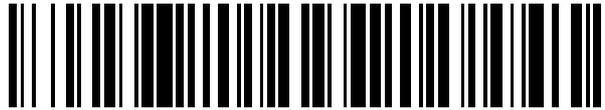


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 512**

51 Int. Cl.:

C09C 3/06 (2006.01)

C08K 9/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2008 E 08839391 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015 EP 2209854**

54 Título: **Fabricación de materiales con revestimiento para usarse como activadores en la vulcanización de sulfuro**

30 Prioridad:

18.10.2007 ZA 200708955

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

06.08.2015

73 Titular/es:

**RUBBER NANO PRODUCTS (PROPRIETARY)
LIMITED (100.0%)
ASCOT OFFICE PARK 1 ASCOT ROAD
GREENACRES
6045 PORT ELIZABETH, ZA**

72 Inventor/es:

BOSCH, ROBERT MICHAEL

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 542 512 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

Fabricación de materiales con revestimiento para usarse como activadores en la vulcanización de sulfuro

INTRODUCCIÓN

El presente invento tiene que ver con el uso de nuevos materiales como activadores en la vulcanización de goma.

CONTEXTO DEL INVENTO

El uso de óxido de zinc en la vulcanización de goma es esencial ya que juega un papel importante al activar la reacción de la vulcanización mediante su rol como un agente intermedio en las reacciones de los aceleradores, sulfuro y goma. Igualmente, el óxido de zinc incrementa los módulos de la goma y actúa como disipador térmico, permitiendo un menor desgaste de la goma. La cantidad de óxido de zinc usado en la vulcanización de la goma se encuentra principalmente entre los parámetros de 2 a 5 partes por cada centena de goma por masa. Considerando el impacto de la toxicidad del óxido de zinc en los sistemas acuáticos y teniendo en cuenta las consideraciones medioambientales presentes, sería deseable limitar la cantidad de óxido de zinc usado en la vulcanización de goma o sustituirla por completo.

Uno de los objetivos del invento es la reducción de la cantidad de óxido de zinc en la vulcanización de la goma.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS ILUSTRACIONES

La Figura 1 es un gráfico que muestra una comparativa entre los tiempos de curado conseguidos mediante el uso de diferentes activadores recubiertos del invento en comparación con ZnO en la vulcanización de la goma;

La Figura 2 es un gráfico que muestra una curva de reómetro de un activador recubierto del invento con respecto al control de óxido de zinc;

La Figura 3 es un gráfico que muestra un eje de reómetro de unos activadores recubiertos del invento con respecto a los controles; y

La Figura 4 es un gráfico que muestra un eje de reómetro de un activador recubierto del invento con respecto a los controles.

RESUMEN DEL INVENTO

Un primer aspecto del presente invento tiene que ver con un sustrato de partícula sólida que no se hidroliza y que viene recubierta con un revestimiento compuesto por sal de sodio acetometalato en complejo y por metal de transición, normalmente para usarse en la vulcanización de la goma.

El metal de transición debe ser, preferiblemente, cadmio o zinc, aunque el zinc se considera más adecuado.

El revestimiento debe contener, preferiblemente, un agente de nivelación.

El agente de nivelación debe ser, preferiblemente, un agente de nivelación no polar seleccionado a partir de 2-mercaptobenzotiazol (MBT), zinc bis (N,N-dimetilditiocarbamato (ZDMC), difenilguanidina (DPG), disulfuro bis-benzotiazol-2,2', sulfenamido N-oxidietileno-2-Benzotiazol, sulfenamido N-oxidietileneticarbomol-N-oxidietileno, disulfuro tiuram tetrametilo. Monosulfuro tiuram tetrametilo, disulfuro tiuram tetraetilo, monosulfuro tiuram tetraetilo, disulfuro tiuram tetrabencilo, monosulfuro tiuram tetrabencilo, disulfuro tiuram tetrabutilo, monosulfuro tiuram tetrabutilo, disulfuro tiuram tetraisopropilo, monosulfuro tiuram tetrasopropilo, N-ciclohexiltioftalmida, N-ciclohexilo-2-benzotiazol sulfamida, N-tert-butilo-2-benzotiazol sulfamida, 4-morfolinilo-2-benzotiazol disulfuro, depentametileno tiuram tetrasulfuro, 4,4'-ditiomorfolina, 2-mercaptotoluimidazol, etileno tiourea, trimetiltiourea, 1,3-dietiletiourea, y 1,3-dibutiltiourea, y combinaciones de los mismos.

Se prefieren los agentes de nivelación no polares 2-mercaptobenzotiazol (MBT); y zinc bis (N,N-dimetilditiocarbamato (ZDMC).

El agente de nivelación puede ser una combinación de agentes de nivelación, por ejemplo un producto de reacción 1:1 DPG-MBT.

El sustrato de partícula sólida puede estar compuesto por menos de 1 micrómetro en tamaño, normalmente con un tamaño menor a 100 nm, por ejemplo de 15 a 100nm.

5 El sustrato de partícula sólida preferiblemente tiene una superficie de $>20\text{m}^2$ por gramo, por ejemplo puede seleccionarse de sulfuro, ácido esteárico, silicio, negro de humo, dióxido de titanio, óxido de magnesio, o polímeros de bajo peso.

10 El sustrato de partícula sólida está revestido con complejo de acetometalato de sal de sodio y el metal de transición puede revestirse aún más con una capa hidrofóbica, por ejemplo una cera con un punto bajo de derretimiento (punto de derretimiento de 35 a 70, normalmente 47 a 65°C), normalmente una cera que contenga un éster de ácidos grasos saturados. El sustrato de partícula sólida está revestido con complejo de acetometalato de sal de sodio y el metal de transición cuenta normalmente con una capa hidrofóbica con un ratio (en peso) de 1:50 a 1:150, normalmente 1:100.

15 Un segundo aspecto del invento tiene que ver con el proceso de producción de un sustrato de partícula sólida revestida que no se hidrolice, y que tenga una capa de complejo de acetometalato de sal de sodio y de metal de transición; dicho proceso debe incluir los siguientes pasos:

20 proporcionar una solución que contenga un complejo de acetometalato de sal de sodio, litio, potasio o amonio, preferiblemente sodio, y metal de transición; y

revestir el sustrato de partícula sólida con la solución.

25 De acuerdo a un modelo del invento llevado a cabo, se puede preparar una solución que contenga un complejo de acetometalato de sal de sodio y metal de transición mediante la separación de una solución supernadante que contenga una cubierta ultra fina, preferiblemente no polar, nano-óxidos de metales de transición y/o sulfuros, a partir de una solución que contenga óxidos de metal de transición sólidos y/o sulfuros.

30 Se puede preparar la solución para que contenga un complejo de acetometalato de sal de sodio y metal de transición de la siguiente manera:

1. proporcionando un sistema ternario disolvente compuesto por un disolvente polar, un disolvente no polar y un disolvente intermedio que permita la miscibilidad de los tres componentes.
2. proporcionando una mezcla de sal de metal de transición y el disolvente ternario;
3. proporcionando una mezcla de una fuente de óxido o de sulfuro adecuado y el disolvente ternario;
- 35 4. si fuera necesario proporcionando una mezcla de un agente de nivelación de extremos no polares y de disolvente no polar;
5. mezclar la combinación para conseguir una solución que contenga óxido de metal de transición o partículas de sulfuro; y

40 separar el óxido de metal de transición o partículas de sulfuro de la solución para proporcionar una solución que contenga un complejo de acetometalato de sal de sodio y de metal de transición.

45 Normalmente, la solución que contiene el complejo de acetometalato de sal de sodio y de metal de transición se elimina del óxido de metal de transición o de las partículas de sulfuro como solución supernadante.

Preferiblemente, eliminar el disolvente no polar de la solución que contiene un complejo de acetometalato de sal de sodio y de metal de transición para proporcionar una solución acuosa.

50 Puede usarse cualquier sal de metal de transición soluble, aunque se prefiere el acetato de zinc o acetato de cadmio como sal de metal de transición para conseguir una solución acuosa.

Como fuente de óxido o de sulfuro se puede usar cualquiera de NaOH, LiOH, KOH, NH_4OH , Na_2S , Li_2S , K_2S , H_2S y tioacetamina, preferiblemente NaOH.

55 El agente de nivelación no polar puede seleccionarse a partir de 2-mercaptobenzotiazol (MBT), zinc bis (N,N-dimetiltiocarbamato (ZDMC), difenilguanidina (DPG), bis-benzotiazol-2,2'-disulfuro, N-oxydietileno-2-benzotiazol-sulfenamida, N-oxidietileneticarbomoyl-N-oxidietileno sulfenamida, tetrametil tiuram disulfuro, tetrametil tiuram monosulfuro, tetraetil tiuram disulfuro, tetraetil tiuram monosulfuro, tetrabencilo tiuram disulfuro, tetrabencilo tiuram monosulfuro, tetrabutilo tiuram disulfuro, tetrabutilo tiuram monosulfuro, tetraisopropilo tiuram disulfuro, tetraisopropilo tiuram monosulfuro, N-ciclohexiltiophtalimida, N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida, N-tert-butilo-2-benzotiazol sulfenamida, 4-morfolinilo-2-benzotiazol disulfuro, dipentametieno tiuram disulfuro, dipentametileno tiuram monosulfuro, dipentametieno tiuram tetrasulfuro, 4,4'-ditiomorfolino, 2-mercaptotoluidimazole, etileno tiourea, trimetiltiourea, 1,3-dietidietiletiourea, y 1,3-dibutiltiourea, y combinaciones de las mismas.

Los agentes de terminación de cadena preferentes son 2-mercaptobenzotiazol (MBT); y zinc bis (N,N-dimetilditiocarbamato (ZDMC).

5 El agente de terminación de cadena puede ser una combinación de agentes de terminación de cadena, por ejemplo un producto de reacción 1:1 DPG-MBT. EL producto de reacción de MBT y DPG se forma normalmente a 150°C y reacciona durante 5 min permitiendo después que se enfríe y se solidifique.

10 El sustrato de partícula sólida se selecciona preferiblemente a partir de material que no se hidroliza y cuenta preferiblemente con un área de superficie dentro de un agama >20m² por gramo, por ejemplo puede seleccionarse de sulfuro, ácido esteárico, silicio, negro de humo, dióxido de titanio, óxido de magnesio, o polímeros de bajo peso.

15 El sustrato de partícula sólida cuenta con partículas con un tamaño menor a 1 micrómetro, siendo normalmente menor a 100nm, por ejemplo 15nm a 100nm.

La cantidad de solución supernadante que se usa para el revestimiento del sustrato sólido puede determinarse de acuerdo a un ratio de recubrimiento de entre 1:100 a 1:10000, normalmente 1:1000. Este ratio de recubrimiento se expresa como la masa inicial de la sal del metal de transición: masa del sustrato.

20 El sustrato de partícula sólida recubierto con un complejo de acetometalato de sal de sodio y metal de transición puede revestirse aún más con una capa hidrofóbica, con cera con un punto de derretimiento bajo, por ejemplo (punto de derretimiento de 35 a 70, siendo normalmente 47 a 85°C). Normalmente la cera lleva un éster de ácidos grasos saturados. El sustrato de partícula sólida recubierto con un complejo de acetometalato de sal de sodio y metal de transición lleva normalmente una capa hidrofóbica con un ratio (en peso) de 1:50 a 1:150, normalmente 1:100.

30 De acuerdo a un tercer aspecto del presente invento, se ha proporcionado un compuesto de goma que contiene un relleno compuesto de al menos una goma que contiene insaturación olefínica y un sustrato de partícula sólida inerte con un complejo de acetometalato de sal de sodio y metal de transición, como se ha descrito arriba.

De acuerdo a un tercer aspecto del presente invento, se ha proporcionado un método de procesamiento del compuesto de goma que contiene al menos una goma con insaturación olefínica y un sustrato de partícula sólida inerte con un complejo de acetometalato de sal de sodio y metal de transición, como se ha descrito arriba.

35 **DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL INVENTO**

40 WO 2007/135649 (cuyo contenido se incluye en el siguiente como referencia) describe un proceso de producción de cubiertas de nano-óxido de metal de transición no polar, que incluye óxido de zinc, y el uso de estos óxidos de metal de transición en el proceso de vulcanización de la goma. La solución supernadante recubierta a partir del proceso descrito arriba contiene material residual, el cual contiene un complejo de acetometalato de sal de sodio y metal de transición. Se cree que la superficie de nano-óxido de metal (nano-óxido de zinc) en el proceso cataliza la formación del complejo de acetometalato. Ahora se ha sabido, de forma inesperada, que mediante el revestimiento de sustratos relativamente inertes a combinaciones de agua/alcohol que usan la solución supernadante, dichos sustratos revestidos pueden usarse como activadores en la vulcanización de la goma.

45 Se puede preparar una solución que contenga un complejo de acetometalato de sal de sodio y metal de transición mediante:

- 50 1. proporcionar un sistema de disolvente ternario que comprenda un disolvente polar, un disolvente no polar y un disolvente intermedio que permita la miscibilidad de los tres componentes;
2. proporcionar una mezcla de una combinación de sal de metal de transición y el disolvente ternario;
3. proporcionar una mezcla de una fuente adecuada de óxido o de sulfuro y el disolvente ternario;
4. Si es necesario, proporcionar una mezcla de agente de terminación de cadena no polar y el disolvente no polar;
- 55 5. Mezcla la combinación para conseguir una solución que contenga óxido de metal de transición o partículas de sulfuro; y
6. separar el óxido metal de transición o las partículas de sulfuro de la solución para conseguir una solución que contenga un complejo de acetometalato de sal de sodio y metal de transición.

60 Aunque el sistema de disolvente ternario descrito arriba lleva agua/isopropanol/diclorometano, el sistema de disolvente usado puede relacionarse a cualquiera de los tres sistemas de componentes en los que un componente es polar, el otro componente es no polar y el disolvente intermedio se usa para permitir la miscibilidad de los tres componentes. Preferiblemente, el disolvente es un sistema alcano de agua/alcohol/cloro. En una de las muestras del

invento, se usa una combinación de agua, isopropanol y diclorometano. El agua y el isopropanol permiten la disolución del acetato de zinc (o de otra sal de metal de transición) y el hidróxido de sodio, al tiempo que el diclorometano permite la disolución del acelerador de la vulcanización, MBT. Sin embargo, sería conveniente que otros disolventes que se puedan usar tuvieran los mismos efectos (tales como el etanol, metanol, n-propanol, etileno glicol, butanol, cloroformo y dicloroetano). Preferiblemente se usa un ratio de 60:30:10 de isopropanol:agua:diclorometano. Sería conveniente, sin embargo, el uso de cualquier otro ratio miscible que se pudiera usar. Preferiblemente el diclorometano no excede el 20% de las partes por peso, aun mejor, en no más del 15% de las partes por peso, idealmente en no más del 10% de las partes por peso. Más allá de estos valores el sistema ya no es miscible y se separa en dos fases. Preferiblemente, el diclorometano está presente en una cantidad de 1-10% de partes por peso. EL incremento del agua también limita la solubilidad del diclorometano. En una producción mejorada del presente invento, el sistema incluye 60*80% de isopropanol, 20-30% de agua y 1-10% de diclorometano (todas las partes por peso).

Puede usarse cualquier sal soluble de metal de transición, aunque la sal de metal de transición que se prefiere es la de acetato de zinc o acetato de cadmio, siendo la de acetato de zinc la preferida.

Se puede usar cualquiera de las siguientes fuentes de óxido o de sulfuro: NaOH. LiOH. KOH. NH₄OH, Na₂S, Li₂S, K₂S, H₂S y tioacetamida, preferiblemente la NaOH.

El agente de terminación de cadena no polar es útil principalmente en la vulcanización de la goma, por ejemplo: 2-mercaptobenzotiazol (MBT) para activar las curas de sulfenamida; y zinc bis (N,N-dimetilditiocarbamato (ZDMC) para activar las cura de tiuram. Otros agentes de terminación de cadena que pueden usarse son: difenilguanidina (DPG), bis-benzotiazol-2,2'-disulfuro, N-oxidietileno-2-benzotiazol-sulfenamida, N-oxidietileno tiocarbamoil-N-oxidietileno sulfenamida, tetrametilo tiuram disulfuro, tetrametilo tiuram monosulfuro, tetraetilo tiuram disulfide, tetraetilo tiuram monosulfide, tetrabencilo tiuram disulfuro, tetrabencilo tiuram, monosulfuro, tetrabutilo tiuram disulfuro, tetrabutilo tiuram monosulfuro, tetraisopropilo tiuram disulfuro, tetraisopropilo tiuram monosulfuro, N-ciclohexiltioftalimida, N-ciclohexilo-2-benzotiazol sulfenamida. N-tert-butilo-2-benzotiazol sulfenamida, 4-morfolinilo-2-benzotiazol disulfuro, dipentametileno tiuram disulfuro, dipentametileno tiuram monosulfuro, dipentametileno tiuram tetrasulfuro, 4,4'-ditiomorfolino, 2-mercaptotoluimidazol, etileno tiourea, trimetiltiourea, 1,3-dietiletiourea, y 1,3-dibutiltiourea.

El agente de terminación de cadena puede ser una combinación de agentes de terminación de cadena, por ejemplo con un ratio 1:1 DPG-MBT de producto de reacción (DPG-MBT) para activar las curas guanidinas. El producto de reacción de MBT y de DGP se forma a 150°C y reacciona durante 5 min, permitiendo después que se enfríe y se solidifique.

Este invento permite la creación de un activador mejorado químicamente de forma específica para activar los diferentes tipos de aceleradores que se usan. Esto significa que puede "cortarse" para activar la vulcanización del tipo sulfuro acelerado de sulfenamida, tiuram y guanidina. Esto se hace en la práctica para permitir diferentes tipos de productos acabados específicos a sistema de aceleración.

En una de las muestras del invento, el paso 5 conlleva la combinación de 2 y de 3 para crear una combinación 5 y añadir 4 a 5. En una muestra alterada de este invento, el paso 5 se substituye añadiendo una porción, por ejemplo, la mitad de 4 a 2. 3 y 4 se añaden de forma alternativa para precipitar el óxido o el sulfuro.

En el caso de llevar a cabo el invento, el sistema disolvente va pre-combinado y dividido en dos porciones iguales. En una porción la sal de metal de transición, por ejemplo, la de acetato de zinc, se disuelve y en la otra porción la fuente de óxido o sulfuro, por ejemplo, hidróxido de sodio se disuelve. Se usa una pequeña cantidad de diclorometano para disolver a MBT u otro agente de terminación de cadena. La cantidad de reagentes se determinan estequiometricamente. La cantidad de MBT se usa a no más de 0.15 veces, preferiblemente a no más de 0.10 veces la cantidad de acetato de zinc.

Se prevé que cualquier agente compatible pueda usarse para ejecutar el rol limitador. La mayoría de los aceleradores de goma y de los ingredientes activos son no-polares.

La temperatura y el tiempo de reacción puede variarse y debería haber control respecto a los cristales formados. La reacción de temperatura normal respecto a la combinación de acetato de zinc es de entre 30 y 50 grados centígrados (°C) cuya temperatura facilita la solubilidad del acetato de zinc en la mezcla disolvente.

Debido a que se trata de un sistema ternario, el punto de ebullición del diclorometano se aumenta y no se evapora. La temperatura de reacción puede ser de hasta 0°C, pero cuanto más baja la temperatura menos se disuelve el

agente de terminación de cadena. Como tal, el método funciona entre el punto de congelación y el de ebullición de la combinación disolvente ternaria preparada.

5 El tiempo de reacción es preferiblemente de no más de 60 segundos, siendo mejor no más de 40 segundos e idealmente no más de 30 segundos antes de añadir el agente de terminación de cadena no polar, por ejemplo la solución MBT. El tiempo de reacción es preferiblemente de más de 2 segundos, siendo preferible más de 5 segundos, e incluso más de 10 segundos, siendo 15 segundos el tiempo perfecto.

10 El sol-gel resultante se calienta preferiblemente al vacío para que el disolvente no polar, por ejemplo diclorometano, sea eliminado y el nano-óxido o nano-sulfuro de metal sólido terciario se asiente y se elimine de la solución supernadante de agua/isopropanol para proporcionar una solución que contenga un complejo de sal de sodio acetometalato y metal de transición.

15 El supernadante se diluye para que se humedezca el sustrato sólido. Cualquier disolvente de agua miscible que sea inerte al sustrato a revestir puede usarse para este propósito. El disolvente preferido es isopropanol, fácil de evaporar y de secar.

20 A la solución diluida se le añade un sustrato sólido inerte para formar la combinación. El sustrato de partícula sólida debe tener un área de superficie alta (por ejemplo, en la gama de >20m² por gramo) y puede seleccionarse a partir de material que no se hidroliza. Puede seleccionarse sulfuro, ácido esteárico, silicio, negro de humo, dióxido de titanio, o polímeros de bajo peso.

25 La cantidad de supernadante que se usa para el revestimiento del sustrato sólido viene determinado de acuerdo al ratio de revestimiento. El ratio de revestimiento se expresa como masa inicial de sal de metal de transición: masa del sustrato. Este ratio está entre los parámetros de 1:100 y 1:10000, normalmente 1:1000. Este valor varía de acuerdo al área de la superficie del sólido añadido a la solución.

30 Tras completar el revestimiento, la mezcla se seca al vacío (este método de secado permite que los disolventes puedan reutilizarse). Un sustrato de partícula sólida inerte (de partículas de menos de un micrómetro, normalmente de menos de 100nm) y revestida con un complejo de acetometalato e sal de sodio y de metal de transición.

35 Según la realización preferida del invento, el sustrato de partícula inerte sólida revestido por un complejo de acetometalato e sal de sodio y de metal de transición cuenta con una capa hidrofóbica extra, por ejemplo una cera de punto de derretimiento bajo (47 a 65°C), normalmente una cera que comprenda un éster de ácidos grasos saturados. El sustrato de partícula inerte sólida revestido con un complejo de acetometalato de sal de sodio y de metal de transición cuenta con una capa hidrofóbica con un ratio (en peso) de 1:50 a 1:150, siendo normalmente de 1:100.

40 El sustrato de partícula inerte sólida revestido con un complejo de acetometalato de sal de sodio y de metal de transición revestido con una capa hidrofóbica puede usarse en métodos de preparación de composiciones de goma como la descrita en WO 2007/135650 (el contenido de la misma está incorporada en esta referencia).

45 Por consiguiente, según al tercer aspecto de este invento existe la posibilidad de composición de goma con un relleno que comprenda al menos una goma con insaturación olefínica y un sustrato de partícula inerte sólida revestido con un complejo de acetometalato de sal de sodio y de metal de transición.

50 La composición de goma puede ser de goma sulfuro-vulcanizada. La composición de goma sulfuro – vulcanizada puede prepararse mediante el calentamiento de la goma de acuerdo con el invento a una temperatura de 100°C o más de 200°C o menos en presencia de un agente sulfuro-vulcanizante.

55 Según un cuarto aspecto de este invento, hay un método de procesamiento de composición de goma que contiene al menos una goma con insaturación olefínica con un complejo de acetometalato de sal de sodio y de metal de transición. El método de procesamiento de la composición de la goma contiene al menos una goma con insaturación olefínica y un sustrato de partícula inerte sólida revestido con un complejo de acetometalato de sal de sodio y de metal de transición que incluya el procesamiento con un aditivo de procesamiento.

El término “phr” tal y como se usa aquí, y de acuerdo a la práctica convencional, se refiere a las “partes por peso de un material respectivo por 100 partes por peso de la goma, o elastómero”.

60 La composición de la goma comprende menos de 2phr, preferiblemente de menos de 1.9 phr, mejor de menos de 1.8 phr, siendo ideal que sea en torno a 1.7 phr de un sustrato de partícula inerte sólida revestido. Sería conveniente que se use una mayor carga, aunque dichas cargas sean contra intuitivas respecto al objetivo de este invento. La composición de goma incluye más de 0.1 phr, preferiblemente mayor a 0.2 phr, siendo preferible más de 0.3 phr y

aún mejor mayor de 0.5 phr de substrato de partícula inerte sólida revestido con un complejo de acetometalato de sal de sodio y de metal de transición.

5 Respecto a un aspecto preferido de este invento, el substrato de partícula sólida inerte revestida con un complejo de acetometalato de sal de sodio y metal de transición tiene un diámetro de menos de 100 nanómetros.

10 El substrato de partícula sólida inerte revestida con un complejo de acetometalato de sal de sodio y metal de transición puede usarse para procesar gomas sulfuro-vulcanizables o elastómeros con insaturación olefínica. La frase "gomas o elastómeros con insaturación olefínica" tiene como intención incluir tanto la goma natural y sus
 15 diversas formas primas y recuperadas, al igual diversas gomas sintéticas, incluyendo aunque no limitándose a polisopreno sintético, polibutadieno y goma butadiena estirena. En la descripción de esta invención, el término "goma" y "elastómero" pueden usarse de forma intercambiable, a menos que se indique lo contrario. Los términos "composición de goma" y "goma compuesta" se usan de forma intercambiable para referirse a la goma que ha sido
 20 mezclada o combinada con varios ingredientes y materiales, y dichos términos son bien conocidos por aquellos que sepan del arte de la composición de goma. Un ejemplo de polímeros sintéticos es la homopolimerización de productos de butadieno y sus homólogos y derivados, por ejemplo, metilbutadieno, dimetilbutadieno y pentadieno, al igual que copolímeros como aquellos formados a partir de butadieno o sus homólogos y derivados con otros monómeros insaturados. Algunos ejemplos específicos de gomas sintéticas son el neopreno (que incluye cis 1,4-polisopreno), goma de butilo, goma de halobutilo como la goma de clorobutilo o goma de bromobutilo, goma de
 25 estireno/isopreno/butadieno, copolímeros de 1.3-butadieno o isopreno con monómeros como el estireno, acrilonitrilo y metilo metacrilato, a la vez que terpolímeros de etileno/propileno, también conocidos como monómero de etileno/propileno/dieno (EPDM) y, en particular, terpolímero de etileno/propileno/diciclopentadieno. Como ejemplos adicionales de gomas que pueden usarse incluimos los polímeros de silicona-acoplada y de estaño acoplado ramificados en estrella. La goma preferida o los elastómeros son el polisopreno, el polibutadieno y SBR.

25 En una de las creaciones del invento, la composición de la goma comprendía al menos dos gomas de dieno. Se prefiere una combinación de dos o más gomas como la goma cis 1.4 de polisopreno (natural o sintética, aunque se prefiere la natural), goma 3.4 de polisopreno, goma de estireno/isopreno/butadieno, polimerización de emulsión y solución de gomas derivadas de estireno/butadieno, gomas cis 1.4 de polibutadieno y polimerización por emulsión
 30 con copolímeros preparados de butadieno/acrilonitrilo. La goma 3.4 de polisopreno (3.4-PI) se considera beneficiosa para la mejora de la tracción de la rueda cuando se usa en la composición de la banda de rodadura del neumático. El 3.4-PI, y su uso, se describe completamente en U.S.Pat.No. 5087668. EL cis 1.4 de la goma de polibutadieno (BR) se considera beneficioso para la mejora del desgaste de un neumático.

35 Aquellos que conocen la materia saben fácilmente que la composición de la goma se puede componer por métodos generalmente conocidos en el arte de la composición del neumático, como la mezcla de varias gomas constituyentes de sulfuro vulcanizable con varios materiales aditivos de uso común, como donantes de sulfuro, ayudas de cura, como los aceleradores, activadores y retardantes, y aditivos de procesamiento como aceites, resinas que incluyen
 40 resinas adherentes y plasticificantes, rellenos, pigmentos, ácidos grasos, ceras, antioxidantes y antiozonantes y agentes peptizantes.

45 Aquellos que conocen la materia saben que, dependiendo del uso que se tenga del material (gomas) de sulfuro vulcanizable y de sulfuro vulcanizado, los aditivos mencionados arriba se seleccionan y usan en cantidades convencionales. Un ejemplo representativo de donantes de sulfuro es el sulfuro elemental (sulfuro libre), un disulfuro amino, polisulfuro polimérico y aductos de olefina de azufre. Preferiblemente, el agente sulfuro-vulcanizante es el sulfuro elemental. El agente sulfuro-vulcanizante puede usarse entre cantidades que van de los 0.5 a los 9phr, prefiriéndose de 1.5 a 6phr. Las cantidades normales de resinas adherentes, si se usan, es de 1phr a 50phr. Dichas
 50 ayudas de procesamiento pueden incluir, por ejemplo, aceites de procesamiento aromático, nafténico y/o parafínico. Las cantidades de antioxidantes típicas van de 1 a 5phr. Los antioxidantes representativos pueden ser, por ejemplo, difenilo-p-penilenediamino y otros (1978), páginas 344 a 346. Las cantidades normales de antiozonantes van de 1 a 5phr. Las cantidades típicas de ácidos grasos, si se usaran, los cuales pueden incluir ácido esteárico, va de 0.5 a 3 phr. Las cantidades normales de ceras van de 1 a 5 phr. A menudo se usan ceras microcristalinas. Las cantidades de peptizantes pueden ser, por ejemplo, pentaclorotiopenol y disulfuro dibenzamidodifenilo.

55 Siempre que el nano-óxido de metales de transición funcionalizada y/o las partículas de sulfuro descritas en WO 2007/135650 incremente los módulos de la goma y actúe como disipador de calor, el substrato de partícula sólida inerte revestida con un complejo de acetometalato de sal de sodio y metal de transición del presente invento sólo actúa como un activador en la reacción de la vulcanización de goma. De esa forma, es necesario incluir más
 60 sustancias para ofrecer estas propiedades al producto de goma final.

Por ello, la formulación también comprende un módulo de agente de incrementación. El módulo de agente de incrementación puede ser un metacrilato de metal como el metacrilato de zinc, u otros metacrilatos de metal. El

metacrilato de zinc preferido es el ZDMA y/o ZMMA acrilato de zinc. La formulación puede ir de 1-5 phr del módulo de agente de incrementación.

Además, la formulación comprende:

5 Un agente de volumen y un agente de incremento de la densidad. El agente de volumen y el agente de incremento de la densidad es normalmente sulfato de bario y puede ir de 0-5 phr de la formulación; y un óxido de metal, tipo óxido de calcio, como agente secante para proteger al ingrediente activo.

10 En una creación del primer aspecto del presente invento, la composición de la goma es sulfuro curado o vulcanizado. Los aceleradores pueden usarse para controlar el tiempo y/o la temperatura requerida para la vulcanización y para mejorar las propiedades del vulcanizado.

15 La composición de la goma del invento para varios propósitos. Por ejemplo, la composición de la goma, preferiblemente sulfuro vulcanizado, puede tener la forma de un neumático, una correa o una manguera. En el caso de un neumático, puede usarse para varios componentes de neumáticos. Dichos neumáticos pueden construirse, darse forma, moldearse y durarse mediante varios métodos, bien conocidos, y que serán evidentes para aquellos que estén conozcan dicho arte. Preferiblemente, la composición de la goma se usa en la banda de rodadura de un neumático. Como puede apreciarse, el neumático puede ser un neumático de pasajeros, de avión, de camión y similar. Preferiblemente, el neumático es de pasajeros. El neumático puede ser también radial o diagonal, aunque se prefiere el radial.

20 En resumen, este invento permite una reducción sin precedentes del óxido de metal de transición y/o el sulfuro de la composición de la goma, si se desea, sin el impacto negativo en el proceso de cura o vulcanización debido a la alta dispersividad y a la alta actividad química de la nanoescalada. Además, la inclusión de más acelerantes puede evitarse si se desea.

25 En una creación del presente invento, se puede añadir un sustrato de partícula sólida inerte revestido con nano-óxido de metal de transición ultrafino y funcionalizado y/o partículas de sulfuro a un concentrado de color, incluyendo al menos un polímero. La preparación de dicho concentrado de color se describe con más detalle en U.S. Pat. No. 6555606, cuyo contenido se incluye aquí como referencia. Preferiblemente, el polímero es uno de los que se quiere añadir a la composición de la goma. Este concentrado de color se mezcla con un compuesto preparado de goma, preferiblemente en una etapa no productiva. La cantidad de sustrato de partícula sólida inerte revestido con nano-óxido de metal de transición ultrafino y funcionalizado y/o partículas de sulfuro a un concentrado de color es tal que la composición de la goma va de 0.1 a 1.0 phr. Por ejemplo 0.8 phr, 0.6 phr o 0.4 phr correcto, de óxido de metal de transición y/o sulfuro tras la mezcla.

30 De nuevo, este proceso permite una reducción sin precedentes del óxido de metal de transición y/o sulfuro en la composición de la goma sin un impacto negativo en el proceso siguiente de cura o vulcanización debido a la alta dispersividad y actividad química del nano-óxido de metal de transición escalado y/o a las partículas de sulfuro.

El invento se va a describir ahora, haciendo referencia a los siguientes ejemplos, aunque sin limitarse a ellos.

45 EJEMPLOS

Ejemplo 1

50 Se reaccionó 22,4g de acetato de zinc con 8.1g de NaOH. 0.017g de MBT y se usó 0.031g de ZDMC como agentes de terminación de cadena. Se preparó una mezcla disolvente de 2800 ml de isopropanol. 1400 ml de agua y 350 ml de diclorometano. Se añadió 50ml de este diclorometano a la mezcla de agua/isopropanol. Se usaron 300 ml para disolver los agentes de terminación de cadena. Se calentó la mezcla disolvente a 50°C. la mezcla se dividió después en 2 partes iguales y el acetato de zinc y el hidróxido de sodio se disolvieron por separado en las mezclas respectivas. Los recipientes A y B se mezclan juntos y se deja que reaccionen por 30 a 60 segundos. El agente de terminación de cadena se añade entonces. Se aumenta ahora el calor para que todo el diclorometano se evapore y se recoja fuera. Una vez la solución no cuenta con diclorometano (lo cual se aprecia en la reducción de volumen) la solución se dejó enfriar y estabilizarse. El nano-óxido sólido de zinc se ha depositado en el fondo del frasco de reacción. El supernadante se decantó fuera del recipiente y la reacción de la solución se usó entonces para activar el sustrato seleccionado (reflejados en la Figura 1).

60 Por cada 220 g de acetato de zinc usado se forman ~80g de nano-óxido de zinc, ~160g de acetate de sodio y una pequeña cantidad de acetatometalato. Normalmente menos de un gramo por reacción de ese tamaño. El volumen del disolvente es normalmente 2 litros de disolvente total por 20g de ZnAc usado.

La solución se secó entonces y el disolvente se recuperó al abandonar el sustrato de partícula sólida inerte revestido con nanopartículas de óxido de zinc.

Ejemplo 2

5 En el Ejemplo 1 se formó silicio funcionalizado. Una vez se formó la solución acuosa y se eliminó el nano-óxido de zinc, se añadieron 2000g de silicio con suficiente isopropanol para humedecer el silicio. Este concentrado se secó y en la Figura 2 se muestra el silicio activo para la vulcanización de sulfuro. El silicio activado se muestra como RNPX.

Ejemplo 3

10 La Figura 1 muestra una comparativa de tiempos de cura conseguidos mediante el uso de diferentes sustratos revestidos como activadores en vulcanización de goma en comparación a ZnO (óxido de zinc estándar en uso normal). El ratio de revestimiento fue de 1 a 100 por masa (esto se relaciona a la cantidad de acetato de zinc precursor en la reacción respecto a la cantidad de sustrato revestido. Lo que significa que se puede revestir 1g de ZnAc reaccionando 100g de sustrato – la media de revestimiento real de material activo a sustrato es mucho menor, ya que el rendimiento real del producto es menor ya que la mayoría del material se convierte de ZnAc a ZnO. Un pequeño componente (<5%) forma acetometalato de Sodio de Zinc. La goma en este caso es goma IR de isopreno y ZMBT curativo (sal de mercaptobenzotiazol de zinc).

20 El gráfico muestra sulfuro revestido, negro de humo, TiO₂, silicio y ácido esteárico. Los tamaños de las partículas van de nano-tamaños (para negro de humo variando por grado) a tamaños micrométricos en el sulfuro y esteáricos etc. Tenga en cuenta que el ácido esteárico se derrite a temperatura de cura, al igual que el sulfuro. El TiO₂ tiene un tamaño de unos 8-300nm (dependiendo del grado y del proveedor). El silicio se precipita y tiene un tamaño que va de los 5 a los 40nm. nZnO está revestido con nano-óxido de zinc preparado por el proceso descrito en WO 2007/135649. ZnO es óxido de zinc normal revestido de acuerdo al invento, y nZnO es nano-óxido de zinc obtenido a partir de Aldrich y revestimiento de acuerdo al invento.

25 La Figura 1 muestra que la sustitución de óxido de zinc con los sustratos revestidos obtenidos en el proceso de invención resulta en una reducción del tiempo de cura. Los resultados ZAM del agente de terminación en cadena residual. El tiempo de quemadura es inseguro y no de uso práctico.

Ejemplo 4

35 La figura 2 es un ejemplo de cómo RNPX (el silicio activado descrito en el Ejemplo 2) se comporta como activador de la vulcanización de la goma. La respuesta de torsión es inferior, pero el tiempo es más rápido en comparación con un control ZnO. Debe tenerse en cuenta que es un simple 1 parte de todos los procesos curativos (CBS y sulfuro) con 1 parte de activador.

40 El módulo de la goma no se incrementa mediante este material, sólo activa la reacción de la vulcanización, se requiere añadir más agentes para incrementar los módulos. Esto es independiente del activador que se carga, y único al sistema de activación ya que los niveles de óxido de zinc determinan la activación y los módulos de forma sinérgica.

Ejemplo 5

45 El invento reemplaza al ZnO en las muestras de control con una media de 1 phr de RNPX al líquido activador para la masa estándar de ZnO (normalmente 3 phr). Cuenta con un módulo de agente incrementador añadido y las propiedades se determinan en comparación con los materiales de control ZnO. Se muestran favorables. Esto se hace en las tablas 1-7 de abajo. RNPX es el sistema líquido que reemplaza al ZnO en las gomas de control. Los módulos de agentes incluyen CaO MgO y ZMMA (metacrilato de zinc).

50 La tabla de abajo es una formulación de goma de banda de goma extensible estándar.

55

60

Tabla 1

BANDA	Phr
NR	100.00
N550	57.00
Aceite de Paraf	20.00
S8	1.70
TBBS	1.70
TMTD	0.20
HSt	2.00
ZnO	3.00

5 Las Tablas 2 y 3 de abajo muestran la formulación estándar de la Tabla 1 en comparación con las formulaciones en las que ZnO es eliminado y sustituido con RNPXx (el silico activado del Ejemplo 2) y que ZnO pueda substituirse de forma efectiva con las partículas revestidas del invento.

Tabla 2

Componente	Contenido ZnO	Notas
Control de la tracción de la goma	100%	Control estándar
Banda RnPX (no módulos)	0%	1phr RNPX, No ZnO
Banda RnPX 0.1ZnO / 3 phr S8	3%	Restaurar algunos módulos con ZnO e incremento de S8
Banda 3 phr S8/0.1 phr RNPX	0%	Niveles inferiores RNPX
Banda (2 phr CaO/5 phr Al2O3/ 1 phr RNPX)	0%	Módulos agentes añadidos

Tabla 3

	Uts	Stdev	Mod 100	Mod 200	Mod 300	Ext en frenado	Tensión
Control de la tracción de la goma	19.77	2.40	2.615	6.883	12.793	328.20	422.20
Banda RnPX (no módulos)	12.83	0.27	1.252	3.132	6.222	428.37	490.77
Banda RnPX 0.1ZnO / 3 phr S8	20.18	0.63	1.880	5.285	10.359	435.43	480.27
Banda 3 phr S8/0.1 phr RNPX	16.65	1.79	1.515	4.482	8.806	393.23	367.43
Banda (2 phr CaO/5 phr Al2O3/ 1 phr RNPX)	20.04	0.66	1.510	4.209	8.689	451.87	485.17

10

La Tabla 4 de abajo es una puerta de vehículo estándar y la formulación de la goma de sellado de la ventana.

Tabla 4

EDPM	Phr
Keltan 8340	100.00
Aceite de parafina	110.00
N550	175.00
CaO	12.00
ZDBC	2.00
MBTS	0.75
MBT	0.75
TMTD	1.00
S8	1.50
ZnO	4.00
HSt	1.00

15

Las Tablas 5, 6 y 7 de abajo muestran la formulación estándar de la Tabla 4 en comparación con las formulaciones en las que el ZnO se elimina y substituye con RNPX (silicio activado del Ejemplo 2) y que ZnO puede substituirse de forma efectiva con las partículas revestidas del invento.

5

Tabla 5

Compuesto	ZnO	Notas
Control EPDM	100%	EPDM estándar
EPDM RNPX substituyendo a ZnO (sin módulo)	0%	Sin módulos, 1phr RNPX
EPDM CBS sólo	0%	Sin módulos, 2 phr CBS para todas las curas
EPDM (ZMMA 100)	31%	ZMMA como módulos, 1phr RNPX
EPDM (ZMMA 55)	16%	ZMMA inferiores con Baritinas, 1phr RNPX

Tabla 6

	Uts	Stdev	Mod 100	Mod 200	Mod 300	Ext en frenado	Tensión
EPDM Control	9.26	0.41	0.297	0.608	0.865	263.23	377.43
EPDM RNPX substituyendo ZnO (sin módulo)	3.03	0.02	0.160	0.264	0.322	235.00	397.93
EPDM CBS solo	3.84	0.01	0.139	0.256	0.346	285.03	397.93
EPDM (ZMMA 100)	10.41	0.42	0.385	0.710	0.986	259.73	377.17
EPDM (ZMMA 55)	9.20	0.21	0.275	0.564	0.803	307.03	450.70

10

Tabla 7

Muestra	Torsión mín	Torsión máx	Tiempo de quemado (seg)	Tiempo de torsión de máx (seg)	T90
EPDM Control	4.2	26	1'12"	8'30"	4'42"
EPDM Z4	4.8	35	1'18"	7'05"	3'23"
EPDM Z5	2.8	25.5	1'03"	7'00"	3'30"

Ejemplo 6

15

Tal y como se explica en el Ejemplo 1, se inicia un proceso de reacción con acetato de zinc e hidróxido de sodio. Los agentes de terminación en cadena se modifican para que incluyan MBT (mercaptobenzotiazol) y DPG (difenil guanidina).

20

El substrato sólido seleccionado para esta reacción es óxido de magnesio ligero un área de superficie muy alta de nano-partícula de MgO). Se usa el proceso estándar de secar mediante aire caliente a 105°C

25

Se introduce entonces polvo sólido a una media de 1:100 en un producto de cera con un punto de derretimiento bajo para facilitar la dispersión en la matriz de la goma sobre la combinación. Se usa cera Strukol® **WB222** (un estero de ácidos grasos saturados disponible a partir de Strukol Company of America). El producto resultante se probó (usando las composiciones mezcladas mostradas de la Tabla 8 de abajo) y el comportamiento de cura se muestra en la Figura 4. El réometro se realiza sobre goma natural estándar y se lleva a cabo a 150°C.

Tabla 8

Reagente	RNPX	CBS	DPG
Substrato de RNPX puro	0	1.25	1.25
RNPX en proceso de cera	1.25	0	0
MgO	1.25	0	0
CBS	0.625	1.25	0
DPG	0.625	0	1.25
S8	1.25	1.25	1.25

REIVINDICACIONES

1. Un sustrato de partícula sólida que no se hidroliza, revestido con una capa que contiene un complejo de acetometalato de sal de sodio y transición de metal.
- 5 2. El sustrato de partícula sólida, tal y como se especifica en la especificación 1 y 2, donde el metal de transición es cadmio o zinc, aunque preferiblemente se prefiera zinc.
- 10 3. El sustrato de partícula sólida, tal y como se especifica en la especificación 1 y 2, donde el revestimiento contiene un agente de terminación de cadena, preferiblemente no polar del tipo 2-mercaptobenzotiazol (MBT), zinc bis (N,N-dimetilditiocarbamato (ZDMC), difenilguanidina (DPG), bis-benzotiazol-2,2'-disulfuro, N-oxidietileno-2-benzotiazol-sulfenamida, N-oxidietilenetiocarbamoil-N-oxidietileno sulfenamida, tetrametilo tiuram disulfuro, tetrametilo tiuram monosulfuro, tetraetilo tiuram disulfuro, tetraetilo tiruram monosulfuro, tetrabenzilo tiuram disulfuro, tetrabenzilo tiuram monosulfuro, tetrabutilo tiuram disulfuro, tetrabutilo tiuram monosulfuro, tetraisopropilo triuram disulfuro, tetraisopropilo triuram monosulfuro, N-ciclohexiltioftalimida, N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida, N-tert-butilo-2-benzotiazol sulfenamida, 4-morfolinilo-2-benzotiazol disulfuro, dipentametileno tiuram disulfuro, dipentametileno tiuram monosulfuro, dipentametileno tiuram tetrasulfuro, 4,4'-ditiomorfolina, 2-mercaptotoluimidazol, etileno tiourea, trimetiltiourea, 1,3—dietiletiourea, y 1,3-dibutiltiourea, y combinaciones de las misma, aunque se prefiere 2-mercaptobenzotiazol (MBT o zinc bis (N,N-dimetilditiocarbamato (ZDMC).
- 15 4. El sustrato de partícula sólida, tal y como se especifica en las especificaciones 1 y 3, donde el agente de terminación de cadena es una combinación de agentes de terminación de cadena.
- 20 5. El sustrato de partícula sólida, tal y como se especifica en la especificación 4, donde el agente de terminación de cadena es un producto de reacción DPG-MBT.
- 25 6. El sustrato de partícula sólida, tal y como se especifica en las especificaciones 1 a 5, donde las partículas del sustrato de partícula sólida son de menos de 1 micrómetro, aunque se prefiere que tengan de 15 a 100 nm.
- 30 7. El sustrato de partícula sólida, tal y como se especifica en las especificaciones 1 a 6, donde el sustrato de partícula sólida cuenta con una superficie de >20m² por gramo.
- 35 8. El sustrato de partícula sólida, tal y como se especifica en las anteriores especificaciones, donde el sustrato se selecciona a partir de sulfuro, ácido esteárico, silicio, negro de humo, dióxido de titanio, óxido de magnesio, o polímeros de bajo peso.
- 40 9. El sustrato de partícula sólida, tal y como se especifica en las anteriores especificaciones, con una capa hidrofóbica extra, como cera que se derrita entre los 35 a los 75^o, y que dicha cera cuente con un estero de ácidos grasos saturados.
- 45 10. El sustrato de partícula sólida, tal y como se especifica en la especificación 9, con un ratio en peso de capa hidrofóbica a sustrato de 1:50 a 1:150, siendo 1:100 preferible.
- 45 11. Un proceso para producir un sustrato de partícula sólida revestida que no se hidrolice, revestida con un complejo de acetometalato de sal de sodio y metal de transición; dicho proceso incluye los siguientes pasos:
- 45 proporcionar una solución que contenga un complejo de acetometalato de sal de sodio y metal de transición; y
revestir el sustrato de partícula sólida con la solución.
- 50 12. El proceso, como se especifica en el punto 11, donde la solución que contiene el complejo de acetometalato de sal de sodio y metal de transición se prepara mediante la separación de una solución supernadante que contenga nano-óxidos de metal de transición y/o sulfuros a partir de una solución que contenga óxidos sólidos de metal de transición y/o sulfuros.
- 55 13. El proceso tal y como se especifica en el punto 12, donde la solución que contiene un complejo de acetometalato de sal de sodio y metal de transición se prepara de la siguiente manera:
- 60 1. proporcionar un sistema disolvente ternario que contenga un disolvente polar, un disolvente no polar y un disolvente intermedio que permita la miscibilidad de los tres componentes;
2. proporcionar una mezcla de sal de metal de transición y de disolvente ternario;
3. proporcionar una mezcla de una fuente adecuada de óxido o sulfuro y de disolvente ternario;

4. Si fuera necesario, proveer una mezcla de agente de terminación de cadena final no polar y de disolvente no polar;
5. mezclar las combinaciones para conseguir una solución que contenga óxido de metal de transición o partículas de sulfuro; y

5 separar el óxido de metal de transición o partículas de sulfuro de la solución para proveer una solución que contenga un complejo de acetometalato de sal de sodio de litio, potasio o amonio, aunque se prefiere sodio y metal de transición.

10 14. EL proceso tal y como se especifica en el punto 13, donde la solución que contiene el complejo de acetometalato de sal de sodio y de metal de transición se elimina del óxido de metal de transición o de las partículas de sulfuro, como solución supernadante.

15 15. El proceso tal y como se especifica en el punto 14, donde el disolvente no polar se elimina de la solución que contiene un complejo de sal de acetometalato de sal de sodio y metal de transición.

16. El proceso tal y como se especifica en los puntos 12 a 15, donde la sal del metal de transición es acetato de zinc o acetato de cadmio, aunque se prefiere acetato de zinc.

20 17. El proceso tal y como se especifica en los puntos 12 a 16, en los que la fuente de óxido o sulfuro es cualquiera de NaOH, LiOH, KOH, NH₄OH, Na₂S, Li₂S, K₂S, H₂S y tioacetamida, preferiblemente NaOH.

25 18. El proceso, como se especifica en cualquiera de los puntos 13 a 17, en el que el agente de terminación de cadena final no polar se selecciona a partir de 2-mercaptobenzotiazol (MBT), zinc bis (N,N-dimetilditiocarbamato (ZDMC), difenilguanidina (DPG), bis-benzotiazol-2,2'-disulfuro, N-oxidoetileno-2-benzotiazol-sulfenamida, N-oxidietilenetiocarbamoil-N-oxidietileno sulfenamida, tetrametilo tiuram disulfuro, tetrametilo tiuram monosulfuro, tetraetilo tiuram disulfuro, tetraetilo tiuram monosulfuro, tetrabencilo tiuram disulfuro, tetrabencilo tiuram monosulfuro, tetrabutilo tiuram disulfuro, tetrabutilo tiuram monosulfuro, tetraisopropilo tiuram disulfuro, tetraisopropilo tiuram monosulfuro, N-ciclohexiltioftalimida, N-ciclohexilo-2-benzotiazol sulfenamida, N-tert-butilo-2-benzotiazol sulfenamida, 5-morfolinilo-2-benzotiazol disulfuro, dipentametileno tiuram disulfuro, dipentametileno tiuram monosulfuro, dipentametileno tiuram tetrasulfuro, 4,4'-ditiomorfolina, 2-mercaptotoluimidazol, etileno tiourea, trimetiltiourea, 1,3-dietiletiourea, y 1,3-dibutiltiourea, y combinaciones de los mismos, preferiblemente 2-mercaptotoluimidazol (MBT); o zinc bis (N,N-dimetilditiocarbamato (ZDMC).

35 19. El proceso como lo propone cualquiera de los puntos 13 a 18, en el que el agente de terminación de cadena final no polar es una combinación de agentes de terminación de cadena.

20. El proceso como se propone en el punto 19, en el que el agente de terminación de cadena final no polar es un producto de reacción DPG-MBT.

40 21. El proceso como se propone en el punto 20, en el que el producto de reacción DPG y MBT se forma a 150°C, luego reacciona por 5 minutos, permitiendo después que se enfríe y forme un sólido.

45 22. El proceso como se propone en cualquiera de los puntos 11 a 21, donde el sustrato de partícula sólida tiene una superficie alrededor de >20m² por gramo.

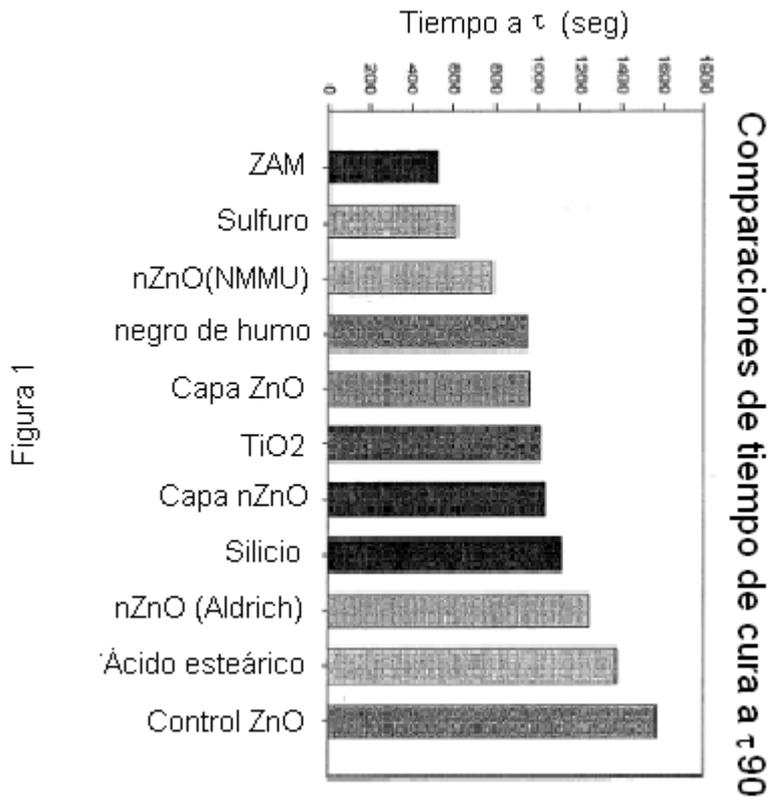
23. El proceso como se propone en cualquiera de los puntos 11 a 22, donde el sustrato de partícula sólida se selecciona de azufre, ácido esteárico, sílice, negro de humo, dióxido de titanio, óxido de magnesio, o polímeros de peso bajo.

50 24. El proceso como se propone en cualquiera de los puntos 11 a 23, donde el sustrato de partícula sólida se compone de partículas con un tamaño inferior a 1 micrómetro, preferiblemente de menos de 100nm, normalmente entre 15 y 100nm.

55 25. El proceso como se propone en cualquiera de los puntos 11 a 24, donde la cantidad de la solución usada para recubrir el sustrato de partícula sólido se determina de acuerdo a la relación de recubrimiento con un margen de 1:100 a 1:10000, preferiblemente 1:1000, donde la relación de recubrimiento está indicada como la masa inicial de sales metálicas de transición: masa del sustrato.

60 26. El proceso como se propone en cualquiera de los puntos 11 a 25, donde el sustrato de partícula sólido recubierto con un complejo de acetometalato de sal de sodio y metales de transición también está recubierto con una capa hidrófoba.

27. El proceso como se propone en el punto 26, donde la capa hidrófoba es la cera.
28. El proceso como se propone en el punto 27, donde la cera tiene un punto de derretimiento de 35 a 70°C, como una cera que compuesta de esteres de ácidos grasos saturados.
- 5 29. El proceso como lo propone cualquiera de los puntos 26 a 28, donde el substrato de partícula sólida, recubierto con un complejo acetatometalato de sal de sodio y metales de transición, también está recubierto con la capa hidrófoba con una media de peso de 1:50 a 1:150, preferiblemente 1:100.
- 10 30. Una composición de goma con un relleno que cuenta con al menos una goma que contiene insaturación olefínica y un substrato inerte de partícula sólida que recubierto con un complejo de acetatometalato de sal de sodio y metales de transición tal y como se define en cualquiera de los puntos 1 al 10.
- 15 31. Un método para procesar una composición de goma que contiene con al menos una goma de insaturación olefínica con un substrato inerte de partícula sólida que recubierto con un complejo de acetatometalato de sal de sodio y metales de transición tal y como se define en cualquiera de los puntos 1 al 10.



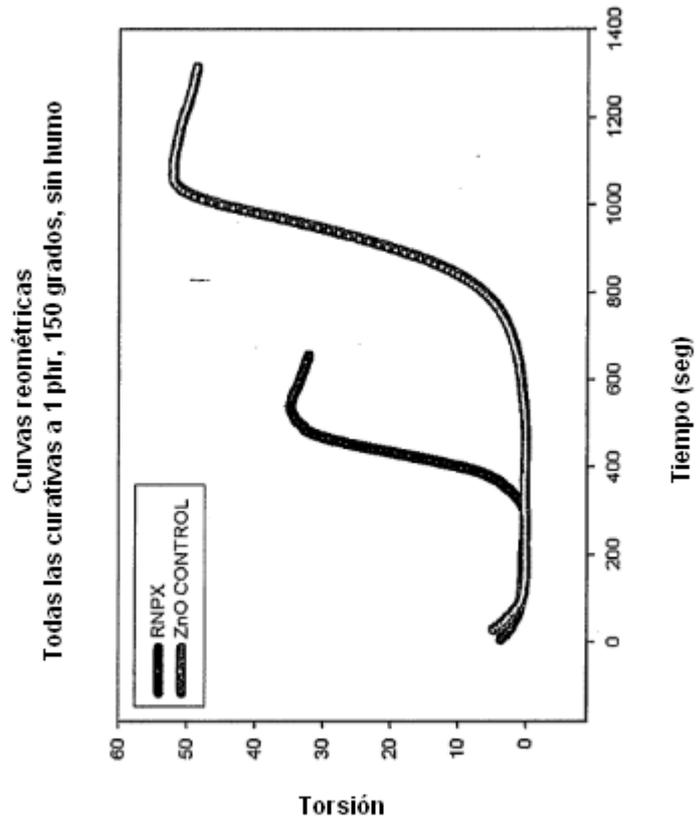


Figura 2

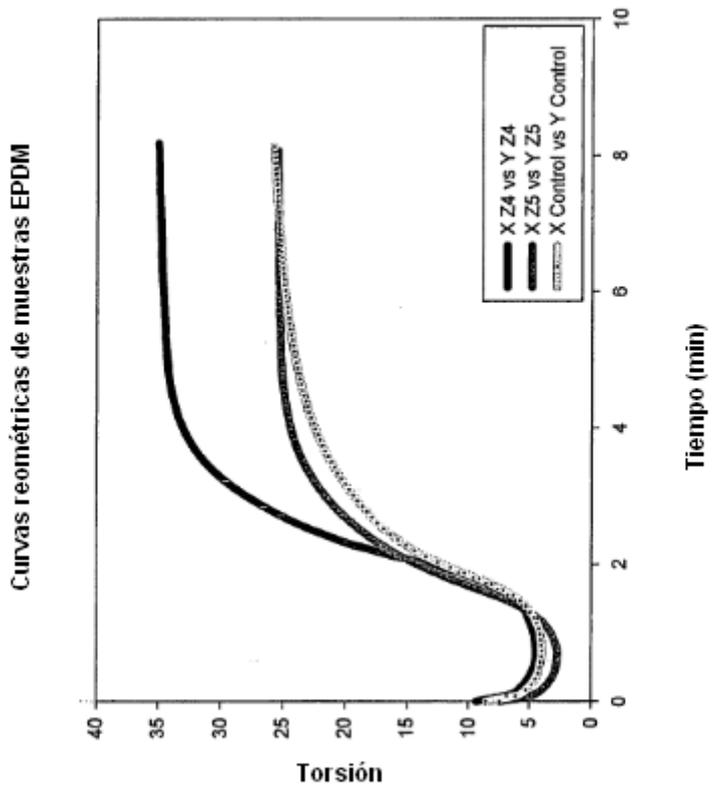


Figura 3

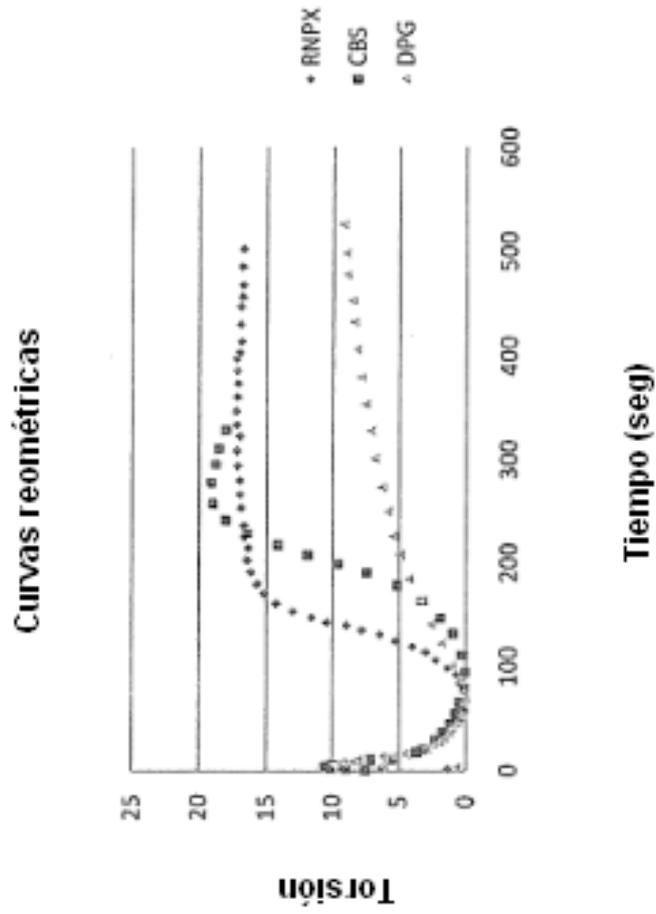


Figura 4