

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 419**

51 Int. Cl.:

C08K 9/06 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.02.2015 PCT/IB2015/000760**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.09.2015 WO15132666**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2015 E 15758884 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 3010856**

54 Título: **Mezcla madre de sílice preparada con caucho en emulsión y en solución**

30 Prioridad:

07.03.2014 US 201461949885 P

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

02.10.2018

73 Titular/es:

**INDUSTRIAS NEGROMEX, S.A. DE C.V (100.0%)
Carretera Tampico-Mante Km. 13.5 Col. Laguna
de la Puerta Altamira
Tampico 89608, MX**

72 Inventor/es:

**HARDIMAN, CHRISTOPHER J.;
FU, XUAN;
SCRIBNER, ROBERT J. y
MALDONADO VALENZUELA, JULIAN**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 684 419 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

Mezcla madre de sílice preparada con caucho en emulsión y en solución

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Se reivindica prioridad a la solicitud de patente provisional de EE.UU. Nº de serie 61/949.885 presentada por los inventores el 7 de marzo de 2014, que se incorpora como referencia.

10 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso de preparación de una mezcla madre de caucho cargada con sílice que incluye caucho fabricado usando un proceso en solución, caucho fabricado usando un proceso en emulsión y sílice hidrofobizada con un compuesto de silano. La mezcla madre es útil para preparar formulaciones de caucho, particularmente para preparar neumáticos.

Antecedentes de la invención

El caucho se prepara en un proceso en emulsión o en húmedo en agua o en un proceso en solución en un disolvente orgánico. Se pueden usar diversos monómeros y se polimerizan en un proceso de polimerización por radicales libres para el caucho en emulsión o un proceso de polimerización aniónica para el caucho en solución. En una aplicación típica para el proceso en emulsión, se mezclan monómeros de estireno y butadieno juntos en agua y se añaden aditivos que incluyen un modificador, un emulsionante y un activador a la solución para formar una corriente de alimentación. La corriente de alimentación se alimenta a un intercambiador de calor que retira el calor de la corriente de alimentación. Se añade un iniciador, y la corriente de alimentación con el iniciador circula a través de una serie de reactores con agitación. La polimerización ocurre a medida que el material circula a través de los reactores y continúa en tanto que estén disponibles en la solución unidades de monómero de estireno y butadieno. Para detener la polimerización a una longitud de cadena de polímero deseada, se añade un agente de parada breve, tal como hidroquinona. La corriente de producto del reactor entra en un tanque de purga, y se añade vapor de agua para eliminar el monómero de estireno y butadieno. Se recoge en los tanques un látex acuoso. Se añade un agente de coagulación a los tanques, y se forma un gránulo de caucho, se recupera, se seca y se embala para el transporte a un fabricante de neumáticos u otro fabricante de productos finales de caucho.

En una aplicación típica para el proceso en solución, los monómeros de estireno y butadieno se inician por compuestos de alquil-litio en un disolvente orgánico y se polimerizan mediante polimerización aniónica. Normalmente se requiere una atmósfera de nitrógeno para el proceso de polimerización. Los agentes de aleatorización se añaden normalmente para producir un copolímero al azar. La microestructura del copolímero, que incluye contenido de vinilo, distribución de pesos moleculares y funcionalización del extremo de cadena o dentro de la cadena, puede ajustarse en diferentes condiciones de reacción. Después del proceso de polimerización, la solución de polímero se destila súbitamente para formar una solución más concentrada, que entonces se destila con vapor de agua para eliminar el disolvente orgánico y da un gránulo de caucho. Generalmente se añaden dispersantes y coagulantes en la fase acuosa para controlar el tamaño del gránulo. El gránulo se puede separar adicionalmente por vapor de agua y entonces se filtra, se seca y se embala para venta.

En la fabricación de neumáticos y otros productos de caucho, se desea mezclar sílice con un elastómero o caucho para mejorar ciertas propiedades del elastómero. Se conoce bien incorporar sílice en caucho usando un proceso de mezcla en seco, donde se pone un material sobre la superficie de la sílice durante el proceso de mezcla para permitir que se mezcle en el caucho. Cuando la sílice se recubre con dicho agente, la sílice se denomina hidrofobizada y cualquier material usado para preparar sílice hidrofobizada es un agente hidrofobizante. Se han desarrollado compuestos de silano como agentes de hidrofobización. Los procesos para incorporar sílice en caucho usando el proceso de mezcla en seco han sido eficaces, pero requieren mucho tiempo y mucha energía. En el proceso de mezcla en seco, se alimentan caucho, sílice, un silano y algunos de los ingredientes de mezclado en una mezcladora de caucho Banbury, donde la sílice reacciona con el silano para formar un compuesto de mezcla de reacción. Este paso puede durar 10 minutos o más y reduce enormemente la eficiencia de la operación de mezcla. El proceso de mezcla requiere un gran tiempo, capital y gastos de funcionamiento y mantenimiento. Además, se debe eliminar etanol del silano en la etapa de mezcla o en una etapa de procesamiento aguas abajo. Las instalaciones de mezcla de caucho no se diseñan para funcionar como plantas químicas, y se debe instalar equipo adicional para o bien aislar o bien quemar el alcohol de manera que cumpla las normas medioambientales. El compuesto de mezcla de reacción se mezcla además en una etapa de remolienda, donde se puede retirar etanol adicional y se pueden añadir ingredientes de compuesto adicionales. Este paso, sin embargo, se usa principalmente para mejorar la dispersión de la sílice y reducir la viscosidad de Mooney de las existencias. Las existencias remolidas se combinan con curativos en una mezcla final para producir un compuesto de caucho adecuado para su uso en existencias de bandas de rodadura de neumáticos.

En vez de mezclar la sílice en caucho después de haber fabricado el caucho, la sílice se puede añadir al proceso en el que se prepara el caucho para preparar una mezcla madre de sílice-caucho. Un problema en la preparación de

una mezcla madre de sílice-caucho es que cuando la sílice no tratada se añade a una emulsión de caucho de estireno-butadieno o SBR (en proceso en emulsión o en húmedo) o a una solución de SBR en un disolvente orgánico (el proceso en solución), la sílice no se incorpora completamente en el polímero y se separa como finos cuando coagula. Estos finos no solo reducen el valor de la mezcla madre, sino que también causan un problema de procesamiento en el que los finos se tienen que desechar o recircular.

Se ha preparado satisfactoriamente la mezcla madre de caucho cargada con sílice incorporando la sílice en el caucho a medida que el caucho se fabrica en un proceso en emulsión. La sílice se puede hidrofobizar eficientemente en un entorno acuoso con compuestos de silano comunes. En la industria de los neumáticos, se usan comúnmente los compuestos de silano que contienen azufre debido a que el azufre proporciona sitios activos para acoplar el compuesto de silano a las cadenas de polímero en las etapas de mezcla. La dispersión de sílice en el caucho es fuertemente dependiente del grado de hidrofobización de la sílice. La dispersión de la sílice en el polímero puede influir fuertemente en las propiedades finales del compuesto de caucho, tales como la tracción en húmedo, resistencia a la rodadura y desgaste de la banda de rodadura. Es frecuentemente ventajoso preparar una mezcla madre de sílice-caucho y diluirla hasta un nivel deseado de sílice durante la mezcla con el caucho que no contiene sílice, y así evitar el mal rendimiento de un producto de caucho final debido a una mala dispersión de la sílice en el caucho, que puede ocurrir en la mezcla en seco por una variedad de motivos.

La patente de EE.UU. Nº 8.357.733, concedida a Wallen et al., desvela un proceso de hidrofobización de la sílice y un proceso de preparación de una mezcla madre de caucho cargada con sílice usando caucho fabricado en un proceso en emulsión. La sílice se hidrofobizó para hacerla compatible con el caucho, y se usó un agente de hidrofobización que se une al caucho en un proceso de vulcanización para incorporar la sílice en un producto de caucho final, particularmente un neumático. Las publicaciones de solicitud de patente de EE.UU. 20120322925, 20130203914 y 20130203915 desvelan un proceso de hidrofobización de la sílice y de preparación de mezcla madre de sílice-caucho con diversos elastómeros en condiciones acuosas. El proceso de hidrofobización de la sílice se realiza con un compuesto de silano, y la sílice hidrofobizada se mezcla en un látex y se incorpora en caucho durante la coagulación en un proceso en emulsión.

Los fabricantes de productos de caucho, que incluyen los fabricantes de neumáticos, prefieren incorporar algo de caucho fabricado usando un proceso en solución en sus productos para propiedades particulares que el caucho fabricado en solución confiere al producto final, particularmente en neumáticos. Aunque no ha sido posible, o al menos no ha sido económico, preparar una mezcla madre de sílice-caucho similar a la desvelada en la patente 8.357.733 usando caucho fabricado en un proceso en solución, donde el caucho se fabrica en un disolvente orgánico, se han hecho esfuerzos por proporcionar una mezcla de sílice y caucho fabricado en solución. La patente de EE.UU. Nº 7.307.121, concedida a Zhang, trata sílice en un disolvente orgánico con un mercaptosilano y un agente de acoplamiento de silano tal como bis(trietoxisililpropil)disulfuro (TESPT). La sílice tratada se mezcla en una solución orgánica de SBR, y se recupera por arrastre de vapor de agua para eliminar el disolvente una mezcla madre de caucho fabricado en solución y sílice. La patente de EE.UU. Nº 6.025.415, concedida a Scholl, describe un proceso para la producción de mezclas de cauchos en solución y cargas oxídicas o silíceas modificadas en la superficie. Los cauchos en solución se mezclaron con sílice tratada en la superficie en disolvente, y ambos se añadieron gota a gota a agua caliente y vapor de agua para formar una mezcla de sílice uniformemente distribuida. La patente de EE.UU. Nº 6.713.534, concedida a Goerl et al., describe un proceso de preparación de un polvo de caucho de partículas finas, que incluyó suspender una o más cargas silicáticas y uno o más compuestos de organosilicio bifuncionales o una carga silicática modificada con un compuesto de organosilicio en agua para obtener una suspensión, que se ajustó a un pH de 5 a 10. El caucho, que se preparó por el proceso en solución y/o de emulsión, se disolvió en un disolvente orgánico, y la solución resultante se añadió a la suspensión. El disolvente orgánico se eliminó para obtener un polvo de caucho en agua, y el agua se retiró para obtener el polvo de caucho de partículas finas.

La patente de EE.UU. Nº 7.790.798, concedida a Chen, describe un método de preparación de una mezcla madre de sílice-caucho que contuvo un elastómero de dieno y sílice en un disolvente orgánico. Se mezcló una sílice precipitada no hidrofobizada que tenía un primer tamaño de partículas promedio y se molió en un primer disolvente orgánico, y se formó una suspensión de sílice molida que tenía un segundo tamaño de partículas promedio reducido. La suspensión de sílice molida se mezcló con un elastómero de dieno en un segundo disolvente orgánico; y se retiró el disolvente formando una preparación de mezcla madre en solución.

No se ha comercializado una mezcla madre de caucho cargada con sílice que use caucho fabricado en un proceso en solución, posiblemente debido a que no se ha superado satisfactoriamente la incompatibilidad entre la sílice inorgánica y el caucho fabricado en un disolvente orgánico. Por consiguiente, sigue existiendo una necesidad de una mezcla madre de caucho cargada con sílice que contenga caucho fabricado usando un proceso en solución, donde la mezcla madre se pueda fabricar económicamente y donde la sílice se hidrofobice de un modo tal que la sílice se mezcle suficientemente homogéneamente en el caucho y se una al caucho durante el curado para producir un vulcanizado que tiene propiedades aceptables.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona en una realización un proceso de preparación de una mezcla madre de sílice, que incluye las etapas de hidrofobizar la sílice; recibir un caucho fabricado en solución; preparar un látex de polímero; mezclar la sílice hidrofobizada y el caucho fabricado en solución en el látex de polímero; coagular el látex de polímero; y recuperar un caucho cargado con sílice que comprende una mezcla de sílice, caucho fabricado en emulsión y caucho fabricado en solución. La sílice se hidrofobiza preferentemente disolviendo un agente de acoplamiento de trimetoxisilano en una mezcla de alcohol, un ácido débil y agua para proporcionar una solución de agente de acoplamiento de trimetoxisilano que contiene al menos aproximadamente 75 % de agua en peso, y mezclando la solución de agente de acoplamiento de trimetoxisilano con sílice y añadiendo una base para aumentar el pH para formar la sílice hidrofobizada. El agente de acoplamiento de trimetoxisilano es preferentemente 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, bis-(3-trimetoxisililpropil)-disulfuro y/o bis-(3-trimetoxisililpropil)-tetrasulfuro. El caucho fabricado en solución en la patente de EE.UU. N° 7.790.798, concedida a Chen, describe un método de preparación de una mezcla madre de sílice-caucho que contiene un elastómero de dieno y sílice en un disolvente orgánico. Se mezcló una sílice precipitada no hidrofobizada que tenía un primer tamaño de partículas promedio y se molió en un primer disolvente orgánico, y se formó una suspensión de sílice molida que tenía un segundo tamaño de partículas promedio reducido. La suspensión de sílice molida se mezcló con un elastómero de dieno en un segundo disolvente orgánico; y se retiró el disolvente formando una preparación de mezcla madre en solución.

El documento JP 2006 213858 A desvela una mezcla madre de caucho y un método de fabricación de una mezcla madre de caucho. La mezcla madre de caucho se fabrica tratando primero la superficie de sílice con polisiloxano, dispersando la sílice tratada en la superficie en agua con el fin de crear una solución en suspensión, y luego mezclando la solución en suspensión con una solución de caucho. La solución de caucho es látex de caucho natural y/o látex de caucho sintético. La mezcla madre de caucho se puede entonces usar para preparar composiciones de caucho, que incluyen composiciones de caucho para preparar neumáticos.

No se ha comercializado una mezcla madre de caucho cargada con sílice que use caucho fabricado en un proceso en solución, posiblemente debido a que no se ha superado satisfactoriamente la incompatibilidad entre la sílice inorgánica y el caucho fabricado en un disolvente orgánico. Por consiguiente, sigue existiendo una necesidad de una mezcla madre de caucho cargada con sílice que contenga caucho fabricado usando un proceso en solución, donde la mezcla madre se puede fabricar económicamente y donde la sílice se hidrofobice de un modo tal que la sílice se mezcle suficientemente homogéneamente en el caucho y se una al caucho durante el curado para producir un vulcanizado que tiene propiedades aceptables.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona en una realización un proceso de preparación de una mezcla madre de sílice, que incluye las etapas de hidrofobizar la sílice; recibir un caucho fabricado en solución; preparar un látex de polímero; mezclar la sílice hidrofobizada y el caucho fabricado en solución en el látex de polímero; coagular el látex de polímero; y recuperar un caucho cargado con sílice que comprende una mezcla de sílice, caucho fabricado en emulsión y caucho fabricado en solución. La sílice se hidrofobiza preferentemente disolviendo un agente de acoplamiento de trimetoxisilano en una mezcla de alcohol, un ácido débil y agua para proporcionar una solución de agente de acoplamiento de trimetoxisilano que contiene al menos aproximadamente 75 % de agua en peso, y mezclando la solución de agente de acoplamiento de trimetoxisilano con sílice y añadiendo una base para aumentar el pH para formar la sílice hidrofobizada. El agente de acoplamiento de trimetoxisilano es preferentemente 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, bis-(3-trimetoxisililpropil)-disulfuro y/o bis-(3-trimetoxisililpropil)-tetrasulfuro. El caucho fabricado en solución es

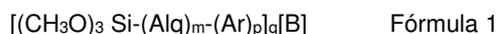
Breve descripción de la invención

La presente invención proporciona procesos de preparación de una mezcla madre de sílice. En una realización, el caucho en solución se fabrica en gránulos muy pequeños (inferiores o iguales a 3 mm) mediante destilación por vapor de agua. Los gránulos se lavan y se mantienen húmedos. Se hidrofobiza la sílice. Se prepara caucho en emulsión hasta una etapa de látex. Se mezclan la sílice hidrofobizada, el gránulo de caucho en solución húmeda y un aceite de proceso en el látex, seguido por coagulación. Se recupera un caucho cargado con sílice que comprende el caucho en solución, el caucho en emulsión y la sílice hidrofobizada, se deshidrata, se homogeneiza si se desea, se seca y se embala. En otra realización, se prepara un látex de caucho en emulsión, y se hidrofobiza la sílice y, junto con el aceite de proceso, se mezcla en el látex. La mezcla de látex se coagula, y se recupera una sílice y caucho en emulsión y se diluye con agua para formar una suspensión que tiene una concentración deseada. Se prepara un caucho en solución hasta una etapa de destilación por vapor de agua. La sílice y el caucho en emulsión se calientan preferentemente y entonces, junto con un aceite de proceso, se añaden a una unidad de destilación por vapor de agua en la etapa de destilación por vapor de agua. También se añaden preferentemente un dispersante y un coagulante en la unidad de destilación por vapor de agua. Se recupera un caucho cargado con sílice que comprende el caucho en solución, el caucho en emulsión y la sílice hidrofobizada, se deshidrata, se homogeneiza si se desea, se seca y se embala. En otra realización, se prepara una mezcla madre de sílice de caucho en solución sin caucho en emulsión. La sílice se hidrofobiza y se mezcla con un el aceite de proceso. Se prepara un caucho en

solución hasta una etapa de destilación por vapor de agua. Se calienta preferentemente la mezcla de sílice y aceite de proceso y entonces se añade a una unidad de destilación por vapor de agua en la etapa de destilación por vapor de agua. El polímero en solución es vapor de agua destilado *in situ* en presencia de la mezcla de sílice y aceite de proceso. Algo o la mayor parte del polímero en solución se une o pega a la superficie de la sílice. También se añaden preferentemente un dispersante y un coagulante a la unidad de destilación por vapor de agua. Se recupera un caucho cargado con sílice que comprende el caucho en solución y la sílice hidrofobizada, se deshidrata, se homogeneiza si se desea, se seca y se embala. En una realización adicional, el caucho fabricado en solución cargado con sílice se recupera, pero ni se seca ni se embala, y preferentemente sin un aceite diluyente, y se mezcla en un látex de polímero en una planta de emulsión, preferentemente con un aceite de proceso. Se coagula la mezcla de látex, y se recupera una mezcla madre de sílice que comprende caucho fabricado en solución, sílice y caucho fabricado en emulsión.

En una realización de la presente invención, se trata una suspensión de sílice en agua que contiene normalmente al menos aproximadamente 75 % de agua con un metoxisilano, o una mezcla de metoxisilanos, para preparar una sílice hidrofobizada. Los compuestos de metoxisilano adecuados incluyen bis-(3-trimetoxisililpropil)-disulfuro, bis-(3-trimetoxi-sililpropil)-tetrasulfuro y 3-mercaptopropiltrimetoxisilano. La sílice hidrofobizada se combina con un látex preparado en un proceso de caucho en emulsión, un caucho fabricado en un proceso de caucho en solución, y, opcionalmente, con otros ingredientes de mezclado tales como aceites de procesamiento para formar una mezcla de látex. La mezcla de látex se coagula para formar un caucho en gránulos que comprende caucho fabricado por el proceso en emulsión, caucho fabricado por el proceso en solución y sílice hidrofobizada. Se pueden usar agentes de coagulación convencionales, pero es un agente de coagulación preferido una sal de calcio, particularmente cloruro de calcio. Se deshidrata preferentemente el caucho en gránulos y se seca preferentemente para formar una mezcla madre de caucho cargada con sílice, que se denomina una mezcla madre de sílice. La mezcla madre de sílice se puede embalar y transportar a un fabricante, que fabrica productos de caucho, mezclando la mezcla madre de sílice con, opcionalmente, caucho cargado no con sílice y con otros ingredientes usados en el mezclado del caucho y se vulcaniza para fabricar productos de caucho final, especialmente neumáticos.

Un aspecto de la presente invención es la hidrofobización de sílice con un silano o producto de reacción de silano soluble en agua o soluble en agua/alcohol, donde la mezcla de agua/alcohol (o mezcla de agua/alcohol/ácido) contiene al menos aproximadamente 75 % de agua, y donde el silano o producto de reacción de silano soluble puede hidrofobizar la sílice. Además de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, se ha encontrado que los silanos sustituidos con metoxi con la estructura mostrada a continuación como la Fórmula 1 hidrofobizan satisfactoriamente la sílice en un proceso en húmedo para la mezcla madre de sílice:



donde

- B es -SCN, R-C(=O)S, (si q=1) o S_x (si q=2);
- Alq es una radical de hidrocarburo bivalente de cadena lineal o ramificado;
- R es un grupo alquilo que contiene 1 a 18 carbonos;
- m es 0 o 1; p es 0 o 1; m+p = 1; q = 1 o 2;
- Ar es un radical de arileno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; y
- X es un número de 2 a 8; y

donde el silano o su producto de reacción con agua es sustancialmente soluble en mezclas de alcohol/agua que contienen al menos aproximadamente 75 % en peso de agua. La mezcla de alcohol/agua incluye preferentemente una pequeña cantidad de un ácido débil tal como ácido acético o ácido oxálico.

Es un objeto de la presente invención proporcionar una mezcla madre de sílice que sea excelente en equilibrar el frenado en húmedo, pérdida de histéresis, resistencia a la abrasión y resistencia mecánica, que haga que la mezcla madre de sílice sea útil como material para productos de caucho, particularmente banda de rodadura de neumáticos. La mezcla madre de sílice de la presente invención incluye caucho fabricado a partir de tanto el proceso en emulsión como el proceso en solución en una mezcla homogénea con sílice dispersada uniformemente en toda la mezcla. La mezcla madre de sílice de la presente invención puede incluir componentes que son difíciles de procesar en una planta de fabricación de neumáticos, tal como polibutadieno, debido a su esponjosidad.

La presente invención proporciona en una realización un proceso para la preparación de mezcla madre de sílice usando un proceso acuoso donde se mezclan cauchos en solución y cauchos en emulsión con sílice completamente hidrofobizada. El compuesto resultante tiene propiedades similares en comparación con un compuesto de mezcla seca, donde la sílice se hidrofobiza normalmente en una mezcladora. Este proceso en húmedo puede mezclar uno o algunos tipos de cauchos en solución con sílice hidrofobizada ayudado por otros ingredientes de mezclado tales como aceites de procesamiento, durante un proceso de coagulación con cauchos en emulsión. La mezcla madre resultante tiene una cantidad significativa de cauchos en solución normalmente usada en neumáticos de alto rendimiento, y tiene sílice completamente dispersada completamente hidrofobizada en toda la matriz. Este proceso en húmedo tiene una flexibilidad tal que algunos cauchos en solución difíciles de procesar conocidos, tales como SSBR con peso molecular muy alto, se pueden incorporar fácilmente en el sistema y rendir bien en el mezclado de

caucho. Este proceso en húmedo también tiene flexibilidad para incorporar sílice difícil de mezclar, tal como sílice con un área superficial de BET de más de 175 m²/g, debido a las condiciones acuosas de proceso.

5 En una realización, se destila por vapor de agua caucho en solución concentrada en disolvente, formando un gránulo de caucho en agua. El tamaño de los gránulos de caucho se controla normalmente mediante la adición de dispersantes usados en un proceso industrial típico. El gránulo de caucho en húmedo se deshidrata y se lava para los eliminar dispersantes y coagulantes y entonces se usa directamente en un proceso de preparación de mezcla madre de sílice según la presente invención. Se pueden preparar múltiples tipos de gránulo de caucho por separado y se alimentan en el proceso de mezcla madre de sílice simultáneamente y/o secuencialmente.

10 En otra realización, los productos de caucho en solución ya secados se pueden disolver en un disolvente adecuado, preferentemente disolvente de bajo punto de ebullición, y entonces se destilan por vapor de agua para formar gránulos en agua, que se pueden usar directamente en el proceso de mezcla madre de sílice.

15 En una realización, se pueden añadir potenciadores del rendimiento, adyuvantes de procesamiento, u otros aditivos durante la destilación por vapor de agua de cauchos en solución. En otra realización, estos aditivos se pueden añadir durante la etapa de hidrofobización y/o coagulación para la producción de variantes de mezcla madre. Se puede añadir negro de carbón para preparar una mezcla madre de sílice-negro de carbón, pero no se requiere el negro de carbón en un proceso de preparación de mezcla madre de sílice según la presente invención. El negro de carbón es un aditivo opcional que se puede incorporar en la mezcla madre de sílice de la presente invención, preferentemente incluyendo el negro de carbón en una emulsión de látex antes de la coagulación, pero el proceso de preparación de mezcla madre de sílice según la presente invención no requiere negro de carbón.

25 En una realización, se trata una suspensión de sílice en agua, o en una solución de agua y un disolvente orgánico que contiene al menos aproximadamente 75 % de agua, con un metoxisilano, o una mezcla de metoxisilanos, y preferentemente un ácido débil, dando una sílice hidrofobizada. La sílice hidrofobizada se combina con un látex, y opcionalmente con otros ingredientes de mezclado tales como aceites de procesamiento, antes de la coagulación del látex. También se añade gránulo de caucho en solución y se mezcla minuciosamente con el látex, preparando una mezcla de sílice hidrofobizada, caucho en solución y látex, que se puede denominar una mezcla de látex.
30 Después de hacerse las adiciones al látex y mezclarse minuciosamente en el látex, se coagula la mezcla de látex y se homogeneiza dando una mezcla uniforme y posteriormente se seca.

35 En otra realización de la presente invención, se mezcla sílice hidrofobizada en un látex, sin la adición de un caucho en solución. Se coagula la mezcla de látex y la sílice para formar una sílice-gránulo de caucho en emulsión. En un proceso de preparación del caucho en solución, que incluye una etapa de destilación por vapor de agua en la que se forma el gránulo de caucho en solución, se añade la sílice-gránulo de caucho en emulsión a la etapa de destilación y se mezcla con el gránulo de caucho en solución para formar una mezcla de un caucho fabricado en solución, un caucho fabricado en emulsión y sílice hidrofobizada. La mezcla se filtra, se homogeneiza y se seca formando una mezcla madre que incluye el caucho fabricado en solución, el caucho fabricado en emulsión y la sílice hidrofobizada
40 en una mezcla homogénea.

Otras realizaciones y ventajas de la presente invención serán evidentes para aquellos expertos en la materia tras una revisión de la siguiente descripción detallada de realizaciones a modo de ejemplo de la invención.

45 **Descripción detallada de la invención**

La presente invención proporciona en una realización un proceso de preparación de una mezcla madre de sílice en coagulación acuosa de SBR en emulsión, procesamiento de aceite/otros aditivos, y gránulos finos de caucho en solución/partículas preparados en una etapa de destilación por vapor de agua en un proceso convencional usado para preparar caucho en solución. La invención proporciona en otra realización un proceso de preparación de la
50 mezcla madre de sílice *in situ* durante la etapa de destilación por vapor de agua, donde se añade una mezcla de sílice-caucho en emulsión a medida que se forma el gránulo de caucho en solución para preparar una mezcla de sílice hidrofobizada, caucho fabricado en emulsión y caucho fabricado en solución en agua, que se separa del agua, se homogeneiza y se seca formando una mezcla madre de sílice según la presente invención. En esta realización, el
55 caucho en solución se puede adherir a la sílice hidrofobizada suspensa o, preferentemente, a un cuerpo coagulado del proceso en emulsión que incluye caucho en emulsión, sílice hidrofobizada y aditivos, tales como aceite de procesamiento, formando una mezcla madre con ingredientes uniformemente dispersos a través de la matriz.

Una realización de la presente invención proporciona un método en el que un caucho en solución se disuelve en un primer disolvente, seguido por un proceso de coagulación mediante destilación por vapor de agua, y preparación de
60 una mezcla madre de sílice coagulando el caucho en solución junto con una sílice hidrofobizada en un látex en emulsión, que preferentemente incluye un aceite de procesamiento. El caucho en solución se prepara preferentemente al 10-25 % en peso, que imita las condiciones industriales. Durante la destilación, se añaden dispersantes, que normalmente son polímeros hidrófobos funcionalizados por grupos hidrófilos, y también se añaden
65 coagulantes, tales como cloruro de calcio. El tamaño del gránulo dependerá de la cantidad de dispersantes y los coagulantes, así como la temperatura, velocidad de agitación y velocidad de alimentación. El tamaño del gránulo se

mantiene preferentemente lo suficientemente pequeño de manera que el gránulo de caucho en solución se pueda dispersar uniformemente después de un látex en emulsión. Los gránulos se filtran y se lavan con agua para retirar algunos de los dispersantes y coagulantes residuales y se mantienen en una condición húmeda para las etapas adicionales. La condición húmeda se mantiene durante todo el tiempo, debido a que el no hacerlo puede dar como resultado que los gránulos se fusionen juntos y que formen un tamaño más grande o incluso se consoliden en grandes trozos.

En una etapa separada, se hidrofobiza la sílice en un proceso en húmedo donde se añade silano y la solución se calienta de manera que pueda ocurrir la reacción de silanalización. Los grupos silanol sobre la superficie de la sílice reaccionan con el silano, y esto cambia la hidrofobia de la sílice, que hace la sílice compatible con el caucho. La sílice hidrofobizada se añade a un látex en emulsión, normalmente un SBR en emulsión. Se añade normalmente un aceite de procesamiento, y la mezcla se homogeneiza agitando. El gránulo de caucho en solución se añade a la mezcla, que se homogeneiza adicionalmente agitando. La mezcla homogeneizada se coagula, preferentemente con una sal de calcio, que forma un gránulo de caucho que incluye caucho fabricado en solución, caucho fabricado en emulsión y sílice hidrofobizada. La separación de fases puede ocurrir si el tamaño de partículas del gránulo de caucho en solución es sustancialmente mayor que el tamaño de partículas del gránulo de caucho en emulsión que se formaría en ausencia del gránulo de caucho en solución. Si ocurre la separación de fases, el gránulo de caucho en solución se puede homogeneizar con el resto de los ingredientes después de la etapa de deshidratación, donde el material forma una "torta húmeda" y se rompe adicionalmente en trozos húmedos para el secado. El tamaño de partículas promedio del gránulo de caucho en solución es inferior o igual a 3 mm, preferentemente inferior o igual a 2 mm, y más preferentemente inferior o igual a 1,5 mm, aunque es más deseable inferior o igual a 1 mm.

En otra realización, se describe un método similar donde la secuencia de preparación de la mezcla madre está en un orden diferente o inverso. La sílice se hidrofobiza primero en un proceso en húmedo donde se añade silano y la solución se calienta de manera que pueda ocurrir la reacción de silanalización. La sílice hidrofobizada se añade en un látex en emulsión, particularmente SBR en emulsión, preferentemente junto con un aceite de procesamiento, y la mezcla se homogeneiza agitando y se coagula en gránulos. Los gránulos se mantienen en una fase acuosa y se diluyen con agua a un nivel de sólidos deseado para proporcionar partículas de un caucho en emulsión y gránulo de sílice suspensas en una solución acuosa. Se prepara un caucho en solución en un proceso convencional hasta el punto de una etapa de destilación por vapor de agua. La solución acuosa que contiene las partículas de caucho en emulsión y gránulo de sílice se calienta a una temperatura deseada y se añade en la etapa de destilación por vapor de agua en el proceso de preparación del caucho en solución. Se realiza una etapa de destilación por vapor de agua, y durante la destilación, el disolvente se evapora y el caucho en solución forma un recubrimiento sobre las partículas de caucho en emulsión y gránulo de sílice, que forma partículas mayores de un caucho en solución y caucho en emulsión y gránulo de sílice. Después de la destilación, se filtra, se lava y se seca el gránulo inventivo.

Sílice

La sílice para la presente invención puede incluir cargas síliceas pirogénicas y precipitadas, aunque se prefieren sílices precipitadas. Las cargas síliceas preferentemente empleadas en la presente invención son sílices precipitadas, tales como las obtenidas por la acidificación de un silicato soluble, por ejemplo, silicato de sodio. Tales sílices se podrían caracterizar, por ejemplo, por que tienen un área superficial de BET, como se mide por gas nitrógeno, en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 600 y preferentemente en el intervalo de desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 300 metros cuadrados por gramo. El método de BET para medir el área superficial se describe en Journal of the American Chemical Society, volumen 60, página 304 (1930). También es importante el área superficial caracterizada por CTAB, que refleja con más exactitud el área superficial que experimenta un polímero en un compuesto. Tales sílices podrían tener áreas superficiales en el intervalo de desde aproximadamente 40 hasta aproximadamente 600 y están preferentemente en un intervalo de desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 300 metros por gramo usando esta prueba. La prueba de CTAB se describe en ASTM D6845-02 (2008). Se pueden usar diversas sílices comercialmente disponibles en la práctica de la presente invención. Sílices de ejemplo incluyen Hi-Sil 190 y 233 de PPG Industries (One PPG Place, Pittsburgh, PA, 15272 EE.UU.); Z1165MP y Z165 GR de Rhodia (Coeur Defense Tour A- 37 eme etage, 110 esplanade Charles de Gaulle, Courbevoje 92931, Francia); y Ultrasil 7000 de Evonik - Degussa (379 Interpace Parkway, Parsippany, NJ 07054-0677 EE.UU.).

Sílices precipitadas que son especialmente adecuadas como cargas para neumáticos de vehículos de pasajeros normalmente tienen las siguientes características:

Área superficial de BET de 100-350 m²/g;
 Área superficial de CTAB de 100-350 m²/g; y una
 Relación de BET/CTAB de 0,8-1,3.

Sílices de alta área superficial (HSA), como se define en la presente invención, son sílices que tienen un área superficial de BET de al menos 200 m²/g, preferentemente superior a 220 m²/g. Los grados altamente dispersables son altamente preferidos. Ejemplos son Newsil HD 200MP (BET 200-230, CTAB 195-225, Q&C Company), Newsil HD 250MP (BET 220-270, CTAB 210-265, Q&C Company), Zeosil Premium (BET 215, CTAB 200, Rhodia). Las

sílices de alta área superficial pueden ser más eficaces para reducir la resistencia a la rodadura y mejorar el desgaste de un neumático en comparación con la baja área superficial de sílices convencionales o altamente dispersables. Normalmente no se usan para neumáticos de invierno o neumáticos de nieve. Normalmente, las sílices de alta área superficial tienen mala procesabilidad en la mezcla en seco, y la procesabilidad empeora progresivamente con un área superficial cada vez más alta.

La sílice precipitada se fabrica tratando silicato de sodio con un ácido tal como ácido sulfúrico en un reactor químico. La sílice en bruto resultante se filtra y se lava para eliminar el subproducto de sulfato de sodio, formando la torta húmeda de sílice. Convencionalmente, se secó la torta húmeda de sílice en un secador por pulverización y en un secador de pulido de molino, después de lo cual se envasó y se transportó para su uso como una materia seca en partículas. El procesamiento de la sílice después de la preparación de la torta húmeda es un factor significativo del coste en la preparación de productos de sílice seca convencionales. Un aspecto de la presente invención es el uso de la torta húmeda de sílice directamente, eliminando el gasto de secar y envasar la sílice. Esta sílice se puede aislar antes del secado y la compactación y tiene la ventaja de ser más fácil de dispersarse en el caucho.

En comparación con la mezcla en seco de la sílice en el caucho, la presente invención puede utilizar todo el potencial de la sílice que tiene una alta área superficial. En una mezcla seca, los compuestos de caucho se vuelven cada vez más difíciles de procesar con el aumento del área superficial de la sílice y se vuelven casi improcesables para la sílice con área superficial muy alta. En el proceso en húmedo, el área superficial de la sílice no importa mucho, y para sílices con área superficial muy alta, el proceso puede continuar normalmente sin ajuste significativo. El área superficial de BET de la sílice puede ser desde 20-400 m²/g, preferentemente 100-200 m²/g. La sílice sintética mediante los métodos de precipitación es altamente preferida en el proceso. Se puede usar para aplicaciones específicas otra sílice que existe de forma natural o sintética mediante otros métodos. Aunque es posible hacer una mezcla madre con sílice no hidrofobizada usando la presente invención, es altamente deseable hidrofobizar primero la sílice.

Proceso de hidrofobización de la sílice

La sílice se hidrofobiza para hacer la sílice inorgánica compatible con una matriz orgánica de caucho. La hidrofobización es un proceso de compatibilización. Se usa un silano en la presente invención para tratar la sílice y hacerla compatible con el caucho, y se prefiere un metoxisilano. El tratamiento de la sílice con un silano debe unir el silano a la sílice y hacer la sílice más compatible con el caucho, que es el proceso de hidrofobización de la sílice, y una vez unido a la sílice, el silano debe tener propiedades o una estructura química que lo haga capaz de interactuar con el sistema de curado del caucho para enlazar el caucho a la sílice durante el curado. Se prefieren trimetoxisilanos para hidrofobizar la sílice en un proceso en húmedo según la presente invención, que incluye silanos sustituidos con metoxi con la estructura mostrada anteriormente como la Fórmula 1 y 3-mercaptopropiltrimetoxisilano. Los compuestos de trimetoxisilanos preferidos incluyen bis-(3-trimetoxisililpropil)-disulfuro, bis-(3-trimetoxi-sililpropil)-tetrasulfuro y 3-mercaptopropiltrimetoxisilano.

La sílice se hidrofobiza mezclando un agente de acoplamiento de trimetoxisilano con agua, alcohol y una pequeña cantidad de un ácido débil para reducir inicialmente el pH de la solución. La sílice se mezcla en la solución, y aumenta el pH. La mezcla de agua, ácido y alcohol contiene preferentemente al menos aproximadamente 75 % de agua en peso. El procedimiento de hidrofobización de la sílice es un procedimiento de dos etapas en el que: (i) el agente de acoplamiento de trimetoxisilano se disuelve en una mezcla de alcohol, ácido y agua para promover la hidrólisis del agente de acoplamiento de trimetoxisilano para preparar el agente de acoplamiento de trimetoxisilano para una reacción de condensación, que forma una solución de agente de acoplamiento de trimetoxisilano hidrolizado; y (ii) la solución de agente de acoplamiento de trimetoxisilano hidrolizado se mezcla con sílice, y se añade una base para aumentar el pH para promover la reacción de condensación para la unión del agente de acoplamiento de trimetoxisilano a la sílice para formar la sílice hidrofobizada.

En la práctica de la presente invención, se hidrofobiza preferentemente una sílice en torta húmeda antes de que se añada al proceso de fabricación de caucho. La sílice se trata con un agente de acoplamiento de silano, que se disuelve en una solución acuosa de alcohol. En la primera etapa del proceso, se disuelve un agente de acoplamiento de metoxisilano en aproximadamente un volumen igual de alcohol con una cantidad catalítica de un ácido débil, preferentemente ácido acético. El ácido carbónico y el ácido oxálico también son ácidos débiles. Se usa preferentemente trimetoxisilano, y el pH es ácido, pero por encima de aproximadamente 2,5, preferentemente entre aproximadamente 3 y aproximadamente 6, más preferentemente entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 5,0. Puede ser satisfactorio un pH objetivo entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 4,5. En segundo lugar, se añade lentamente agua a la solución durante un periodo de 15-60 minutos para proporcionar una relación de alcohol/agua final no superior a aproximadamente el 25 % para minimizar la necesidad de recircular o desechar el alcohol. Preferentemente, al final de la adición de agua, el contenido de alcohol es inferior al 10 % del sistema de disolventes, y más preferentemente, el alcohol es inferior al 5 % del sistema de disolventes. La cantidad de ácido débil en el sistema de disolventes es pequeña, normalmente inferior a aproximadamente el 5 %, preferentemente inferior al 2 % en peso, y la cantidad de alcohol en la mezcla de alcohol, ácido y agua generalmente es inferior al 25 %, preferentemente inferior al 10 % y más preferentemente inferior al 5 % en peso. Ácidos débiles incluyen ácido acético, carbónico, fórmico, oxálico, tricloroacético, fluorhídrico e hidrocianico.

Como se ha expuesto previamente, el agente de acoplamiento de trimetoxisilano, que incluye preferentemente azufre para la vulcanización del caucho, se disuelve en una mezcla de agua, alcohol y una solución de ácido débil, y la mezcla comprende más del 70 % de agua, menos del 30 % de alcohol y menos del 10 % de solución de ácido débil en peso. La mezcla comprende preferentemente más del 75 % de agua, menos del 25 % de alcohol y menos del 7 % de solución de ácido débil. La mezcla comprende más preferentemente más del 80 % de agua, menos del 20 % de alcohol y menos del 5 % de solución de ácido débil en peso. En una realización, la mezcla comprende más del 90 % de agua, menos del 10 % de alcohol y menos del 3 % de solución de ácido débil en peso. En una realización preferida, la mezcla comprende más del 95 % de agua, menos del 5 % de alcohol y menos del 1 % de solución de ácido débil en peso, preferentemente ácido acético.

Durante la adición de agua, la mezcla se puede volver turbia, pero desaparece a medida que avanza la hidrólisis. Después de que se complete la adición de agua, la solución se agita para garantizar la hidrólisis completa, normalmente durante menos de una hora y preferentemente durante aproximadamente 30 minutos más o menos. La cantidad de agente de acoplamiento de trimetoxisilano preparada en la etapa de hidrólisis se calcula de manera que coincida con la cantidad de sílice que se hidrofobiza. La cantidad de agente de acoplamiento se indica normalmente como un porcentaje en peso de sílice usada y dependerá del silano individual y el área superficial de sílice, pero será preferentemente desde aproximadamente el 2 % hasta aproximadamente el 10 % en peso, y más preferentemente desde aproximadamente el 4 % hasta aproximadamente el 8 % en peso del compuesto de silano con respecto a la sílice.

La sílice que se va a hidrofobizar está preferentemente en una forma de suspensión con una viscosidad adecuada de manera que se pueda agitar fácilmente. La concentración de sílice está preferentemente entre el 1 % y el 25 %, más preferentemente entre el 4 % y el 15 % y lo más preferentemente entre el 6 % y el 10 %. Se mezclan juntas y se agitan la suspensión de sílice y la solución de agente de acoplamiento hidrolizado, preferentemente durante aproximadamente 30 minutos. Entonces aumenta el pH de la mezcla añadiendo una base. El hidróxido sódico es una base preferida, pero otras bases que pueden ser adecuadas incluyen hidróxido potásico, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, hidróxido de cesio, hidróxido de estroncio, hidróxido de litio y/o hidróxido de rubidio. Puede ser posible neutralizar la solución con amoníaco, alanina, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, glicina y/o hidracina. Con la adición de una base, el pH de la mezcla aumenta preferentemente a un pH aproximadamente neutro, preferentemente entre aproximadamente 6,5 y 8,5, más preferentemente entre aproximadamente 7 y aproximadamente 8, siendo un pH de aproximadamente 7,5 un buen valor objetivo. La mezcla se calienta a más de aproximadamente 60 °C (140 °F) y se mantiene preferentemente a aproximadamente 71,1 °C (160 °F) durante varias horas, preferentemente aproximadamente tres horas, para proporcionar una sílice hidrofobizada en forma de suspensión. La sílice normalmente se hidrofobizará en la planta de caucho. En la planta de caucho, después de que se hidrolice la sílice, se alimenta en un tanque, se mezcla en una de solución de látex de caucho para la dispersión, y se incorpora en el caucho durante la coagulación.

Son adecuados un gran número de silanos para el proceso de hidrofobización, aunque los silanos que contienen azufre son altamente preferidos por su efecto de acoplamiento con caucho. Ejemplos de silanos preferidos son bis-(3-trimetoxisililpropil)-disulfuro (TMSPD), bis-(3-trimetoxisililpropil)-tetrasulfuro (TMSPT), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, y sus derivados de etoxisilanos y clorosilanos. Aunque no se prefiere, se pueden usar en el proceso para propiedades específicas otros tipos de silanos, que incluyen silanos alifáticos o aromáticos, aminosilanos, silanos epoxidados y otros silanos funcionalizados. Cuando se usan diferentes silanos, debe tenerse cuidado al ajustar el contenido de azufre de diferentes silanos con el fin de obtener respuesta de curado similar en la mezcla de caucho. La cantidad típica de silano aplicada es entre 3 phr y 12 phr, preferentemente 5-8 phr en el compuesto final.

Proceso de preparación de la mezcla madre de sílice con caucho en emulsión

La patente de EE.UU. Nº 8.357.733, concedida a Wallen et al., desvela un proceso de hidrofobización de sílice y un proceso en emulsión de preparación de una mezcla madre de caucho cargada con sílice usando caucho fabricado en un proceso en emulsión. La patente de EE.UU. Nº 8.357.733, concedida a Wallen et al., se incorpora como referencia de manera que toda o porciones de la patente se puedan usar en la descripción de la presente invención. La patente de EE.UU. Nº 6.646.028, concedida a Lopez-Serrano Ramos et al., describe un proceso en emulsión para preparar caucho e incorporar el negro de carbón para preparar una mezcla madre de negro de carbón y se incorpora como referencia para la descripción de un proceso de preparación de caucho en una planta de emulsión. En el proceso de preparación de caucho, se pueden usar diversos monómeros. En una realización de la presente invención, se mezclan los monómeros de estireno y butadieno juntos en agua en un proceso en húmedo o en emulsión, y se añaden a la solución para formar una corriente de alimentación aditivos que incluyen un modificador, un emulsionante y un activador. La corriente de alimentación se alimenta a un intercambiador de calor que retira calor de la corriente de alimentación. Se añade un iniciador, y la corriente de alimentación con el iniciador circula a través de una serie de reactores con agitación. La polimerización ocurre a medida que el material circula a través de los reactores y continúa en tanto que las unidades de monómero de estireno y butadieno estén disponibles en la solución. Para detener la polimerización en una longitud de cadena de polímero deseada, se añade un agente de parada breve, tal como hidroquinona. La corriente de producto del reactor entra en un tanque de purga, y se añade vapor de agua para eliminar el monómero de estireno y butadieno. Se pueden usar tanques de expansión y

columnas de arrastre para retirar adicionalmente cualquier monómero residual, formando una corriente de látex acuosa arrastrada que entra en los tanques de almacenamiento de látex.

5 La sílice y el látex se pueden poner juntos en cualquiera de un proceso discontinuo o continuo. En el proceso continuo, se mezclan juntas las corrientes de látex y sílice hidrofobizada en una tubería y se controlan los caudales de la suspensión de sílice y el látex de tal manera que se obtenga la relación deseada entre sílice y caucho en el caucho coagulado final. Se pueden usar mezcladoras estáticas convencionales en la tubería para lograr la mezcla. Para cuando se vacíe la tubería en el recipiente de coagulación, la sílice hidrofobizada y el látex se han mezclado completamente. En el proceso discontinuo, se carga una cantidad medida de látex de contenido de caucho conocido a un recipiente agitado y se alimenta la suspensión de sílice en el recipiente y se permite que se mezcle hasta que la sílice se disperse adecuadamente en el látex. En cualquier proceso, la relación entre el caucho y la sílice será superior a 0,3/1,0 y preferentemente estará entre 10/1 y 1/1 y más preferentemente entre 4,0/1,0 y 1,25/1,0. La cantidad de sílice en el compuesto final donde se usa la mezcla madre puede variar ampliamente. Para compuestos de neumáticos, ésta puede variar entre 10 partes por cien de caucho y 90 partes por cien de caucho. La cantidad de sílice añadida a la emulsión de látex se debe determinar por requisitos de uso final.

20 Se añade un agente de coagulación al látex coagulado para formar gránulo de caucho en un suero acuoso. Normalmente, la concentración de ayuda de coagulante en el suero es inferior a aproximadamente 200 más o menos partes por millón (ppm). Agentes coagulantes típicos incluyen ácido sulfúrico y clorhídrico, cloruro sódico y sulfato de aluminio, dependiendo del caucho que se fabrique. Posibles coagulantes incluyen cloruro de calcio, cloruro férrico, cloruro de cinc, sales de aluminio tales como sulfato de aluminio, sales de magnesio tales como sulfato de magnesio, ácido sulfúrico, ácido cítrico e isopropanol, así como otros tipos inorgánicos u orgánicos de coagulantes. El agente coagulante preferido es una sal de calcio, preferentemente cloruro de calcio. La patente de EE.UU. N° 8.357.733, concedida a Wallen et al., desvela que la coagulación es un aspecto importante en la preparación satisfactoria de una mezcla madre de sílice-caucho preparada en un proceso de caucho en emulsión. Se añade coagulante de cloruro de calcio a una emulsión de látex para proporcionar una concentración en el látex recuperado inferior a aproximadamente el 5 % en peso, preferentemente inferior a aproximadamente el 2,5 % en peso, más preferentemente inferior a aproximadamente el 1,0 % en peso, y lo más preferentemente entre aproximadamente el 0,2 y aproximadamente el 0,8 % en peso. El añadir una cantidad de cloruro de calcio para dar una concentración de aproximadamente el 0,6 % en peso de cloruro de calcio en el látex funciona bien para coagular el látex de caucho.

35 Se forma un producto de caucho en el tanque de coagulación a medida que el látex coagula para formar caucho e incorpora la sílice en su matriz durante la formación de gránulos de caucho. El producto consiste en una sílice altamente dispersa en una matriz de caucho. Se puede usar cualquier método que deshidrate eficazmente el producto coagulado. En un laboratorio, el gránulo se puede filtrar simplemente y secar por compresión. En una operación de producción, ejemplos de unidades de deshidratación adecuadas incluyen una French Oil Machine, un filtro prensa de cámara y una centrifugadora con filtro invertido. Se prefieren el filtro prensa y la centrifugadora. Las dos últimas se describen en la patente de EE.UU. N° 6.878.759 para su uso con mezcla madre de sílice. Se puede usar cualquier método conocido para secar la mezcla madre deshidratada a un nivel de humedad por debajo de aproximadamente el 3 %. En el laboratorio, esto se puede llevar a cabo con un horno de aire forzado. En un entorno de producción, se puede usar un secador de túnel o un secador de lecho fluidizado.

45 Se puede usar en la presente invención cualquier caucho, elastómero o polímero que se pueda preparar en una dispersión acuosa. También es posible usar mezclas de cauchos en la presente invención. El polímero se selecciona preferentemente del grupo que consiste en caucho de estireno-butadieno, caucho natural, caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho de neopreno, caucho de polibutadieno, caucho de vinilpiridina-butadieno y caucho de termonómeros de estireno-butadieno, donde el termonómero se elige del grupo que consiste en acrilato de hidroxialquilo, vinilpiridina y acrilonitrilo. Los cauchos de termonómeros de estireno-butadieno se describen más completamente en un documento por Georges Thielen titulado "Chemically Modified Emulsion SBR's In Tire Treads," que se presentó en la 172ª Reunión Técnica de la División de Caucho de la Sociedad Química Americana.

50 Ingredientes opcionales que se pueden incluir con la sílice y el látex incluyen materiales tales como aceites de procesamiento, otras cargas tales como negro de carbón, talco o arcilla, estabilizadores tales como 6-PPD u otros antidegradantes, sales de cinc, ceras, resinas, o productos químicos de reticulación. Se puede incluir cualquier material necesario para el mezclado adicional, que no interfiera con la coagulación y otros procesos aguas abajo. El negro de carbón se puede añadir en la emulsión de látex y se puede incorporar en la mezcla madre que se recupera, pero el negro de carbón no se requiere para ningún aspecto del proceso de preparación de una mezcla madre de sílice satisfactoria según la presente invención.

60 Caucho en solución

65 En un proceso de SBR en solución típico, se disuelven monómeros de estireno y butadieno en un disolvente orgánico tal como ciclohexano o una mezcla de isómeros de hexano. La polimerización se inicia con iniciadores de alquil-litio, que tienen la fórmula R(Li)₁₋₄. Grupos R típicos son radicales alquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, alquilocicloalquilo, arilo y alquilarilo. Los agentes de aleatorización se añaden normalmente para aleatorizar el

estireno y butadieno debido a las diferentes velocidades de reacción. Se pueden aplicar diversas formas para crear polímeros con microestructura definida. Además, el polímero se puede funcionalizar en el extremo de cadena o en la cadena mediante la modificación *in situ* o mediante las etapas de post-polimerización para obtener un material que ofrece una fuerte interacción con la sílice. Para neumáticos de alto rendimiento, es deseable tener alto peso molecular, alto vinilo, y, opcionalmente, grados funcionalizados en la construcción de neumáticos debido a sus propiedades equilibradas en la tracción en húmedo y la resistencia a la rodadura.

Una vez polimerizado, se destila súbitamente una solución de polímero que contiene normalmente 10-15 % en peso de sólidos con el fin de aumentar la concentración al 20-25 % en peso y eliminar cualquier cantidad traza de monómeros sin reaccionar. La solución se destila entonces por vapor de agua y se coagula para formar gránulos. En este proceso, la solución de polímero se alimenta a agua caliente o vapor de agua y se separa por destilación un azeótropo de agua y ciclohexano a temperaturas de aproximadamente 70 °C bajo presión atmosférica. Normalmente, se pueden usar uno o varios tipos de dispersantes y coagulantes para controlar el tamaño de gránulo. En la operación normal, normalmente se prefieren gránulos de caucho grandes ya que son más fáciles de filtrar. Sin embargo, para la presente invención, se prefiere usar una mayor cantidad de dispersantes que dará como resultado gránulos más pequeños. Los gránulos más pequeños son ventajosos, ya que serán más fáciles de mezclar con el látex y otros ingredientes. El tamaño de gránulo también está influido por los coagulantes que se alimentan al sistema durante la destilación. Otros parámetros, tales como el valor de pH, temperatura, diferentes tipos de coagulantes y dispersantes, también contribuirán al control del tamaño de los gránulos.

Se descubrió en la presente invención que el tamaño de partículas de caucho en gránulos preparado en una planta convencional de caucho en solución, que es aproximadamente 4-5 mm, es demasiado grande para que se incorpore en el látex en una planta de caucho en emulsión debido a que ocurre separación de fases después de la coagulación. Se descubrió además que la operación de una planta de caucho en emulsión se puede cambiar para dar un tamaño de partículas de caucho en gránulos de aproximadamente 1-2 mm, que da una mezcla madre satisfactoria de sílice cuando se introduce en el látex en la planta de caucho en emulsión, sin separación de fases. Los cambios en la planta de caucho en emulsión para hacer el tamaño de partículas más pequeño incluyen reducción del rendimiento en el área de acabado de la planta de caucho en solución, particularmente la velocidad de alimentación a la unidad de destilación por vapor de agua, y aumento de la cantidad de dispersante alimentado a la destilación por la unidad de vapor de agua por encima de la cantidad convencional.

La suspensión de caucho fabricado en solución normalmente se somete a arrastre por vapor de agua adicional para retirar cualquier disolvente residual para que sea al menos inferior al 5 %. Se filtrarán los gránulos y entonces los gránulos en húmedo se pueden transportar a la planta de emulsión para la producción de mezcla madre de sílice. Una alternativa es transportar la suspensión directamente a la planta de emulsión sin filtración. El agua en la suspensión no es un problema para la presente invención, ya que la producción de mezcla madre final es un proceso basado en agua. Debe tenerse cuidado para monitorizar el contenido de agua de los gránulos húmedos o suspensión para garantizar una composición óptima de la mezcla madre de sílice final.

La presente invención proporciona libertad considerable para elegir y aplicar diferentes tipos de caucho en solución. En particular, los SBR en solución son altamente adecuados para el proceso. Ejemplos de SSBR son bajos grados de vinilo, altos grados de vinilo, bajos grados de MW, altos grados de MW, grados ultra-altos de MW, grados funcionalizados de extremo de cadena, grados funcionalizados en la cadena, grados lineales o ramificados, y diversas combinaciones de dos o varios rasgos enumerados. Son adecuados tanto grados extendidos con aceite como claros, aunque se prefieren los grados claros para inclusión en el proceso en emulsión de manera que se evite el coste del aceite diluyente en la planta en solución. El caucho de polibutadieno que se sintetiza mediante diferentes sistemas de catalizador (neodimio, titanio, cobalto, litio, níquel) también es adecuado para el proceso. El polibutadieno de neodimio es particularmente beneficioso en todo este proceso debido a que muchos de los grados se consideran difíciles de mezclar en un proceso de mezcla en seco, en gran medida debido a su alta estructura en *cis*. También es adecuado el poliisopreno. Pueden ser obtenibles propiedades deseables añadiendo o sustituyendo parte de los cauchos en solución con tipos termoplásticos de elastómeros. Ejemplos son copolímeros de bloque de SBS, copolímeros al azar de SB, EPDM, cloropreno, poliuretano y diversos otros elastómeros termoplásticos.

Disolventes adecuados para llevar a cabo las destilaciones son hidrocarburos saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, hidrocarburos alifáticos clorados o aromáticos clorados, alcoholes y cetonas. Dispersantes adecuados en la coagulación son polímeros con funcionalidades hidrófilas. Ejemplos son polímeros de carboxilato, polímeros acrílicos funcionalizados, polímeros basados en ácidos grasos o ácidos de colofonia, polímeros sulfonados sintéticos, y otros polímeros con una funcionalidad hidrófila. Posibles coagulantes incluyen cloruro de calcio, cloruro férrico, cloruro de cinc, sales de aluminio tales como sulfato de aluminio, sales de magnesio tales como sulfato de magnesio, ácido sulfúrico, ácido cítrico e isopropanol, así como otros tipos inorgánicos u orgánicos de coagulantes.

Mezcla madre de sílice preparada en una planta de caucho en emulsión

En una realización de la presente invención, el caucho previamente preparado en un proceso en solución se añade a una emulsión de látex, junto con sílice, y fácilmente forma una mezcla uniforme con simple agitación. Entonces, se coagula esta mezcla y se recupera una mezcla madre de sílice que comprende caucho fabricado en emulsión,

caucho fabricado en solución y sílice en forma de una suspensión de gránulos húmedos. La siguiente etapa de la producción separa los sólidos de gránulos de la suspensión por una prensa de deshidratación o dispositivo de tipo molino. La etapa final es secar el producto de mezcla madre de sílice en un secador de aire y transportar el gránulo seco a una prensa embaladora. Las balas del caucho de mezcla madre de sílice, que pesan normalmente aproximadamente 22,7 a 45,5 kg (50 a 100 lbs), preferentemente aproximadamente 36,3 kg (80 lbs), se envuelven en una película de plástico y se guardan en cajas o embalan para el transporte a una planta de neumáticos u otro consumidor de caucho. Un producto de caucho de mezcla madre de sílice fabricado según esta realización de la presente invención se prepara en una planta de fabricación de caucho en emulsión y es una mezcla uniforme de caucho fabricado en emulsión, caucho fabricado en solución y sílice y se denomina una mezcla madre de sílice.

Una vez llegan los gránulos húmedos o la suspensión del material preparado en solución, la producción de mezcla madre de sílice puede continuar en condiciones normales de proceso similarmente a como se describe previamente, donde el material preparado en solución, el látex en emulsión, la sílice hidrofobizada, el aceite de proceso, y otros ingredientes, se mezclan juntos para formar una mezcla uniforme. Entonces, se coagula la mezcla, se filtra, se seca y se embala a una especificación deseada.

El caucho en solución, preferentemente en forma de un gránulo en húmedo o en una suspensión acuosa, se añade al látex en la planta de caucho en emulsión. También se añade al látex el aceite de proceso y se mezcla junto con el caucho en solución. Son adecuados para el proceso una amplia variedad de aceites de proceso que se usan comúnmente en la industria de los neumáticos, que incluyen aceite altamente aromático, extracto aromático de destilado tratado (TDAE), extracto aromático residual (RAE), solvato suavemente extraído (MES) y aceite nafténico hidroprocesado (HNO). El aceite parafínico, que se usa comúnmente en la industria del calzado, se puede usar para aplicaciones específicas. El aceite de proceso se usa a 10-110 phr, preferentemente 20-80 phr, más preferentemente 25-50 o 30-50 phr. El aceite de proceso puede ser un ingrediente importante en la mezcla madre, si el tamaño de partículas del caucho coagulado es importante, tal como debido a requisitos en el equipo de procesamiento aguas abajo. Se puede evitar la separación de fases usando el aceite de proceso, que ayuda a adherir el caucho fabricado en solución, el caucho fabricado en emulsión y la sílice entre sí.

El tamaño de gránulos de la mezcla madre de sílice después de la coagulación se puede controlar por factores comunes tales como concentración de sales, temperatura, velocidad de agitación, etc. También se influye fuertemente por la cantidad y los tipos de aceite de proceso, ya que el aceite de proceso se dispersa en toda la mezcla y proporciona la adhesión. En este último proceso, se prefieren tamaños de gránulos mayores para la fácil filtración, aunque también se pueden separar gránulos pequeños con facilidad si se aplica el equipo adecuado.

SBR en emulsión es el tipo más preferido de látex en la presente invención. Los grados de neumáticos comunes, tales como E1500 y E1502, son los más adecuados. Son adecuados los grados extendidos con aceite, tales como E1723. Se pueden mezclar diferentes látex de antemano, siempre que la mezcla sea estable en agua. El látex usado puede tener diferentes paquetes de jabón, que comúnmente comprenden colofonia, ácido graso o jabones sintéticos. El nivel de sólidos del látex no es crítico, ya que el látex se diluirá por la suspensión de sílice. Pero para obtener resultados coherentes, debe tenerse cuidado de hacer el nivel sólido coherente entre diferentes lotes. Aunque no es aplicable en la construcción de neumáticos, se pueden usar otros tipos de látex sintéticos, tales como polímeros acrílicos y poli(acetato de vinilo). Los látex que existen de forma natural se pueden usar solos o se mezclan con SBR en emulsión para propiedades deseables.

Mezcla madre de sílice preparada en una planta de caucho en solución

1. Que contiene caucho en emulsión y en solución

En otra realización de la presente invención, se puede preparar en una planta de caucho en solución una mezcla madre de sílice que comprende un caucho fabricado en emulsión y un caucho fabricado en solución. Se prepara una mezcla madre de sílice con caucho en emulsión que comprende un caucho fabricado en emulsión y sílice, que no contiene caucho fabricado en solución. La mezcla madre de sílice con caucho en emulsión, preferentemente en forma de un gránulo en una solución acuosa, se transporta a una planta de fabricación de caucho en solución. La mezcla madre de sílice con caucho en emulsión se añade a un proceso de fabricación de caucho por lo demás convencional usando un proceso en solución, y se prepara una mezcla madre de sílice en la planta de caucho en solución que comprende el caucho fabricado en emulsión y el caucho fabricado en solución.

Se prepara un caucho fabricado en solución en un proceso en el que monómeros, tales como estireno y un dieno conjugado, se polimerizan con catalizadores específicos en un disolvente orgánico. Se precipita el polímero formado y se recupera en una etapa de destilación por vapor de agua, que retira el disolvente orgánico. El polímero se recupera en forma de partículas denominadas un gránulo. La patente de EE.UU. N° 5.679.751, concedida a Halasa et al., desvela un proceso de preparación de caucho usando un proceso en solución y se incorpora como referencia.

Se añaden partículas o partículas en gránulos de la mezcla madre de sílice con caucho en emulsión en la etapa de destilación por vapor de agua/coagulación del proceso de preparación de caucho en solución. El caucho en solución recubre o se mezcla de otro modo con o se adhiere a las partículas o partículas de gránulos de la mezcla madre de

sílice con caucho en emulsión para formar una suspensión de gránulos que comprende caucho fabricado en emulsión, caucho fabricado en solución y sílice. El proceso de recuperación somete entonces la mezcla a arrastre por vapor de agua para retirar el disolvente residual hasta niveles traza, y entonces se filtra, se seca y se embala dando un producto de caucho de mezcla madre de sílice que comprende una mezcla uniforme de caucho fabricado en emulsión, caucho fabricado en solución y sílice.

Alternativamente, la suspensión o las partículas de gránulos de la mezcla madre de sílice con caucho en emulsión se puede añadir al proceso de arrastre por vapor de agua después de que se formen los gránulos de caucho preparados en solución. En este proceso, los gránulos de caucho preparados en solución se arrastran adicionalmente para retirar el disolvente residual. La suspensión o partículas de gránulos añadidos de la mezcla madre de caucho en emulsión se mezclan con los gránulos de caucho fabricado en solución existentes y la mezcla total se procesa después como normal.

2. Que contiene solo caucho en solución

Se puede preparar otra mezcla madre de sílice en una planta de caucho en solución. En esta realización, la mezcla madre de sílice comprende caucho en solución y sílice hidrofobizada, pero no caucho en emulsión. Se hidrofobiza la sílice y se mezcla en un aceite de proceso. Se prepara un caucho en solución en un disolvente orgánico. La suspensión de sílice se alimenta al proceso de destilación por vapor de agua/coagulación, donde se elimina por evaporación el disolvente del caucho en solución, y se añaden a la mezcla dispersantes y coagulantes. Se forman *in situ* partículas en gránulo del caucho en solución y sílice, produciendo un caucho en solución cargado de sílice que comprende el caucho fabricado en solución y la sílice hidrofobizada, pero no caucho fabricado en emulsión. El caucho cargado con sílice se somete a arrastre por vapor de agua para retirar cualquier disolvente residual, se deshidrata, se seca y se embala.

Este proceso es ventajoso para permitir la flexibilidad de uso de diversos tipos de sílice. Particularmente, se puede usar sílice de alta área superficial sin tratamientos adicionales. Los gránulos de caucho en solución cargados en sílice se pueden controlar por la cantidad de aceite de proceso, los tipos de sílice y la cantidad de coagulantes y dispersantes. El proceso es compatible con un proceso continuo y con un proceso discontinuo, donde la composición se puede controlar mejor.

Beneficios de la mezcla madre de sílice

Una mezcla madre de sílice preparada según la presente invención, que comprende caucho en solución, caucho en emulsión y sílice, proporciona ventajas significativas en la mezcla de caucho en una planta de fabricación de productos de caucho, particularmente para la construcción de neumáticos. Se elimina el paso de reacción de hidrofobizar la sílice, que no solo mejora los resultados de la mezcla, sino que también retira el alcohol del proceso de hidrofobización en la planta de fabricación de productos de caucho. La sílice completamente dispersada requiere menos mezcla y así aumenta la eficiencia. También se espera mejor rendimiento de una sílice completamente dispersada. Otra ventaja importante del proceso es que se puede usar cualquier tipo de sílice y se mezcla eficientemente, independientemente del área superficial, debido a que la sílice se incorpora en el caucho en el proceso en emulsión en húmedo (o en el proceso en solución). La sílice de alta área superficial puede ser de difícil a imposible de mezclar en un ámbito industrial. Una mezcla madre de sílice que incluye caucho en solución ofrece un medio para mejorar enormemente la mezcla. Se ha observado una tendencia industrial para obtener menor resistencia a la rodadura de neumáticos, que requiere muchos polímeros nuevos que tienen mala procesabilidad. La procesabilidad del caucho ha limitado las aplicaciones de algunos materiales avanzados. Con la presente invención, este problema de procesabilidad ya no es muy importante, ya que un caucho en solución completamente incorporado en la mezcla madre seguramente rendirá mucho mejor en mezcladoras típicas. Esto permite a los productores de caucho preparar materiales avanzados para neumáticos con libertad considerable.

Los fabricantes de neumáticos y de otros productos de caucho pueden pedir personalizada una mezcla madre que tiene combinaciones específicas de un caucho en solución específico, un caucho en emulsión específico y una sílice específica, que incluyen posiblemente aditivos tales como el aceite de proceso. Una mezcla madre puede incluir negro de carbón, aunque el negro de carbón no se incluiría normalmente en la mezcla madre, puesto que el negro de carbón no se requiere en el proceso y generalmente no está disponible en una planta de caucho en emulsión o de caucho en solución. Una mezcla madre puede incluir polibutadieno, ya que puede ser difícil incorporar el polibutadieno, que se prepara en un proceso de caucho en solución, en neumáticos debido a que el polibutadieno es muy blando. Puede desearse incluir polibutadieno debido a que añade propiedades de rendimiento deseables a un neumático. La sílice de alta área superficial es otro ejemplo. Es difícil procesar la sílice de alta área superficial (HSA) en caucho usando un proceso de mezcla en seco, pero en la presente invención, la sílice HSA se puede incorporar en la mezcla madre de sílice de la presente invención, que se puede mezclar más fácilmente en el caucho en una planta de neumáticos.

Ejemplos

Ejemplo 1. Gránulo de caucho de estireno-butadieno en solución extendido con aceite.

5 Se añadieron dos litros de agua a un reactor con agitación de 5 litros. Se añadieron agente dispersante (500 ppm, Tamol 731A, Dow Chemical) y cloruro de calcio (500 ppm), y el reactor se calentó a >70 grados Celsius. Se alimentó gradualmente al reactor solución orgánica de SBR en solución (Buna 5025, 400 gramos) al nivel del 10-25 % en peso de sólidos, preferentemente 15-20 % en peso, en ciclohexano. Es altamente preferible precalentar la solución de SBR para que sea superior a la temperatura ambiente con el fin de reducir la viscosidad. La temperatura típica es entre 30 °C-40 °C. Durante todo el tiempo, el reactor se agitó vigorosamente, y el ciclohexano se eliminó instantáneamente por destilación junto con agua (relación de peso 92:8), y se formaron gránulos. Alternativamente, puede alimentarse una corriente de dispersantes y coagulantes (50-200 ppm de cada componente, preferentemente 100-200 ppm), se puede alimentar solución acuosa al reactor gradualmente al mismo tiempo con SBR en solución (Buna 5025) en ciclohexano al nivel de sólidos del 10-25 % en peso desde una entrada separada del reactor. La cantidad total de sólidos recogida de un lote experimental fue próxima a ser 400 gramos, un rendimiento próximo al 100 %. El tamaño final de los gránulos fue alrededor de 1-2 mm de diámetro bajo un microscopio. El tamaño se influyó fuertemente por la velocidad de alimentación y la velocidad de agitación. Se prefiere que la velocidad de alimentación en un entorno de laboratorio sea más baja de 50 gramos por minuto para acomodar mejor la capacidad de control de temperatura limitada para el equipo de laboratorio. Se prefiere que la velocidad de agitación sea superior a 200 rpm, preferentemente superior a 400 rpm. Es altamente preferido un deflector de mezcla para controlar mejor el tamaño del gránulo. Los gránulos se filtraron de la suspensión al final de la reacción y se lavaron con agua limpia al menos dos veces durante varios minutos. Se usaron los gránulos húmedos directamente en la siguiente etapa después de que se midiera el contenido de agua.

25 Ejemplo 2. Gránulos de caucho de estireno-butadieno en solución transparente.

Se prepararon tipos claros de SBR en solución en gránulos de tamaño similar mediante el proceso descrito en el Ejemplo 1. Los grados claros usados fueron Buna 4525 y Buna 4526. En la presente solicitud se prefieren producir tipos claros de SBR en solución en un proceso comercial. Esto simplifica el proceso de SMB total ya que el aceite de proceso se puede añadir después del proceso de hidrofobización de la sílice.

Ejemplo 3. Gránulos de caucho de polibutadieno de neodimio.

35 Se preparó caucho de polibutadieno de neodimio en gránulos de tamaño similar mediante el proceso descrito en el Ejemplo 1. El grado claro usado fue Buna CB24. Debido a su elevada viscosidad en solución en ciclohexano, se puede usar un nivel de sólidos reducidos del 10-20 %, preferentemente 15-20 %, después de que se caliente a una temperatura preferible de 30-40 °C.

Ejemplo 4. Preparación de mezcla madre de sílice con un caucho de grado claro de bajo vinilo

40

A. Preparación de suspensión de sílice hidrofobizada.

Se preparó una solución acuosa de silano cargando a un recipiente 4 gramos de isopropanol, 2,36 gramos de 3-mecaptopropiltrimetoxisilano y 0,7 gramos de ácido acético. Entonces, la mezcla se agitó vigorosamente a temperatura ambiente mientras que se añadieron lentamente 96 gramos de agua. Entonces, la mezcla se agitó durante 15 minutos adicionales hasta que se aclaró la solución. Alternativamente, se puede usar etanol en lugar de isopropanol para lograr resultados similares. La cantidad de 3-mecaptopropiltrimetoxisilano se debe ajustar y calcular basándose en la relación molar para satisfacer los requisitos de contenido de azufre total en el compuesto de neumático final. Como uno de los ácidos débiles más comúnmente usados, se prefiere ácido acético para ajustar el valor de pH para que sea preferentemente aproximadamente 3,5 a aproximadamente 5.

En un recipiente separado equipado con un agitador, se cargaron 196 gramos de torta de sílice (20 % de sólidos siendo el resto agua) y 331 gramos de agua. Entonces, la mezcla se agitó durante 15 minutos para garantizar que la torta estuviera completamente dispersada. Entonces, se añadió la solución acuosa de silano y se agitó durante 30 minutos adicionales. Usando una solución al 25 % de NaOH, el pH de la mezcla aumentó hasta 7,5. Entonces, la mezcla se calentó hasta aproximadamente 70 °C durante 4 horas mientras que se agitaba continuamente.

55

B. Preparación de mezcla madre de sílice con gránulos de caucho en solución.

60 En un recipiente equipado con un agitador, se cargaron 162,8 gramos de látex que contenían 21,5 % en peso de SBR en emulsión 1500, junto con 26,25 gramos de aceite de TDAE y 0,28 gramos de antioxidante. Entonces, la mezcla se calentó a 50 °C mientras se agitaba. Entonces, se añadió la suspensión de sílice hidrofobizada (40 gramos secos) a la mezcla en caliente de látex. También se añadió el caucho en solución 4525-0 preparado como se muestra en el Ejemplo 2 (35 gramos de peso seco). Entonces se mantuvo la mezcla de látex/suspensión de sílice a 50 °C durante 30 minutos adicionales mientras que se agitaba vigorosamente. Entonces se añadió una solución al 0,6 % de cloruro de calcio a la mezcla para coagular el látex. Entonces, el gránulo se deshidrató usando un filtro de

65

tela de queso. Entonces, el producto deshidratado se secó durante 4 horas a 120 °C.

C. Mezclado con mezcla madre.

- 5 Se mezclaron 140 gramos de mezcla madre de sílice en una mezcladora interna Brabender. La temperatura en la cámara se estableció a 50 °C, y la caída de temperatura fue 160 °C. La composición de la mezcla madre de sílice se da en la Tabla 1. La cantidad de sílice usada se muestra en una base en peso seco. En la Tabla 2, se enumera la cantidad de curativos usados para la cantidad de mezcla madre de sílice indicada. Los curativos se añadieron a la mezcladora, y el compuesto resultante se enrolló en un cilindro sobre el molino. El cilindro se giró 90° y se alimentó de nuevo a través de la línea de contacto entre cilindros del molino. El cilindro se hizo pasar 5 veces a través del
- 10 molino para completar la mezcla.

Tabla 1. Receta de la mezcla madre de sílice.

SMB	phr
E1500	50,00
Buna 4525	50,00
Ultrasil 7000	57,14
Aceite TDAE	37,50
Silano A189	4,57
AO	0,40
Total	199,61

- 15 Tabla 2. Receta de mezclado de la mezcla madre y un compuesto de mezcla en seco.

SMB		139,89
E1500	35,00	
Buna 4525	35,00	
CB 24	30,00	30,00
Ultrasil 7000	40,00	
N234	45,00	45,00
Aceite TDAE	41,25	15,00
TMQ	1,00	1,00
6PPD	2,00	2,00
Óxido de cinc	3,00	3,00
Ácido esteárico	2,00	2,00
SI 69	3,20	

Tabla 3. Resultados de mezclado de la mezcla madre de sílice frente a un compuesto de mezcla en seco.

Parámetro	SMB	Mezcla en seco
Tracción, MPa	18,3	13,3
Alargamiento, %	589,9	425,4
Módulo al 100 %, MPa	2,0	2,2
Módulo al 300 %, MPa	7,5	8,8
Durómetro, Shore A	62,0	66,0
Rasgado, Die C, PPI	205,4	187,1
Rebote del péndulo, %	35,8	31,75
DIN, pérdida en mm ³		
DMA		
Tg Delta a 0 °C (tracción en húmedo)	0,206	0,227
Tg Delta a 60 °C (resistencia a la rodadura)	0,154	0,179
Tg Delta a 75 °C (resistencia a la rodadura)	0,147	0,171
G' a 20 °C	25	38,5
G' a 60 °C	14,9	20,8

- 20 Las propiedades del compuesto ilustradas en la Tabla 3 para el compuesto de SMB, tales como las propiedades de desgaste y de tracción, son comparables o mejores que las del compuesto mezclado en seco. Se observó que la resistencia a la rodadura mediante DMA era mejor en SMB, que se puede atribuir a la mejor dispersión de la sílice en el compuesto. Se encontró que la tracción en húmedo era ligeramente menos en el compuesto de SMB.

25 **Ejemplo 5: Preparación de la mezcla madre de sílice con un grado de SBR en solución extendido en aceite de alto vinilo.**

A. Preparación de suspensión de sílice hidrofobizada.

La preparación de suspensión de sílice hidrofobizada sigue el procedimiento en el Ejemplo 4.

B. Preparación de mezcla madre de sílice con gránulos de caucho en solución.

5 La preparación de la mezcla madre de sílice con gránulos de caucho en solución sigue el procedimiento en el Ejemplo 1. Se usó un grado de SBR en solución extendido con aceite de alto vinilo (Buna 5025-2HM), y se ajustó la cantidad de aceite para reflejar el contenido de aceite en este grado del caucho.

C. Mezclado con mezcla madre.

10 El mezclado con mezcla madre sigue el procedimiento en el Ejemplo 4. Se ajustó la cantidad de aceite para reflejar el contenido de aceite en este grado del caucho.

Tabla 4. Receta de la mezcla madre de sílice con un grado extendido con aceite de alto vinilo.

SMB	phr
E1500	50,00
SSBR 5025	68,75
U7000	57,14
Aceite de TDAE	18,75
Silano A189	4,57
AO	0,40
Total	199,61

Tabla 5. Receta de mezclado de la mezcla madre.

SMB	139,89
CB 24	30,00
N234	45,00
Aceite de TDAE	15,00
TMQ	1,00
6PPD	2,00
Óxido de cinc	3,00
Ácido esteárico	2,00

15

Tabla 6. Resultados de mezclado de la mezcla madre.

Tracción, MPa	13,3
Alargamiento, %	435,6
Módulo al 100 %, MPa	1,9
Módulo al 300 %, MPa	8,3
Durómetro, Shore A	63,0
Rasgado, Die C, PPI	194,1
Rebote del péndulo, %	32,8
DIN, pérdida de mm ³	
DMA	
Tg Delta a 0 °C (tracción en húmedo)	0,261
Tg Delta a 60 °C (resistencia a la rodadura)	0,172
Tg Delta a 75 °C (resistencia a la rodadura)	0,161
G' a 20C	32,9
G' a 60C	17,4

Ejemplo 6: Preparación de mezcla madre de sílice con un grado de sílice de alta área superficial.

20 A. Preparación de suspensión de sílice hidrofobizada.

La preparación de suspensión de sílice hidrofobizada sigue el procedimiento en el Ejemplo 4. Se seleccionó una sílice de alta área superficial. Este grado (Newsil HD 250MP) tuvo una BET de 250 m²/g.

25 B. Preparación de mezcla madre de sílice con gránulos de caucho en solución.

La preparación de mezcla madre de sílice con gránulos de caucho en solución sigue el procedimiento en el Ejemplo 1. Se usó un grado de SBR en solución extendido con aceite de alto vinilo (Buna 5025), y se ajustó la cantidad de aceite para reflejar el contenido de aceite en este grado del caucho.

30

C. Mezclado con mezcla madre.

El mezclado con mezcla madre sigue el procedimiento en el Ejemplo 4. La cantidad de aceite se ajustó para reflejar el contenido de aceite en este grade del caucho.

35

Tabla 11. Receta de mezclado de la mezcla madre.

SMB	138,53
CB 24	30,00
N234	45,00
Aceite de TDAE	15,00
Cera MC	1,00
TMQ	1,00
6PPD	2,00
Óxido de cinc	3,00
Ácido esteárico	2,00

Tabla 12. Resultados de mezclado de la mezcla madre.

Tracción, MPa	12,8
Alargamiento, %	391,7
Módulo al 100 %, MPa	2
Módulo al 300 %, MPa	8,8
Durómetro, Shore A	63,0
Rasgado, Die C, PPI	166
Rebote del péndulo, %	27,6
DMA	
Tg Delta a 0 °C (Tracción en húmedo)	0,4255
Tg Delta a 60 °C (resistencia a la rodadura)	0,1522
Tg Delta a 75 °C (resistencia a la rodadura)	0,1365
G' a 20C	23,07
G' a 60C	10,6

- 5 Los resultados experimentales muestran que una mezcla madre de sílice que comprende caucho fabricado en emulsión, caucho fabricado en solución y sílice hidrofobizada tiene propiedades que son similares a las propiedades que se obtendrían por mezcla en seco de los componentes para formar una composición esencialmente idéntica de caucho fabricado en emulsión, caucho fabricado en solución y sílice hidrofobizada. Un fabricante de neumáticos o fabricante de productos de caucho puede usar la mezcla madre de sílice de la presente invención más fácilmente y con un menor gasto que una composición mezclada en seco comparable.

15 Se encontró, inesperadamente, que el contenido de aceite es muy importante para el proceso, especialmente en el caso de 100 % de SSBR SMB, donde el contenido de aceite es preferentemente superior a 20 phr, más preferentemente superior a 25 phr, para mejorar la adhesión del caucho de SSBR a la sílice y crear gránulos mayores para la filtración. Se encontró, inesperadamente, que el tamaño de los gránulos se puede afectar enormemente por la cantidad de sílice presente durante la destilación por vapor de agua y coagulación. El tamaño de los gránulos fue mucho menor (<1 mm) cuando al menos 20 partes de sílice, preferentemente al menos 30 partes de sílice, estuvieron en el medio. Sin quedar ligado a teoría, una hipótesis es que la sílice se comporta como agente de reparto en tal entorno. Se encontró, inesperadamente, que los gránulos de SSBR formados en agua, que pueden 20 contener hasta 30 % de agua, se encontró que funcionaban mucho mejor que el caucho SSBR molido seco durante el proceso de deshidratación. Durante el proceso de deshidratación, los gránulos en húmedo pueden ser fácilmente estrujados y forman una matriz uniforme con otros ingredientes. Se encontró, inesperadamente, que durante el proceso de secado, el aceite de proceso migrará entre diferentes fases y llegará a distribuirse uniformemente a través de la matriz, independientemente de la relación de SSBR/ESBR, secuencia de las adiciones y/o contenido de 25 sílice.

30 En comparación con un posible escenario donde el caucho de SSBR se seca primero, entonces se muele a continuación, entonces se mezcla para formar el SMB, el proceso preferido de la presente invención no contiene ni requiere una etapa de secado para el SSBR. Todos los cauchos y sílices se mezclan preferentemente y se secan al mismo tiempo en un único proceso. El caucho en solución usado en la presente invención también está preferentemente no molido, que añadiría coste sustancial al proceso. El caucho en solución incorporado en una emulsión de látex según la presente invención no está preferentemente secado o molido y se recibe preferentemente en una suspensión acuosa o como un gránulo húmedo.

35 Proceso de preparación de productos de caucho

40 Se puede usar una mezcla madre de sílice producida en una planta de caucho según la presente invención para preparar una variedad de productos de caucho, tales como cinturones, cintas transportadoras, correas de transmisión, rodillos de impresión, cilindros de estampado, una rueda para rodillos, banda de rodadura de transporte, baldosa para solado, hojas para solado, bloques de fricción, mangueras, tubos, hojas, juntas, cubiertas de mangueras, fundas para cables, suelas de zapatos, tacones para zapatos, partes para vehículos que incluyen automóviles, camiones y vehículos todo terreno, pero se tiene previsto que el mayor uso de la mezcla madre de sílice sea en la industria de fabricación de neumáticos. La mezcla madre de sílice se puede usar en la fabricación de neumáticos generalmente y más particularmente en la fabricación de banda de rodadura de neumáticos, pared

lateral del neumático, hombro del neumático, talón del neumático y vértice del neumático. La mezcla madre de sílice mejorará significativamente el proceso de fabricación de neumáticos.

El proceso de fabricación de neumáticos se pueden dividir en cinco áreas generales, como se expone por James Mark y Burak Erman, Science and Technology of Rubber, 3ª ed., pp 655-661. Estas áreas son 1) mezcla de caucho, 2) calandrado, 3) extrusión, 4) construcción de neumáticos y 5) curado. El área de mezcla generalmente se describe en la patente de EE.UU. Nº 5.711.904, que se incorpora como referencia. Aquí, los polímeros, cargas, aceites y ceras se mezclan en una mezcladora para proporcionar una mezcla "no productiva" que entonces se combina con curativos y se mezcla a una temperatura más baja para proporcionar una mezcla "productiva" que se usa en procesos aguas abajo. La segunda unidad de la planta de neumáticos es el área de calandrado y generalmente se describe en la patente de EE.UU. Nº 4.126.720, que se incorpora como referencia. El caucho de la mezcla productiva se deposita sobre ya sea la tela o el cordón de acero de tal manera que toda la tela o cordón se recubre con caucho. El caucho se coloca sobre los rodillos de la calandria de tal manera que se formen hojas, y se incorpora la fibra o alambre en la hoja. El material que resulta de la calandria se corta a longitud y anchura para la máquina de construcción de neumáticos. La tercera área de la planta de neumáticos es la extrusión, donde se procesan componentes tales como banda de rodadura, vértice y pared lateral. Al igual que con el área de mezcla, el proceso de extrusión se describe en la patente de EE.UU. Nº 5.711.904. El caucho del área de mezcla se hace pasar a través de ya sea una prensa extrusora de "alimentación en frío" o de "alimentación en caliente" con una boquilla en el extremo. El caucho se empuja a través de la boquilla que se corta de forma que el caucho que se extruye tenga las dimensiones necesarias para ponerse sobre la máquina de formación de neumáticos. La cuarta área de la planta de neumáticos es el área de construcción de neumáticos, donde todos los componentes de las operaciones previas, que incluyen las partes extruidas, capas calandradas, correas y talones, se ensamblan en las máquinas de construcción para proporcionar un "neumático no vulcanizado". Este proceso se explica resumidamente con más detalle en la patente de EE.UU. Nº 4.402.782, que se incorpora como referencia. La quinta área del proceso de fabricación de neumáticos es la vulcanización del neumático no vulcanizado para proporcionar el producto final. El proceso de vulcanización se explica resumidamente en la patente de EE.UU. Nº 5.240.669, que se incorpora como referencia. El neumático no vulcanizado se coloca en un molde, y se presiona en la forma del molde con una cámara de caucho calentada que se presuriza con vapor de agua o agua caliente. La cámara mantiene el neumático no vulcanizado a temperatura elevada durante tiempo suficiente para garantizar el completo curado del neumático, después de lo cual el neumático se pasa a control de calidad.

La presente invención proporciona además un proceso de fabricación de un neumático, que incluye recibir una mezcla madre de sílice preparada según la presente invención; preparar un compuesto no productivo con la mezcla madre de sílice y preferentemente otro caucho; mezclar curativos con el compuesto no productivo para fabricar un compuesto final; fabricar componentes de neumático tales como banda de rodadura y/o pared lateral con el compuesto final; ensamblar los componentes de neumático en un neumático no vulcanizado; y vulcanizar el neumático no vulcanizado para fabricar un neumático acabado. Se pueden fabricar otros productos de caucho de una manera similar.

40 Realizaciones de la presente invención

A. Un proceso para la preparación de mezcla madre de sílice, que comprende las etapas de:

45 (a) se destila por vapor de agua en solución acuosa 5-50 % en peso, preferentemente 10-25 %, de caucho en solución en solución orgánica, preferentemente ciclohexano o hexano. La solución acuosa contiene un dispersante y un coagulante comúnmente usados en la fabricación de cauchos en solución.

(b) se controla el proceso de destilación por vapor de agua de forma que el caucho en solución forme pequeños gránulos en agua con un diámetro entre 0,1 - 5 mm, preferentemente 0,5 - 2 mm. El gránulo en agua se filtra después y se lava con agua limpia.

50 (c) se hacen reaccionar en solución acuosa una sílice y un agente de acoplamiento de trimetoxisilano para formar una suspensión de sílice hidrofobizada. El agente de acoplamiento reacciona químicamente con la superficie de la sílice para unir el agente de acoplamiento al mismo; en el que el trimetoxisilano es 3-mercaptopropiltrimetoxisilano y/o se representa por la fórmula:

55 $[(CH_3O)_3 Si-(Alq)_m-(Ar)_p]_q [B]$, donde

B es -SCN, R-C(=O)S, (si q=1) o Sx (si q=2);

Alq es un radical de hidrocarburo bivalente de cadena lineal o ramificado;

R es un grupo alquilo que contiene 1 a 18 carbonos; m es 0 o 1; p es 0 o 1;

m+p = 1; q es 1 o 2;

60 Ar es un radical de arileno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; y x es un número de 2 a 8, en el que el agente de acoplamiento de silano (y/o su producto de reacción con agua) es sustancialmente soluble en mezclas de alcohol-agua que contienen al menos aproximadamente 70 % de agua en peso;

65 (d) preparar un látex de caucho en emulsión al nivel de 0-200 phr, preferentemente nivel de 10-50 phr y mezclar la suspensión de sílice hidrofobizada en el látex de polímero;

(e) añadir gránulos de caucho en solución en agua a 1-200 phr, preferentemente 50-150 phr, y aceites de

- proceso a 5-100 phr, preferentemente 15-50 phr, en el látex de polímero;
 (f) coagular el látex de polímero para formar un gránulo;
 (g) deshidratar el gránulo coagulado; y
 (h) secar el gránulo deshidratado.

- 5
- A1. Un proceso según la realización A, donde los cauchos en solución son cauchos secos y se disuelven en un disolvente orgánico antes de la destilación.
- A2. Un proceso según la realización A, en el que el agente de acoplamiento es bis-(3-trimetoxisililpropil)-disulfuro y/o bis-(3-trimetoxisililpropil)-tetrasulfuro y/o mercaptopropiltrimetoxisilano.
- 10 A3. Un proceso según la realización A, en el que el polímero se selecciona del grupo que consiste en caucho de estireno-butadieno, caucho natural, caucho de neopreno, caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho de polibutadieno, caucho de vinilpiridina-butadieno y caucho de termonómeros de estireno-butadieno, EPDM, cloropreno, HNBR, SBS.
- A4. Un proceso según la realización A, en el que dos o varios cauchos en solución se alimentan en el proceso simultáneamente o secuencialmente.
- 15 A5. Un proceso según la realización A, en el que la cantidad de cloruro de calcio usada proporciona una concentración de cloruro de calcio en el látex de polímero de menos de aproximadamente el 2,5 % en peso.
- A6. Un proceso según la realización A, en el que la sílice no se hidrofobiza, sino que en su lugar se usa directamente.
- 20 A7. Un proceso según la realización A, donde se añaden aditivos adicionales durante el proceso. Ejemplos son: aceites de procesamiento, negro de carbón, talco, arcilla, estabilizador de 6-PPD, antidegradantes, sales de cinc, ceras, resinas y productos químicos de reticulación.
- A8. Un proceso según la realización A7, donde los aceites de proceso pueden ser aceite aromático, aceite nafténico, TDAE, RAE, MES.
- 25 A9. Un proceso según la realización A, en el que el polímero de látex puede ser una combinación de diferentes tipos.
- B. Un proceso para la preparación de mezcla madre de sílice, que comprende las etapas de:
- 30 (a) hacer reaccionar una sílice y un agente de acoplamiento en solución acuosa para formar una suspensión de sílice hidrofobizada. El agente de acoplamiento reacciona químicamente con la superficie de la sílice para unir el agente de acoplamiento al mismo; en el que el trimetoxisilano es 3-mercaptopropiltrimetoxisilano y/o se representa por la fórmula:
- 35 $[(\text{CH}_3\text{O})_3 \text{Si}-(\text{Alq})_m-(\text{Ar})_p]_q [\text{B}]$, donde
 B es -SCN, R-C(=O)S, (si q=1) o Sx (si q=2);
 Alq es una radical de hidrocarburo bivalente de cadena lineal o ramificado;
 R es un grupo alquilo que contiene 1 a 18 carbonos; m es 0 o 1; p es 0 o 1;
 m+p = 1; q es 1 o 2;
 Ar es un radical de arileno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; y x es un número de 2 a 8, en el
- 40 que el agente de acoplamiento de silano (y/o su producto de reacción con agua) es sustancialmente soluble en mezclas alcohol-agua que contienen al menos aproximadamente 75 % de agua en peso;
- (b) recibir un látex de caucho en emulsión opcional al nivel de 0-200 phr, preferentemente al nivel de 10-50 phr, y mezclar la suspensión de sílice hidrofobizada en el látex de polímero;
- (c) coagular el látex de polímero de la etapa (b) para formar un gránulo y mantener el gránulo en agua;
- 45 (d) destilar el vapor de agua en una solución acuosa al 5-50 % en peso, preferentemente 10-25 % en peso, de caucho en solución en solución orgánica, preferentemente ciclohexano o hexano, y añadir el látex coagulado del polímero de (c), un dispersante y un coagulante en la solución acuosa. El dispersante y el coagulante son los comúnmente usados en la fabricación de cauchos en solución.
- (e) controlar el proceso de destilación por vapor de agua de manera que el caucho en solución forme pequeños gránulos (preferentemente inferiores a 3 mm) en agua, junto con el polímero de látex coagulado. El gránulo en agua se filtra después y se lava con agua limpia.
- (f) deshidratar el gránulo coagulado; y
- (g) secar el gránulo deshidratado.
- 55 B1. Un proceso según la realización B, donde los cauchos en solución son cauchos secos y se disuelven en un disolvente orgánico antes de la destilación.
- B2. Un proceso según la realización B, en el que agente de acoplamiento es bis-(3-trimetoxisililpropil)-disulfuro y/o bis-(3-trimetoxisililpropil)-tetrasulfuro y/o mercaptopropiltrimetoxisilano.
- 60 B3. Un proceso según la realización B, en el que el polímero se selecciona del grupo que consiste en caucho de estireno-butadieno, caucho natural, caucho de neopreno, caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho de polibutadieno, caucho de vinilpiridina-butadieno y caucho de termonómeros de estireno-butadieno, EPDM, cloropreno, HNBR, SBS.
- B4. Un proceso según la realización B, en el que dos o varios cauchos en solución se alimentan en el proceso simultáneamente o secuencialmente.
- 65 B5. Un proceso según la realización B, en el que la cantidad de cloruro de calcio usada proporciona una concentración de cloruro de calcio en el látex de polímero inferior a aproximadamente el 2,5 % en peso.

B6. Un proceso según la realización B, en el que la sílice no se hidrofobiza, sino que en su lugar se usa directamente.

B7. Un proceso según la realización B, en el que se añaden aditivos adicionales durante el proceso. Ejemplos incluyen aceites de procesamiento, negro de carbón, talco, arcilla, estabilizador de 6-PPD, antidegradantes,

B8. Un proceso según la realización B7, en el que los aceites de proceso pueden ser aceite aromático, aceite nafténico, TDAE, RAE, MES.

B9. Un proceso según la realización B, en el que el polímero de látex puede ser una combinación de diferentes tipos.

C. Un proceso de preparación de mezcla madre de sílice, que comprende las etapas de:

hidrofobizar la sílice y mezclarla en un aceite de proceso;
preparar un caucho en solución en un disolvente orgánico
eliminar por evaporación el disolvente para preparar una corriente de caucho en solución;
alimentar la corriente de caucho en solución a una unidad de destilación por vapor de agua;
alimentar la mezcla de sílice hidrofobizada y aceite de proceso a la unidad de destilación por vapor de agua; y
recuperar un caucho cargado con sílice que comprende el caucho fabricado en solución y la sílice hidrofobizada sin ningún caucho fabricado en emulsión.

C1. El proceso de la realización C, en el que la cantidad de aceite de proceso es preferentemente al menos aproximadamente 20 phr y más preferentemente al menos aproximadamente 25 phr, que comprende además alimentar un dispersante y un coagulante a la unidad de destilación por vapor de agua; y deshidratar; homogeneizar, secar y embalar el caucho cargado con sílice.

C2. El proceso de la realización C o C1, en el que la sílice hidrofobizada, el aceite de proceso y la corriente de caucho en solución comprenden un medio en la unidad de destilación por vapor de agua, que incluye preferentemente un dispersante y un coagulante, en el que el medio incluye al menos aproximadamente 20 partes de sílice, preferentemente al menos aproximadamente 30 partes de sílice.

C3. El proceso de la realización C2, en el que el caucho cargado con sílice comprende partículas, en el que las partículas tienen un tamaño promedio, en el que el tamaño promedio de las partículas es inferior a 3 mm, preferentemente inferior a 2 mm y más preferentemente inferior o igual a 1 mm.

D. Un proceso de preparación de una mezcla madre de sílice, que comprende las etapas de:

(a) operar una planta de caucho en emulsión;
(b) recibir el caucho cargado con sílice de la realización C, C1, C2 o C3;
(c) preparar un látex de polímero;
(d) mezclar el caucho cargado con sílice en el látex de polímero;
(e) coagular el látex de polímero de la etapa (d); y
(f) recuperar un caucho que comprende una mezcla de sílice, caucho fabricado en emulsión y caucho fabricado en solución.

D2. El proceso de la realización D, en el que la sílice se hidrofobiza:

(i) disolviendo un agente de acoplamiento de trimetoxisilano en una mezcla de alcohol, ácido y agua para proporcionar una solución de agente de acoplamiento de trimetoxisilano que contiene al menos aproximadamente 75 % de agua en peso, y
(ii) mezclando la solución de agente de acoplamiento de trimetoxisilano con sílice y añadiendo una base para aumentar el pH para formar la sílice hidrofobizada.

D3. El proceso de la realización D2, en el que el ácido es un ácido débil, preferentemente ácido acético, en el que el ácido es inferior al 3 % en peso de la mezcla de alcohol, ácido y agua, en el que el pH de la mezcla es superior a 2,5, preferentemente superior a 3,0 y más preferentemente entre aproximadamente 3 y aproximadamente 4,5 o 5.

D4. El proceso de la realización D, D1 o D2, que comprende además hidrofobizar la sílice en la planta de caucho en emulsión o recibir la sílice hidrofobizada en la planta de caucho en emulsión; que comprende además mezclar la sílice hidrofobizada en el látex de polímero.

D5. El proceso de la realización A, B, C o D, en el que se usa un agente coagulante en el proceso, y en el que el agente coagulante es preferentemente cloruro de calcio. Sin embargo, es posible que el agente coagulante se pueda seleccionar del grupo que consiste en sulfato de calcio, sulfato de magnesio, sulfato de aluminio, sulfato de sodio, un haluro de magnesio o calcio y un nitrato de magnesio o calcio. Otros posibles agentes coagulantes incluyen ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido nítrico.

E. Un proceso de preparación de una mezcla madre de sílice, que comprende las etapas de:

hacer funcionar una planta para fabricar caucho en solución, en el que el tamaño de partículas típico del caucho en gránulos es aproximadamente 4-5 mm, en el que las partículas del caucho en gránulos se filtran, se secan y se embalan;
cambiar el funcionamiento de la planta de caucho en solución para cambiar el tamaño de partículas del

caucho en gránulos a aproximadamente 1-2 mm, preferentemente aumentando la cantidad de dispersante, reduciendo adicionalmente preferentemente el rendimiento a través de la planta de caucho en solución; extraer un producto intermedio de la planta de caucho en solución, en el que el producto intermedio es un gránulo en húmedo de caucho que tiene un tamaño de partículas de 3 mm o menos, preferentemente desde 5
aproximadamente 1-2 mm, en el que el producto intermedio se extrae de la planta después de que se retire el agua, preferentemente por filtración, pero antes de una etapa de secado, proporcionándose así un producto intermedio, que es el gránulo de caucho húmedo, que no se ha secado;

transportar el gránulo de caucho en húmedo a una planta de caucho en emulsión, en el que el gránulo de caucho en húmedo se transporta o bien como partículas discretas húmedas que tienen un contenido de agua de aproximadamente el 30 al 40 % en peso o bien como una suspensión de las partículas de gránulos de caucho en agua, en el que un gránulo de caucho en solución se proporciona en la planta de caucho en emulsión, preferentemente que tiene un tamaño de partículas de 0,5 a 3,0 mm; 10
hidrofobizar la sílice y formar una corriente de sílice hidrofobizada;

hacer funcionar la planta de caucho en emulsión, en la que se forma un látex;

mezclar el gránulo de caucho en solución y la corriente de sílice hidrofobizada en el látex; formando así una mezcla de látex;

coagular la mezcla de látex, preferentemente con una sal de calcio, preferentemente cloruro de calcio, formando así una mezcla húmeda de sílice y caucho;

secar y, preferentemente, embalar la mezcla húmeda de sílice y caucho, formando así la mezcla madre de sílice, en el que la mezcla madre de sílice comprende caucho fabricado en solución, caucho fabricado en emulsión y sílice. 20

E1. El proceso de la realización E, que comprende además añadir un aceite de proceso en el látex con el gránulo de caucho en solución y la sílice hidrofobizada corriente. 25

E2. El proceso de la realización E, en el que la sílice se hidrofobiza usando un procedimiento que comprende:

- (i) disolver un agente de acoplamiento de trimetoxisilano en una mezcla de alcohol, ácido y agua para promover la hidrólisis del agente de acoplamiento de trimetoxisilano para preparar el agente de acoplamiento de trimetoxisilano para una reacción de condensación, en el que la cantidad de alcohol en la mezcla no es superior a aproximadamente el 25 % en peso, formando así una solución de agente de acoplamiento de trimetoxisilano hidrolizado; y 30
- (ii) mezclar la solución de agente de acoplamiento de trimetoxisilano hidrolizado con sílice, en el que se añade una base para aumentar el pH para promover la reacción de condensación para unir el agente de acoplamiento de trimetoxisilano a la sílice para formar la sílice hidrofobizada; 35

E3. El proceso de la realización E2, en el que el ácido es un ácido débil, preferentemente ácido acético, en el que el pH de la mezcla de alcohol, ácido y agua es superior a 2,5, que varía preferentemente entre 2,8 y 4,8, más que varía preferentemente entre 3,0 y 4,5.

E4. El proceso de la realización E2, en el que el ácido es un ácido débil, en el que la mezcla de alcohol, ácido y agua contiene no más del 5 % en peso ácido. 40

E5. El proceso de la realización E4, en el que la mezcla de alcohol, ácido y agua contiene no más del 2 % en peso ácido, preferentemente no más del 1 % en peso ácido.

E6. El proceso de la realización E4 o E5, en el que la mezcla de alcohol, ácido y agua contiene al menos aproximadamente el 85 % en peso de agua, preferentemente al menos el 90 % en peso de agua, y más preferentemente al menos el 95 % en peso de agua. 45

E7. El proceso de la realización E3, en el que la base es preferentemente un hidróxido metálico, más preferentemente hidróxido sódico, en el que la base se usa preferentemente para neutralizar aproximadamente la mezcla de solución de agente de acoplamiento de silano y sílice, en el que preferentemente el pH se aumenta a entre 6 y 9, en el que más preferentemente el pH se aumenta a entre 6,5 y 8,0. 50

E8. El proceso de la realización A, B, C, D o E, en el que la sílice tiene un área superficial de BET de entre aproximadamente 100 y aproximadamente 350 m²/g, en el que el área superficial de BET es preferentemente superior a aproximadamente 200 m²/g, y en el que el área superficial de BET es más preferentemente superior a aproximadamente 220 m²/g.

E9. El proceso de la realización E8, en el que el área superficial de CTAB de la sílice es entre aproximadamente 100 y aproximadamente 350 m²/g. 55

E10. El proceso de la realización E9, en el que la relación de BET/CTAB es entre aproximadamente 0,8 y aproximadamente 1,3.

E11. El proceso de la realización E, en el que el gránulo de caucho húmedo de la planta de caucho en solución es claro, en el que se prepara un caucho en solución clara en la planta de caucho en solución, y en el que no se usa un aceite diluyente en la preparación del gránulo de caucho húmedo en la planta de caucho en solución. Se puede decir que el gránulo de caucho húmedo contiene menos del 10, 5, 1 o 0,5 % en peso de aceite diluyente. 60

E12. El proceso de la realización E, que comprende además añadir sílice para cambiar el funcionamiento de la planta de caucho en solución para reducir el tamaño de las partículas de caucho en gránulos, en el que el tamaño de las partículas del caucho en gránulos es inferior o igual a aproximadamente 3 mm, preferentemente no mayor de 2 mm, más preferentemente no mayor de 1 mm. 65

F. Un proceso de preparación de una mezcla madre de sílice, que comprende las etapas de:

- (a) recibir un caucho fabricado en solución en una planta de caucho en emulsión;
- (b) preparar un látex de polímero en la planta de caucho en emulsión;
- (c) mezclar el caucho fabricado en solución en el látex de polímero;
- (d) coagular el látex de polímero de la etapa (d); y

5 (e) recuperar un caucho combinado que comprende una mezcla de caucho fabricado en emulsión y caucho fabricado en solución.

F1. El proceso de la realización F, en el que el caucho fabricado en solución se recibe como un caucho seco, que se muele antes de añadirlo al látex de polímero, como una suspensión de partículas en agua o como un gránulo húmedo, en el que el caucho fabricado en solución se recibe preferentemente como una suspensión o como un gránulo húmedo, en el que el caucho en solución se recibe más preferentemente como un gránulo húmedo, y en el que el gránulo húmedo puede contener hasta aproximadamente 30 % de agua en peso.

10 F2. El proceso de la realización F o F1, que comprende además añadir sílice en el látex de polímero, en el que la sílice se recibe preferentemente como una torta húmeda de sílice, eliminándose así el gasto de secar y envasar la sílice en una planta de fabricación de sílice.

15 F3. El proceso de la realización F2, en el que la sílice se hidrofobiza.

F4. El proceso de la realización F3, en el que la sílice se hidrofobiza:

20 (i) disolviendo un agente de acoplamiento de trimetoxisilano en una mezcla de alcohol, ácido y agua para proporcionar una solución de agente de acoplamiento de trimetoxisilano que contiene al menos aproximadamente 75 % de agua en peso, preferentemente 85 % de agua en peso, preferentemente un ácido débil, preferentemente ácido acético, teniendo la mezcla preferentemente un pH de entre 2,75 y 5, y

(ii) mezclar la solución de agente de acoplamiento de trimetoxisilano con sílice y añadir una base para aumentar el pH para formar la sílice hidrofobizada.

25 F5. El proceso de la realización F4, en el que el agente de acoplamiento de trimetoxisilano es 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, bis-(3-trimetoxisililpropil)-disulfuro y/o bis-(3-trimetoxisililpropil)-tetrasulfuro.

F6. El proceso de la realización F, F1, F2, F3, F4 o F5, que comprende además mezclar un aceite de proceso en el látex de polímero.

30 F7. El proceso de la realización F6, en el que la cantidad de aceite de proceso en el caucho combinado es superior a 20 phr, preferentemente superior a 25 phr, y en el que la cantidad de aceite de proceso en el caucho combinado está preferentemente dentro del intervalo de 30 a aproximadamente 50 phr en el caucho combinado. Es preferible en cualquier realización de la invención añadir una cantidad suficiente de aceite de proceso para evitar la separación de fases entre sílice y caucho.

35 F8. El proceso de una cualquiera de las realizaciones F2-F7, en el que el aceite de proceso se distribuye uniformemente dentro del caucho combinado independientemente de la relación de SSBR/ESBR, la secuencia de las adiciones o el contenido de sílice.

F9. El proceso de una cualquiera de realizaciones F y F2-F8, en el que el caucho fabricado en solución es claro, y en el que no se usa un aceite extendedor en la fabricación del caucho fabricado en solución.

40 F10. El proceso de una cualquiera de realizaciones A, B, C, D, E y F, en el que no se usa un aceite extendedor en la preparación del caucho fabricado en solución.

G. Un proceso de preparación de caucho en solución cargado con sílice, que comprende las etapas de:

45 hidrofobizar la sílice para hacer la sílice compatible con el aceite;

mezclar la sílice hidrofobizada en un aceite de proceso;

preparar un caucho en solución en un disolvente orgánico;

eliminar por evaporación el disolvente para preparar una corriente de caucho en solución;

alimentar la corriente de caucho en solución a una unidad de destilación por vapor de agua;

50 alimentar la mezcla de sílice hidrofobizada y aceite de proceso a la unidad de destilación por vapor de agua, preferentemente con un dispersante y un coagulante; y

recuperar un caucho fabricado en solución cargado de sílice que comprende el caucho en solución y la sílice hidrofobizada sin ningún caucho fabricado en emulsión, en el que el caucho fabricado en solución cargado con sílice tiene un tamaño de partículas promedio inferior a aproximadamente 3 mm, preferentemente inferior a aproximadamente 2 mm, y más preferentemente inferior a aproximadamente 1 mm, posiblemente inferior a

55 aproximadamente 0,5 mm.

H. Un proceso de preparación de una mezcla madre de sílice, que comprende las etapas de:

60 operar un planta de caucho en emulsión;

recibir el caucho fabricado en solución cargado con sílice de la realización G en la planta de caucho en emulsión, en el que el caucho fabricado en solución cargado con sílice está preferentemente en forma de un gránulo en húmedo o es un gránulo dispersado en agua;

preparar un látex de polímero;

65 mezclar el caucho fabricado en solución cargado con sílice en el látex de polímero para formar una mezcla de látex;

mezclar un agente coagulante en la mezcla de látex para formar una mezcla coagulada; y

recuperar una mezcla madre de sílice de la mezcla coagulada.

5 J. Un artículo que comprende un caucho cargado con sílice como componente significativo, en el que el caucho cargado con sílice se prepara usando una mezcla madre de sílice preparada según el proceso de una cualquiera de las realizaciones A, B, C, D, E, F, G o H o las subpartes de estas realizaciones.

10 J1. El artículo de la realización J, en el que el artículo se selecciona del grupo que consiste en cinturones, cintas transportadoras, correas de transmisión, rodillos de impresión, cilindros de estampado, una rueda para rodillos, banda de rodadura de transporte, baldosa para solado, hojas para solado, bloques de fricción, mangueras, tubos, hojas, juntas, cubiertas de mangueras, fundas para cables, suelas de zapatos, tacones para zapatos y partes para vehículos que incluyen automóviles, camiones y vehículos todo terreno.

J2. Un neumático que comprende un caucho cargado con sílice, en el que el caucho cargado con sílice se prepara usando una mezcla madre de sílice preparada según el proceso de una cualquiera de realizaciones A, B, C, D, E, F, G o H o las subpartes de estas realizaciones.

15 J3. El neumático de la realización J2, en el que el neumático comprende componentes seleccionados del grupo que consiste en una banda de rodadura de neumático, pared lateral de neumático, hombro de neumático, talón de neumático y vértice de neumático, y en el que al menos uno de los componentes comprende la mezcla madre de sílice.

20 La descripción anteriormente detallada de la presente invención se da para fines explicativos. Será evidente para aquellos expertos en la materia que se pueden hacer numerosos cambios y modificaciones sin apartarse del alcance de la invención. Por consiguiente, toda la descripción anterior se debe interpretar en un sentido ilustrativo y no limitativo, definiéndose el alcance de la invención únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de preparación de una mezcla madre de sílice, que comprende las etapas de:

- 5 (a) hidrofobizar la sílice;
 (b) recibir un caucho fabricado en solución, en el que el caucho fabricado en solución se preparó en un proceso en solución para preparar caucho;
 (c) preparar un látex de polímero;
 10 (d) mezclar la sílice hidrofobizada y el caucho fabricado en solución en el látex de polímero;
 (e) coagular el látex de polímero de la etapa (d); y
 (f) recuperar un caucho cargado con sílice que comprende una mezcla de sílice, caucho fabricado en emulsión y caucho fabricado en solución;

15 que comprende opcionalmente además mezclar un aceite de proceso en el látex de polímero, preferentemente para proporcionar 25-50 phr de aceite de proceso en el caucho cargado con sílice.

2. Un proceso de preparación de una mezcla madre de sílice, que comprende las etapas de:

- 20 preparar una mezcla madre de sílice con caucho en emulsión que comprende un caucho fabricado en emulsión y sílice hidrofobizada;
 añadir la mezcla madre de sílice con caucho en emulsión a un proceso de preparación de caucho usando un proceso en solución;
 preparar una mezcla madre de sílice que comprende el caucho fabricado en emulsión, caucho fabricado en solución y sílice.

25 3. El proceso de preparación de una mezcla madre de sílice según la reivindicación 2, que comprende las etapas de:

- 30 fabricar, obtener o preparar una corriente de caucho fabricado en solución que tiene desde aproximadamente el 5 % hasta aproximadamente el 50 %, preferentemente desde el 10 % hasta el 25 %, de sólidos en peso en un disolvente orgánico;
 recibir una suspensión de partículas de caucho fabricado en emulsión en agua, en el que las partículas de caucho fabricado en emulsión contienen sílice hidrofobizada dispersada dentro de las partículas;
 alimentar la corriente de caucho fabricado en solución y la suspensión de partículas de caucho fabricado en emulsión a una unidad de destilación por vapor de agua;
 35 hacer funcionar la unidad de destilación por vapor de agua; y
 recuperar un caucho cargado con sílice que comprende caucho fabricado en solución, caucho fabricado en emulsión y sílice;

40 que comprende opcionalmente además alimentar un dispersante y un coagulante a la unidad de destilación por vapor de agua, ya sea en la suspensión de partículas de caucho fabricado en emulsión en agua, o añadiendo una corriente acuosa a la unidad de destilación por vapor de agua, en el que el dispersante y el coagulante están en la corriente acuosa.

4. Un proceso de preparación de una mezcla madre de sílice, que comprende las etapas de:

- 45 hidrofobizar la sílice y mezclarla en un aceite de proceso;
 fabricar un caucho en solución en un disolvente orgánico;
 eliminar por evaporación el disolvente para fabricar un caucho fabricado en solución corriente;
 alimentar la corriente de caucho fabricado en solución a una unidad de destilación por vapor de agua;
 50 alimentar la mezcla de sílice hidrofobizada y el aceite de proceso a la unidad de destilación por vapor de agua; y
 recuperar un caucho cargado con sílice que comprende el caucho fabricado en solución y la sílice hidrofobizada;
 que opcionalmente comprende además
 alimentar un dispersante y un coagulante a la unidad de destilación por vapor de agua; y/o deshidratar;
 55 homogeneizar, secar y embalar el caucho fabricado en solución cargado con sílice.

5. El proceso de la reivindicación 4, que comprende además

- 60 mezclar el caucho fabricado en solución cargado con sílice en un látex de polímero;
 mezclar un agente coagulante en la mezcla de látex para formar una mezcla coagulada; y
 recuperar una mezcla madre de sílice que comprende el caucho fabricado en solución, el caucho fabricado en emulsión y la sílice de la mezcla coagulada.

6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el caucho fabricado en solución se recibe en forma de partículas de caucho suspensas en agua o como un gránulo húmedo, preferentemente en el que el caucho fabricado en solución tiene un tamaño de partículas promedio inferior o igual a

3 mm, más preferentemente entre 0,5 mm y 3,0 mm; y/o en el que el caucho fabricado en solución contiene menos del 5 % en peso de aceite diluyente.

5 7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la sílice se hidrofobiza usando un agente de acoplamiento de trimetoxisilano; preferentemente en el que la sílice se hidrofobiza

10 (i) disolviendo un agente de acoplamiento de trimetoxisilano en una mezcla de alcohol, un ácido débil y agua para proporcionar una solución de agente de acoplamiento de trimetoxisilano que contiene al menos aproximadamente 75 % de agua en peso, y
 (ii) mezclando la solución de agente de acoplamiento de trimetoxisilano con sílice y añadiendo una base para aumentar el pH para formar la sílice hidrofobizada.

15 8. El proceso de la reivindicación 7, en el que el agente de acoplamiento de trimetoxisilano es 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, bis-(3-trimetoxisililpropil)-disulfuro, bis-(3-trimetoxisililpropil)-tetrasulfuro o un trimetoxisilano representado por la fórmula:

20 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{Alq})_m - (\text{Ar})_p]_q [\text{B}]$, donde
 B es -SCN, R-C(=O)S, (si q=1) o S_x (si q=2);
 Alq es un radical de hidrocarburo bivalente de cadena lineal o ramificado;
 R es un grupo alquilo que contiene 1 a 18 carbonos;
 m es 0 o 1;
 p es 0 o 1;
 m+p = 1;
 25 q es 1 o 2;
 Ar es un radical de arileno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; y
 x es un número de 2 a 8;

30 preferentemente en el que q es 2, B es S_x y x es un número de 2 a 4,

9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la sílice tiene un área superficial de BET de entre aproximadamente 200 y aproximadamente 400 m²/g.

35 10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el polímero se selecciona del grupo que consiste en caucho de estireno-butadieno, caucho natural, caucho de neopreno, caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho de polibutadieno, EPDM, cloropreno, HNBR, SBS, caucho de vinilpiridina-butadieno y caucho de termonómeros de estireno-butadieno, y en el que el termonómero se selecciona del grupo que consiste en acrilato de hidroxialquilo, vinilpiridina y acrilonitrilo; y/o
 40 en el que el caucho fabricado en solución se selecciona del grupo que consiste en caucho de estireno-butadieno, caucho natural, caucho de neopreno, caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho de polibutadieno, caucho de vinilpiridina-butadieno, caucho de termonómeros de estireno-butadieno, EPDM, cloropreno, HNBR y SBS; opcionalmente en el que el caucho fabricado en solución comprende más de un caucho.

45 11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que cloruro de calcio se usa como un agente coagulante, preferentemente en el que la cantidad de cloruro de calcio usada para la coagulación del látex de polímero proporciona una concentración de cloruro de calcio en el látex de polímero de menos de aproximadamente el 1,5 % en peso.

50 12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende además mezclar uno o más ingredientes en el látex de polímero seleccionados del grupo que consiste en aceites de procesamiento, negro de carbón, talco, arcilla, estabilizador de 6-PPD, antidegradantes, sales de cinc, ceras, resinas y productos químicos de reticulación.

55 13. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 12, que comprende además añadir un aceite de proceso en el látex antes de que se coagule el látex, preferentemente en el que se añade una cantidad de aceite de proceso de manera que la mezcla madre de sílice contenga entre aproximadamente 15 y aproximadamente 50 partes de aceite de proceso por 100 partes de caucho en la mezcla madre de sílice.

60 14. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 13, en el que el aceite de proceso se selecciona del grupo que consiste en aceite altamente aromático, aceite aromático (AO), extracto aromático de destilado tratado (TDAE), extracto aromático residual (RAE), solvato suavemente extraído (MES), aceite nafténico, aceite nafténico hidroprocesado (HNO) y aceite parafínico.

65 15. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende además formar la mezcla madre de

sílice en una bala solidificada, en el que el negro de carbón no se requiere en el proceso, y en el que el negro de carbón es un aditivo opcional.

5 16. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, y 5 a 15, en el que el caucho fabricado en solución comprende desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 80 partes de un total de 100 partes de caucho en la mezcla madre de sílice.

10 17. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, y 5 a 16, que comprende además obtener el caucho fabricado en solución en forma de partículas secas; disolver las partículas secas en un disolvente orgánico para dar una solución que contiene desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 35 % en peso de caucho fabricado en solución, que comprende opcionalmente además añadir un dispersante y un coagulante a la solución; y destilar por vapor de agua la solución.

15 18. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 3, y 6 a 17, en el que la unidad de destilación por vapor de agua comprende una columna de destilación que tiene un extremo superior y un extremo inferior, en el que el extremo inferior incluye un depósito para contener un líquido, en el que el líquido o el depósito se calienta, en el que la corriente de caucho fabricado en solución se alimenta en el extremo superior de la columna de destilación, en el que la suspensión de partículas de caucho fabricado en emulsión se alimenta en el depósito, en el que el disolvente orgánico se recupera del extremo superior, en el que el caucho cargado con sílice se recupera del extremo inferior como partículas suspensas en una solución acuosa, y que comprende además separar las partículas de la solución acuosa.

20

25 19. Un proceso de preparación de un neumático, que comprende las etapas de:

preparar una mezcla madre de sílice según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18,
preparar un compuesto no productivo con la mezcla madre de sílice y preferentemente otro caucho;
mezclar curativos con el compuesto no productivo para preparar un compuesto final;
preparar componentes de neumático con el compuesto final;
30 ensamblar los componentes de neumático en un neumático no vulcanizado; y
vulcanizar el neumático no vulcanizado para preparar un neumático acabado.

35 20. Un proceso de preparación de un producto de caucho seleccionado de cinturones, cintas transportadoras, correas de transmisión, rodillos de impresión, cilindros de estampado, una rueda para rodillos, banda de rodadura de transporte, baldosa para solado, hojas para solado, bloques de fricción, mangueras, tubos, hojas, juntas, cubiertas de mangueras, fundas para cables, suelas de zapatos, tacones para zapatos, partes para vehículos que incluyen automóviles, camiones y vehículos todo terreno, que comprende las etapas de:

40 preparar una mezcla madre de sílice según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18,
usar dicha mezcla madre de sílice para producir dicho producto de caucho.