto a la fórmula propuesta en el Ejemplo 7 destaca la mejora en los módulos dinámicos (G' 60°C(MPa) 1Hz 0,98%).

- 5 En el Ejemplo 8 se había señalado que aunque esta mezcla permitía un menor consumo energético, para el resto de las propiedades en el uso como banda de rodadura de cubiertas de neumático de turismo deberían encontrarse mejoras. Estas mejoras han sido alcanzadas por la mezcla del presente Ejemplo 12.

Tabla VIII

Ingredientes	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
S-SBR Buna 5025-1 H ^a	96,0	96,0	96,0	96,0	96,0
BR alto cis NEO 40	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Óxido de zinc	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Sílice	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
Octosilicato hinchado con CTAB ^b	-	2,0	6,0	10,0	-
Montmorillonita hinchada con CTAB ^b	-	-	-	-	6,0
Silano ^c (50% soportado sobre negro de carbono)	12,9	12,9	12,9	12,9	12,9
6 PPD ^d	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Partes totales	235,4	237,4	241,4	245,4	241,4

- 10 ^a Caucho poli(estireno-butadieno) obtenido en solución extendido con 37,5 partes de aceite aromático (70 partes de caucho, 26 partes de aceite)

^b Bromuro de hexadeciltrimetilamonio

^c bis-(trietoxisililpropil)tetrasulfuro (TESPT) soportado al 50% sobre negro de carbono

^d N-1,3-dimetil-butil N-fenilparafenilendiamina

Los pesos de esta tabla están referidos a 100 partes en peso del caucho total (*phr*).

15

Tabla IX

Ingredientes	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Batch de la primera mezcla	170,4	170,4	170,4	170,4	170,4
CBS ^e	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
DPG ^f	2	2	2	2	2
Azufre	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4

ES 2 530 355 T3

Ingredientes	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Partes totales	175,3	175,3	175,3	175,3	175,3

^e N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida

^f difenilguanidina

Los pesos de esta tabla están referidos a 100 partes en peso del caucho total (*phr*).

Tabla X

	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Módulo 100% (MPa)	3,0	3,1	3,1	2,8	2,9
Módulo 300% (MPa)	12,1	13,6	14,9	14,8	12,5
Resistencia a rotura (MPa)	20	19	19	19	22
Elongación a rotura (%)	406	380	360	363	442
Dureza (°Shore A)	70	68	68	68	69
Pérdida por abrasión (mm ³)	64	66	69	73	75

5

Tabla XI

	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
G' 60°C(MPa) 1Hz 0,98%	2,9	2,9	2,5	2,2	2,9
G' 60°C(MPa) 1Hz 10%	1,5	1,5	1,5	1,4	1,5
tan δ 60°C 1 Hz 10%	0,237	0,229	0,185	0,163	0,223

Ejemplo 13: Preparación y caracterización de mezcla de caucho con 90 phr de sílice SAD 8711 y 10 phr de octosilicato hinchado con CTAB.

10 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 11, incrementando la cantidad de octosilicato hinchado con CTAB de 2 phr a 10 phr. Se preparó una mezcla de caucho para banda de rodadura de neumático incorporando un sistema de carga propuesto en la invención, compuesto por sílice (SAD 8711, 90 phr) y silicato laminar modificado (octosilicato hinchado con CTAB, 10 phr).

15 La mezcla de caucho se preparó siguiendo el procedimiento de mezcla en dos etapas sobre un mezclador interno, con posterior vulcanización a 165°C; tal y como se describe en el procedimiento del Ejemplo 3. Las cantidades de componentes utilizados se muestran en las Tablas VIII y IX, coincidiendo con las del Ejemplo 3 excepto en la cantidad de sílice, que pasa de 80 phr a 90 phr, de silano que pasa de 11,5 phr a 12,9 phr y de octosilicato sódico hinchado con CTAB que se incorpora en 10 phr.

20 Las propiedades de esta mezcla de caucho, que incorpora 90 phr de sílice SAD 8711 y 10 phr de octosilicato sódico hinchado con CTAB, se muestran en las Tablas X y XI.

Vuelve a destacar el valor del factor de pérdida o tangente δ a 60 °C, que mejora los aparecidos en todos los Ejemplos anteriores. Sin embargo se ha vuelto a perder el balance de propiedades para una óptima aplicación en banda de rodadura, la abrasión ha sufrido un empeoramiento cercano al 20%. Aunque esta mezcla permite un

menor consumo energético, para el uso como banda de rodadura de cubiertas de neumático de turismo deberían buscarse mejoras para incrementar su durabilidad.

Ejemplo 14: Preparación y caracterización de mezcla de caucho con 90 phr de sílice SAD 8711 y 6 phr de montmorillonita comercial hinchada con CTAB.

5 Se preparó una mezcla de caucho para banda de rodadura de neumático incorporando un sistema de carga compuesto por sílice (SAD 8711, 90 phr) y un silicato laminar considerado estándar de mercado (Nanofil116 de la compañía Rockwood Additives Ltd., en cantidad de 3,2 phr) hinchado con CTAB. Nanofil 116 es una montmorillonita sódica comercial. Para este experimento sus iones sodio han sido sustituidos por cationes de hexadeciltrimetilamonio, más voluminosos y que provocan su hinchamiento, según el procedimiento descrito en el
10 Ejemplo 2.

La mezcla de caucho se preparó siguiendo el procedimiento de mezcla en dos etapas sobre un mezclador interno, con posterior vulcanización a 165°C. Los componentes y cantidades de componentes utilizados se muestran en las Tablas VIII y IX, coincidiendo con las del Ejemplo 12 excepto en la composición del silicato laminar hinchado, que pasa de octosilicato laminar hinchado con CTAB a montmorillonita comercial hinchada con CTAB.

15 Las propiedades de la mezcla de caucho obtenida se muestran en las Tablas X y XI.

Se ha vuelto a perder el balance de propiedades para una óptima aplicación en banda de rodadura, la abrasión ha sufrido un empeoramiento cercano al 20%. Además, el valor del factor de pérdida o tangente δ a 60 °C, no ha tenido la mejora que aporta el octosilicato en el Ejemplo 12. Se vuelve a concluir que las mejoras propuestas en esta invención no se pueden generalizar a todos los tipos de silicatos laminares.

20 Con los Ejemplos 10, 11, 12, 13 y 14 se ha querido mostrar alguna de las posibilidades que puede aportar el sistema de carga descrito en la invención, tal y como ya se intuía en los Ejemplos 7 y 8, la adición de octosilicato hinchado con CTAB, sintetizado en el Ejemplo 2, en la mezcla de caucho permite modular la propiedad del compuesto según las necesidades de la aplicación.

25 En el Ejemplo 10 se ha reproducido la mezcla y el proceso de mezcla del Ejemplo 3, salvo que la cantidad de sílice/silano incorporadas en el sistema de carga ha alcanzado 90 phr/12,9 phr, con objeto de incrementar la rigidez de la mezcla. La adición de octosilicato hinchado ha permitido una rápida mejora del valor de tangente delta, modulando la mejora dependiendo del porcentaje de adición. Para ver esta posible modulación se han realizado varios ejemplos en los que se modifican la cantidad de octosilicato hinchado con CTAB en las muestras. Las mezclas se han denominado Ejemplo 11, Ejemplo 12 y Ejemplo 13 según las mezclas contengan 2, 6 ó 10 partes de
30 este compuesto, respectivamente. Las cantidades añadidas se muestran en las Tablas VIII y IX. Por último, en el Ejemplo 11 se ha sustituido el octosilicato hinchado de la fórmula del Ejemplo 12 por montmorillonita comercial hinchada; de forma similar a lo realizado entre el Ejemplo 9 y el Ejemplo 7.

35 La adición de la carga octosilicato hinchado modifica las propiedades dinámicas notablemente, ver Tablas X y XI. Hay que encontrar el punto deseado entre mantener el módulo del compuesto y la mejoría en pérdida de energía (que se traduciría en menor consumo de combustible). Así, mientras las muestras de los Ejemplos 11 y 12 han mantenido todas las propiedades críticas (módulo, abrasión), a la vez que ha mejorado apreciablemente la pérdida de energía; en el Ejemplo 13 se han sacrificado esas propiedades para conseguir reducciones mayores en la disipación de energía, correlacionada con tangente delta. Por último señalar que el compuesto del Ejemplo 14, con montmorillonita, presenta valores muy alejados frente a los valores óptimos de la serie con octosilicato.

REIVINDICACIONES

1. Carga reforzante de caucho, que comprende la combinación sinérgica de:

- sílice precipitada con una estructura de poro definida por un máximo entre 25 nm y 35 nm, un volumen de poro total entre 1,3 cm³/g y 1,6 cm³/g, y un factor de compresión entre 1,3 10⁻² y 2,3 10⁻² MPa⁻¹, y

5 - al menos un silicato alcalino cristalino que responde a la fórmula general



donde

- M es H, Na o K,

- "x" es un número entero entre 2 y 40, e

10 - "y" es un número entero entre 1 y 20,

dicho silicato alcalino cristalino, hinchado y/o deslaminado en presencia de un compuesto orgánico catiónico en forma de sal de amonio del tipo +NR₄ según la fórmula [C_nH_{2n+1}N(CH₃)₃]⁺ para "n" igual a 12, 14, 16 ó 18.

2. Una carga reforzante de caucho según la reivindicación 1, en que dicho silicato alcalino cristalino está seleccionado entre el grupo formado por kanemita, makatita, ilerita, magadiita y kenyaíta.

15 3. Una carga reforzante de caucho según las reivindicaciones 1 ó 2, en que dicho silicato laminar está presente en una concentración de entre 0,1 y 30 phr.

4. Una carga reforzante de caucho según la reivindicación 3, en que dicha concentración es de 0,1 a 6 phr.

5. Una carga reforzante de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende sílice precipitada adicional.

20 6. Una carga reforzante de caucho según la reivindicación 5, en que dicha sílice adicional es de alta dispersión.

7. Una carga reforzante de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende al menos un componente seleccionado de entre el grupo de negro de carbono, aluminosilicato de sodio amorfo, silicealúmina amorfa, óxidos de aluminio, oxohidróxidos de aluminio, óxidos de magnesio y silicatos laminares naturales.

25 8. Una carga reforzante de caucho según la reivindicación 7, en que dichos silicatos laminares naturales son montmorillonita, esmectita y/o caolinita.

9. Una carga reforzante de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en que dicha sal de amonio es cloruro de amonio o bromuro de amonio.

10. Caucho vulcanizado que comprende una carga reforzante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

30 11. Caucho vulcanizado según la reivindicación 10, que comprende al menos un caucho diénico base seleccionado entre el grupo formado por caucho natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, copolímero de estireno y butadieno, y caucho de isopreno y butadieno, o sus mezclas.

12. Banda de rodadura de neumático que comprende caucho según una de las reivindicaciones 10 u 11.

13. Neumático que comprende caucho según una de las reivindicaciones 10 u 11.