

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 598**

51 Int. Cl.:

C08K 3/22	(2006.01)
C08K 3/36	(2006.01)
C08L 21/00	(2006.01)
C01B 33/146	(2006.01)
C09C 3/12	(2006.01)
C09C 1/30	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.09.2009 PCT/US2009/005094**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.03.2010 WO10030368**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2009 E 09813365 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2340543**

54 Título: **Dispersión de óxido metálico**

30 Prioridad:

11.09.2008 US 191736 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.10.2018

73 Titular/es:

**GRACE GMBH (100.0%)
In der Hollerhecke 1
67545 Worms, DE**

72 Inventor/es:

**FRUGE, DANIEL, RAY;
DE WINTER, KRIS, P.;
LELIVELD, NICOLAS y
HERRIG, HORST**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 686 598 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

Dispersión de óxido metálico

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a dispersiones de óxido metálico, a composiciones poliméricas que incluyen dichas dispersiones de óxido metálico, y a métodos de preparación de las dispersiones de óxido metálico.

10 Antecedentes de la invención

Existe una necesidad en diversos mercados de dispersiones en partículas de óxido metálico que estén no aglomeradas, estén estabilizadas y sean no acuosas de forma que se puedan utilizar fácilmente en composiciones poliméricas sin los inconvenientes de las cargas convencionales, tales como formación de polvo, emisión de COV, dificultad de dispersión, propiedades mecánicas inadecuadas, etc.

Sumario de la invención

La presente invención trata algunas de las dificultades y problemas tratados anteriormente por el descubrimiento de nuevas dispersiones de óxido metálico y productos poliméricos preparados a partir de ellas. La composición incluye partículas de óxido metálico suspendas en aceite u otros medios adecuados, con o sin estabilización.

En una realización a modo de ejemplo, una dispersión en partículas de óxido metálico de la presente invención comprende aceite, y partículas de óxido metálico que tienen un tamaño promedio de partículas de aproximadamente 35 micrómetros o menos, en la que la dispersión incluye menos de aproximadamente 10 % en peso de agua y disolvente miscible con agua, y 10 a 50 % de sólidos, basado en el peso total de la dispersión, en la que dichas partículas de óxido metálico se tratan con un agente hidrofobizante. Las partículas pueden incluir una mezcla de diferentes partículas de óxido metálico, tales como diferentes tamaños, diferentes formas, diferentes porosidades, diferentes composiciones, diferentes estructuras físicas, etc.

En una realización adicional a modo de ejemplo, una dispersión en partículas de óxido metálico de la presente invención comprende aceite, partículas de óxido metálico que tienen un primer tamaño promedio de partículas y partículas de óxido metálico que tienen un segundo tamaño promedio de partículas. Las partículas también pueden poseer diferentes formas, diferentes porosidades, diferentes composiciones, diferentes estructuras físicas, etc.

La presente invención se refiere además a métodos de formación de las dispersiones en partículas de óxido metálico a modo de ejemplo. Un método a modo de ejemplo comprende formar una dispersión de partículas de óxido metálico en agua, retirar al menos parcialmente el agua de la dispersión, añadir aceite a las partículas de óxido metálico para formar una dispersión en la que la dispersión incluye menos de aproximadamente 10 % en peso de agua y disolvente miscible con agua, y 10 a 50 % de sólidos, basado en el peso total de la dispersión, en la que dichas partículas de óxido metálico se tratan con un agente hidrofobizante. El proceso puede sustituir opcionalmente al menos parcialmente el agua con un disolvente, que se retira antes de la formación del aceite y la dispersión en partículas de óxido metálico.

Un método adicional a modo de ejemplo comprende formar una dispersión de partículas de óxido metálico hidratadas en un aceite u otro disolvente adecuado usando equipo de molienda como un molino de perlas o una mezcladora de alto cizallamiento, opcionalmente retirar al menos parcialmente el agua de la dispersión, añadir más aceite a las partículas de óxido metálico para formar una dispersión en la que la dispersión incluye menos de aproximadamente 10 % en peso de agua y disolvente miscible con agua, y 10 a 50 % de sólidos, basado en el peso total de la dispersión, en la que dichas partículas de óxido metálico se tratan con un agente hidrofobizante. El proceso puede sustituir opcionalmente al menos parcialmente el agua con un disolvente, que se retira antes de la formación del aceite y la dispersión en partículas de óxido metálico. En al menos una etapa del proceso, se emplea la adición de un agente estabilizante como, por ejemplo, agentes tensioactivos o agente hidrofobizantes como silanos para estabilizar las partículas de óxido metálico en la dispersión.

En otra realización a modo de ejemplo, una composición polimérica de la presente invención comprende polímero, aceite y partículas de óxido metálico que tienen un tamaño promedio de partículas de aproximadamente 35 micrómetros o menos, en la que la composición incluye menos de aproximadamente 10 % en peso de agua y disolvente miscible con agua, y 10 a 50 % de sólidos, basado en el peso total de la dispersión, en la que dichas partículas de óxido metálico se tratan con un agente hidrofobizante. Las partículas pueden incluir una mezcla de diferentes partículas de óxido metálico, tales como diferentes tamaños, diferentes formas, diferentes porosidades, diferentes composiciones, diferentes estructuras físicas, etc. La composición polimérica resultante es particularmente útil como material para diversos artículos, que incluyen películas, recubrimientos, productos moldeados, productos extruídos, etc.

En una realización adicional, un método a modo de ejemplo de formación de una composición polimérica de la presente invención comprende formar una dispersión de partículas de óxido metálico en agua, retirar el agua de la dispersión, añadir aceite a las partículas de óxido metálico para formar una dispersión en la que la dispersión incluye menos de aproximadamente 10 % en peso de agua y disolvente miscible con agua, y 10 a 50 % de sólidos, basado en el peso total de la dispersión, en la que dichas partículas de óxido metálico se tratan con un agente hidrofobizante, y mezclar la dispersión con polímero.

Estas y otras características y ventajas de la presente invención serán evidentes después de una revisión de la siguiente descripción detallada de las realizaciones desveladas y las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a dispersiones de óxido metálico y productos poliméricos preparados a partir de las mismas. La presente invención se refiere además a métodos de preparación de dichas dispersiones de óxido metálico, así como a métodos de preparación de dichos productos poliméricos. Se proporciona a continuación una descripción de dispersiones de óxido metálico a modo de ejemplo, productos poliméricos fabricados a partir de las mismas, y métodos de preparación de dichas dispersiones de óxido metálico y productos poliméricos.

La dispersión de óxido metálico de la presente invención posee propiedades que permiten que productos fabricados a partir de la misma proporcionen una o más ventajas cuando se comparan con las dispersiones de óxido metálico conocidas.

En una realización a modo de ejemplo, una dispersión en partículas de óxido metálico de la presente invención comprende aceite, y partículas de óxido metálico que tienen un tamaño promedio de partículas de aproximadamente 35 micrómetros o menos, en la que la dispersión incluye menos de aproximadamente 10 % en peso de agua y disolvente miscible con agua, y 10 a 50 % de sólidos, basado en el peso total de la dispersión, en la que dichas partículas de óxido metálico se tratan con un agente hidrofobizante. Las partículas pueden incluir una mezcla de diferentes partículas de óxido metálico, tales como diferentes tamaños, diferentes formas, diferentes porosidades, diferentes composiciones, diferentes estructuras físicas, etc.

Como se usa en el presente documento, el término "poroso" significa partículas de óxido metálico que tienen porosidad interna significativa como se mide por porosimetría de nitrógeno, es decir, una porosidad superior a aproximadamente $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$, y el término "no poroso" significa partículas de óxido metálico que tienen poca o ninguna porosidad interna, es decir, una porosidad interna de menos de aproximadamente $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$. En algunos casos, las partículas de óxido metálico con un tamaño promedio de partículas de aproximadamente 100 nanómetros o menos que se secan dando polvos con significativos volúmenes vacíos causan errores en los valores de la porosimetría de nitrógeno. En estos casos, la porosidad se puede calcular a partir de mediciones de densidad. Ejemplos de partículas porosas incluyen gel de sílice, sílice precipitada, sílice pirogénica, alúmina de boehmita, etc., y ejemplos de partículas no porosas incluyen sílice coloidal, alúmina, titania, etc.

Las partículas pueden ser de las mismas composiciones químicas o diferentes y puede ser de las mismas estructuras físicas o diferentes. Las partículas se pueden componer de óxidos metálicos, sulfuros, hidróxidos, carbonatos, silicatos, fosfatos, etc., pero son preferentemente óxidos metálicos. Como se usa en el presente documento, "óxidos metálicos" se define como compuestos binarios de oxígeno donde el metal es el catión y el óxido es el anión. Los metales también pueden incluir metaloides. Los metales incluyen los elementos de la izquierda de la línea diagonal dibujada aproximadamente desde el boro hasta el polonio en la tabla periódica. Los metaloides o semi-metales incluyen los elementos que están sobre esta línea. Ejemplos de óxidos metálicos incluyen sílice, alúmina, titania, circonia, etc., y sus mezclas. Las partículas pueden ser de la misma forma física o estructura o diferente. Por ejemplo, las partículas pueden ser amorfas o cristalinas, y pueden ser pirogénicas, coloidales, boehmíticas, precipitadas, gel, etc.

Las partículas de óxido metálico en esta realización de la presente invención normalmente poseen un tamaño medio de partículas igual o inferior a 5, 4, 3, 2 o 1 micrómetros, preferentemente igual o inferior a aproximadamente 900, 800, 700, 600, 500, 400, 300, 200 o 100 nanómetros, más preferentemente igual o inferior a aproximadamente 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10 o 5 nanómetros.

En una realización de la presente invención, las partículas de óxido metálico son coloidales. Por el término "coloidal" o "sol coloidal" se indica partículas que se originan a partir de dispersiones o soles en los que las partículas no sedimentan en la dispersión durante periodos relativamente largos de tiempo. Dichas partículas normalmente están por debajo de un micrómetro de tamaño. Ejemplos de dichos soles o dispersiones coloidales de óxido metálico incluyen alúmina, sílice, titania, circonia, etc., y sus mezclas. Una partícula de óxido coloidal preferida según la presente invención es sílice coloidal dispersa en agua. La sílice coloidal que tiene un tamaño promedio de partículas en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 300 nanómetros y procesos de preparación de la misma son muy conocidos en la técnica. Véanse las patentes de EE.UU. 2.244.325; 2.574.902; 2.577.484; 2.577.485; 2.631.134; 2.750.345; 2.892.797; 3.012.972; y 3.440.174. Los soles de sílice coloidal que tienen tamaños promedio de partículas en el intervalo de 5 a 100 nanómetros son más preferidos para esta realización. La dispersión puede

contener aproximadamente 10 a aproximadamente 50 % en peso de contenido de sólidos. Para la flexibilidad de formulación, se desea normalmente proporcionar una dispersión con el contenido de sólidos más alto que mantendrá la estabilidad (es decir, una dispersión que contiene partículas sustancialmente no agregadas). Esto plantea un límite superior al contenido de sólidos, que a su vez se relaciona directamente con el tamaño de partículas de óxido metálico. Es decir, las dispersiones que contienen partículas de óxido metálico relativamente pequeñas tienen un límite del contenido de sólidos que es inferior a las que contienen partículas relativamente mayores. Más específicamente, las partículas de óxido metálico con tamaño promedio de partículas entre aproximadamente 5 y 10 nanómetros pueden formar una dispersión estable de hasta aproximadamente 20 % en peso, partículas de óxido metálico con tamaño promedio de partículas entre aproximadamente 10 y 15 nm pueden formar una dispersión estable hasta 30 % en peso, etc. Las sílices coloidales pueden tener un área superficial específica (como se mide por adsorción de nitrógeno BET) en el intervalo de 9 a aproximadamente 2700 m²/g de SiO₂. Se prefieren los soles de sílice coloidal que tienen áreas superficiales específicas entre aproximadamente 30 y 600 m²/g de SiO₂. La sílice coloidal generalmente se considera no porosa como se define en el presente documento.

Dependiendo de la aplicación particular de uso, la distribución del tamaño de partículas puede ser o bien monodispersa (estrechamente distribuida alrededor de la media del tamaño de partículas) o polidispersa (ampliamente distribuida alrededor de la media del tamaño de partículas).

La mayoría de los soles de sílice coloidal contienen un álcali estabilizante. El álcali es normalmente hidróxido de metal alcalino, siendo los metales alcalinos del grupo IA de la tabla periódica (hidróxidos de litio, sodio, potasio, etc.) Los soles de sílice coloidal comercialmente disponibles contienen hidróxido sódico, que se origina, al menos parcialmente, a partir del silicato de sodio usado para preparar la sílice coloidal, aunque el hidróxido sódico también se puede añadir para estabilizar el sol contra la gelificación. Algunos soles de sílice coloidal se preparan retirando estos iones de metal alcalino y estabilizando con otra sustancia alcalina, tal como hidróxido de amonio. Además, algunos soles de sílice coloidal contienen compuestos de cloruro, sulfato o carbonato.

Se prefiere en esta realización a modo de ejemplo usar soles de sílice coloidal que están sustancialmente libres de todos los cationes en solución, que incluyen iones de metal alcalino, iones de amonio, etc., y se prefiere más usar soles de sílice coloidal que también están sustancialmente libres de aniones en solución, que incluyen iones de cloruro, sulfato, carbonato, etc. Los métodos de "desionización" para retirar dichos iones son muy conocidos e incluyen intercambio iónico con resinas de intercambio iónico adecuadas (patentes de EE.UU. 2.577.484 y 2.577.485), diálisis (patente de EE.UU. 2.773.028) y electrodiálisis (patente de EE.UU. 3.969.266). De estos métodos, se prefieren el intercambio iónico usando resinas adecuadas de intercambio catiónico y aniónico. Para conferir estabilidad al sol de sílice coloidal contra la gelificación, las partículas también se pueden modificar en la superficie con aluminio como se describe en la patente de EE.UU. 2.892.797, después de que la sílice modificada se desionice por cualquiera de los métodos dados anteriormente.

En una realización alternativa, la partícula de óxido metálico comprende materiales porosos, tales como sílice precipitada. Como se conoce bien en la técnica, la formación de sílice precipitada ocurre en una reacción entre vidrio soluble y un ácido formando primero una semilla de partículas primarias que se pueden cultivar dando partículas mayores, seguido por una agregación y entonces por una aglomeración de los agregados. Dependiendo de las condiciones de reacción, los aglomerados se pueden cultivar incluso más por el denominado refuerzo. A un cierto tamaño y concentración de aglomerado, la sílice hidratada empieza a sedimentar en la suspensión de reacción como un precipitado. Para aislar la sílice hidratada de la suspensión y para eliminar el electrolito de reacción de la sílice en bruto, el precipitado se filtra de la suspensión y se lava. Entonces se seca la torta de filtración resultante usando equipo de secado como se conoce en la técnica. Dependiendo del método y el grado de secado, ocurrirá una rigidización de la estructura de la sílice durante la etapa de secado en la que se forman enlaces Si-O-Si irreversibles a partir de los grupos silanol iniciales. En una realización adicional de la presente invención, las partículas coloidales de óxido metálico proceden de las partículas primarias, partículas crecidas, partículas agregadas, partículas aglomeradas o la torta de filtración de un proceso de precipitación general de óxido metálico como se ha descrito anteriormente.

Las partículas porosas de óxido metálico de la presente invención también tienen un volumen de poros que hace que las partículas sean componentes deseables en las composiciones poliméricas. Normalmente, las partículas porosas tienen un volumen de poros como se mide por porosimetría de nitrógeno de al menos aproximadamente 0,40 cm³/g, y más normalmente, 0,60 cm³/g. En una realización a modo de ejemplo de la presente invención, las partículas porosas tienen un volumen de poros como se mide por porosimetría de nitrógeno de al menos aproximadamente 0,70 cm³/g. Deseablemente, las partículas porosas tienen un volumen de poros como se mide por porosimetría de nitrógeno de desde aproximadamente 0,70 hasta aproximadamente 0,85 cm³/g.

Las partículas porosas de la presente invención también tienen un área superficial como se mide por el método de BET (es decir, el método de Brunauer-Emmet-Teller) de al menos aproximadamente 110 m²/g. En una realización a modo de ejemplo de la presente invención, las partículas porosas tienen un área superficial de BET de desde aproximadamente 150 m²/g hasta aproximadamente 220 m²/g. En una realización adicional a modo de ejemplo de la presente invención, las partículas porosas tienen un área superficial de BET de aproximadamente 172 m²/g.

El volumen de poros y el área superficial se pueden medir usando, por ejemplo, una unidad Autosorb 6-B comercialmente disponible de Quantachrome Instruments (Boynton Beach, FL). Normalmente, el volumen de poros y el área superficial de polvo poroso se miden después del secado a aproximadamente 150 °C, y la desgasificación durante aproximadamente 3 horas a 150 °C a vacío (por ejemplo, 50 millitorr).

Las partículas de óxido metálico en esta realización de la presente invención normalmente poseen un tamaño medio de partículas igual o inferior a 45 micrómetros, preferentemente igual o inferior a aproximadamente 35 micrómetros, más preferentemente igual o inferior a aproximadamente 25 micrómetros, e incluso más preferentemente igual o inferior a aproximadamente 20, 19, 18, 17, 16, 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1 micrómetros y cualquier tamaño por debajo de un micrómetro que incluye 900, 800, 700, 600, 500, 400, 300, 200, o 100 nanómetros, e incluso menos de aproximadamente 100 nanómetros.

En esta realización de la presente invención, también se utiliza aceite para formar la dispersión de óxido metálico. Como se define en el presente documento, el término "aceite" significa una sustancia que está en un estado líquido viscoso a temperatura ambiente o ligeramente más caliente, y es tanto hidrófoba (es decir, inmisible con agua) como lipófila (es decir, miscible con otros aceites). Esta definición general incluye clases de compuestos con estructuras químicas, propiedades y usos de otro modo no relacionados, que incluyen aceites vegetales, aceites petroquímicos y aceites esenciales volátiles. El aceite es una sustancia no polar.

En una realización preferida, el aceite incluye aceites tales como los utilizados para facilitar la fabricación de materiales o artículos poliméricos (es decir, "aceites de proceso"), tales como dispersión, amasado, extrusión, moldeo, etc., por medio de su capacidad para penetrar en la textura de un polímero. Dichos aceites también se usan para mejorar las propiedades físicas de los productos poliméricos. Son de particular interés los aceites de proceso que tienen afinidad adecuada por el caucho. Dichos aceites de proceso pueden incluir aceites vegetales, parafínicos, aromáticos, nafténicos o similares, y sus mezclas. Por ejemplo, los aceites petroquímicos pueden incluir DAE (extractos aromáticos destilados), RAE (extractos aromáticos residuales), TDAE (extractos aromáticos tratados y destilados), MES (disolventes de extracción suave, aceites nafténicos, y sus mezclas, prefiriéndose TDAE. Ejemplos de aceites vegetales incluyen aceite de colza, aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de soja, aceite de linaza, aceite de germen de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de semilla de palma, aceite de semilla de té, aceite de avellana, aceite de nuez, aceite de ricino, aceite de arroz, aceite de maíz, aceite de palma, y sus mezclas. Se prefieren aceites de colza y de girasol.

En una realización opcional, las superficies de las partículas de óxido metálico se tratan para conferir mayor estabilidad cuando se mezclan en el aceite. Puesto que las superficies de ciertos óxidos metálicos son muy hidrófilas (por ejemplo, sílice), las partículas tienden a agregarse o aglomerarse en partículas mayores en el aceite, que entonces no se dispersan fácilmente en los materiales poliméricos. Si la superficie de las partículas de óxido metálico se trata con material hidrófobo, las partículas no se agregan, permaneciendo así partículas discretas y estables. Tales materiales hidrófobos incluyen una variedad de compuestos orgánicos, tales como silanos, ésteres, alcoholes, etc., y ejemplos de conversión de los óxidos metálicos hidrófilos en hidrófobos se pueden encontrar en las patentes de EE.UU. N° 2.786.042 y 2.801.185. De éstos, se prefieren los silanos debido a que presentan menos dificultades de procesamiento y la modificación superficial resultante es más hidrolíticamente estable. De los silanos, se prefieren los alcoxilanos. Los alcoxilanos tienen la estructura típica de X-Si-(OY)₃, en la que X se selecciona para dar compatibilidad con el aceite y rendimiento en una aplicación dada. X puede ser un grupo alquilo lineal o ramificado (por ejemplo, CH₃-(CH₂)_n-, donde n = 0, 1, 2, etc., son formas genéricas de grupos alquilo lineales), grupo bencilo, o cualquier otro grupo no polar. Se pueden preferir X=grupos alquilo metilo, etilo o propilo basándose en el coste y debido a que conferirán compatibilidad de las partículas modificadas de óxido metálico con la mayoría de los aceites. Otros se pueden seleccionar basándose en la necesidad de aplicación. Y normalmente es un grupo alquilo o una multiplicidad de grupos alquilo que forman compuestos de alcohol (YOH) con reacción en la superficie de la sílice. Preferentemente, Y es metilo o etilo debido a la disponibilidad y debido a que sus productos de reacción de alcohol se pueden retirar fácilmente, si fuera necesario.

También se pueden usar mezclas de silanos. A modo de ejemplo, se pueden combinar silanos con diferentes grupos X para mayor rentabilidad y/o mayor compatibilidad con un aceite específico. También se puede añadir un silano o mezcla de silanos de forma que el grupo X sea reactivo con el polímero de interés. Para caucho, por ejemplo, X puede contener azufre para ayudar a unir la partícula de sílice con la matriz de caucho. 3-mercaptopropiltrióxosilano es un ejemplo de un silano en este ejemplo. Si el grupo X reactivo con el polímero es suficientemente no polar para hacer que la sílice sea compatible con el aceite, el silano se puede usar para cubrir desde una porción pequeña hasta toda la superficie de la sílice, añadiéndose otro silano no polar para que reaccione con la superficie restante. Si el grupo X reactivo con el polímero no es suficientemente polar, entonces este silano se puede combinar con otro silano. El silano reactivo con polímero se puede usar hasta tal punto que de la reactividad deseada con el polímero, pero no hasta el punto que afecte la compatibilidad del aceite y el resto que es un silano no polar convierta la dispersión en estable. Se pueden utilizar otros silanos como material hidrófobo de la presente invención, que incluyen silanos bifuncionales unidos por puentes de azufre o sus mezclas tales como las expuestas en las patentes de EE.UU. N° 4.474.908; 5.580.919; 5.780.538; 6.306.949; 6.573.324 y 7.285.584. Ejemplos incluyen silanos unidos por puentes de di- y tetra-azufre, tales como polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) y disulfuro de bis(trietoxisililpropilo).

La cantidad de material hidrófobo presente en la dispersión de óxido metálico depende del líquido utilizado, así como del área superficial de las partículas, en la dispersión de óxido metálico. Normalmente, no es necesario que toda la superficie de las partículas de óxido metálico se cubran con el material hidrófobo. Si, por ejemplo, la mayoría del líquido usado en la dispersión de óxido metálico es relativamente polar, entonces se necesita cobertura mínima de la superficie de óxido metálico (por ejemplo, se necesita cubrir entre 0 y 20 %), mientras que si el líquido es de naturaleza no polar, como con aceites, entonces se necesita más cobertura de la superficie (por ejemplo, entre 20 y 100 %). La cantidad de material hidrófobo de silano requerida para proporcionar la cobertura de la superficie de óxido metálico variará con el tamaño de los grupos de hidrocarburo de silano y su grado de ramificación y con el tamaño de partículas y distribución de las partículas de óxido metálico que se tratan, una cantidad requerida para formar una monocapa completamente sobre la superficie puede variar de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 200 % en peso basado en el peso total del óxido metálico. En una realización preferida, la cantidad de compuesto de silano varía de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 50 % en peso basado en el peso total de las partículas de óxido metálico.

La presente invención se refiere además a métodos de formación de dispersiones de partículas de óxido metálico a modo de ejemplo. Un método a modo de ejemplo comprende formar una dispersión de partículas de óxido metálico en agua, retirar el agua de la dispersión, añadir aceite a las partículas de óxido metálico para formar una dispersión en la que la dispersión incluye menos de 10 % en peso de disolvente miscible con agua, basado en el peso total de la dispersión. El proceso puede sustituir opcionalmente al menos parcialmente el agua con un disolvente, que se retira antes o durante la formación del aceite y la dispersión en partículas de óxido metálico.

Las partículas de óxido metálico se preparan usando técnicas convencionales. Las partículas pueden ser amorfas o cristalinas, y pueden ser pirogénicas, coloidales, boehmíticas, precipitadas, gel, etc., y poseer una variedad de tamaños de partículas medio. Por ejemplo, las partículas de óxido metálico en una realización de la presente invención normalmente poseen un tamaño medio de partículas igual o inferior a 5, 4, 3, 2 o 1 micrómetros, preferentemente igual o inferior a aproximadamente 900, 800, 700, 600, 500, 400, 300, 200 o 100 nanómetros, más preferentemente igual o inferior a aproximadamente 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10 o 5 nanómetros. Las partículas de óxido metálico en otra realización de la presente invención normalmente poseen un tamaño medio de partículas igual o inferior a 45 micrómetros, preferentemente igual o inferior a aproximadamente 35 micrómetros, más preferentemente igual o inferior a aproximadamente 25 micrómetros, e incluso más preferentemente igual o inferior a aproximadamente 20, 19, 18, 17, 16, 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1 micrómetros y cualquier tamaño por debajo de un micrómetro que incluye 900, 800, 700, 600, 500, 400, 300, 200 o 100 nanómetros, e incluso menos de aproximadamente 100 nanómetros. Las partículas pueden estar en forma de una dispersión acuosa, una torta de filtración o pueden estar en forma seca como un polvo.

En una realización donde se utilizan dispersiones acuosas de partículas de óxido metálico como material de partida, retirar el agua (por ejemplo, por secado) puede causar agregación no deseada. Además, los compuestos usados para convertir las partículas de óxido metálico hidrófobas pueden no ser miscibles con agua. Por estos motivos, puede desearse o bien mezclar un disolvente orgánico miscible con agua (por ejemplo, un disolvente orgánico polar) con la dispersión acuosa de óxido metálico y/o sustituir algo o la mayoría del agua en la dispersión con disolventes orgánicos miscibles con agua (por ejemplo, disolventes polares tales como alcoholes) antes de convertir las partículas hidrófobo. Dichos procesos se describen en las patentes de EE.UU. Nº 2.786.042 y 2.801.185. Alternativamente, con dispersiones de óxido metálico que no se afectan por el secado, la dispersión acuosa se puede secar y entonces se mezcla con disolventes orgánicos miscibles con agua, después de lo cual la mezcla de óxido metálico/disolvente orgánico o dispersión se trata con material hidrófobo. Como se define en el presente documento, el término "disolvente" significa los líquidos que son miscibles con agua, y capaces de dispersar las partículas de óxido metálico mientras que facilitan la eliminación de agua. Además, el disolvente puede permitir la reacción del material hidrófobo con la superficie del óxido metálico. Disolventes adecuados incluyen alcoholes, tales como etanol, propanol, butanol, isopropanol, isobutanol, alcohol terc-butílico, metil isobutil carbinol, etc.; éteres, tales como dietil éter, dicloretil éter, óxido de propileno, etc.; cetonas, tales como acetona, metil isopropil cetona, metil etil cetona, etc.; ésteres, tales como acetato de butilo, etc.; fosfatos, tales como fosfato de tributilo, fosfato de triisoamilo, fosfato de trietilo, etc.; amidas, tales como dimetilformamida, etc.; y sus mezclas. Dichos disolventes también se pueden sustituir con otros restos. Además, pueden estar presentes en el disolvente otros hidrocarburos, que incluyen benceno, tolueno, hexano, ciclohexano, e hidrocarburos halogenados, tales como tetracloruro de carbono, cloroformo, tetracloroetileno. En esta realización, el disolvente puede estar presente en la dispersión en una cantidad suficiente para proporcionar un medio de dispersión para las partículas de óxido metálico de forma que se pueda extraer agua de la dispersión. En una realización preferida, el disolvente miscible con agua incluye una gran parte de disolvente volátil de manera que se retira más fácilmente en una etapa posterior, tal como cuando las partículas de óxido metálico se mezclan con el aceite para formar la dispersión de óxido metálico. La elección del disolvente depende del método de retirada de agua. Si, por ejemplo, se va a usar destilación azeotrópica, se prefiere un disolvente tal como 1-propanol debido a que el azeótropo contiene un alto contenido de agua. Si se usa ultrafiltración para intercambiar el agua por el disolvente miscible con agua, la selección depende más de la reología de la dispersión y la compatibilidad con la membrana de ultrafiltración. Además, otra realización incluye el uso de una mezcla de disolvente miscible con agua y una pequeña cantidad de aceite que se utiliza en la dispersión final de óxido metálico.

En una realización en la que las partículas de óxido metálico están en forma seca, se pueden añadir a un disolvente miscible con agua, en el que se procesarán como se ha mencionado anteriormente. Alternativamente, el polvo seco se puede mezclar directamente con el aceite para formar la dispersión de óxido metálico. Por supuesto, si la superficie del óxido metálico se va a modificar hidrófobamente, el material hidrófobo modificador debe ser compatible con el aceite y ser reactivo con la superficie de la sílice en estas condiciones.

En una realización a modo de ejemplo según la presente invención, la sílice es la partícula de óxido metálico, el disolvente utilizado incluye alcoholes, el material hidrófobo incluye silanos y el aceite incluye aceites de proceso. Por ejemplo, donde se utiliza sílice coloidal como óxido metálico, un sol de sílice coloidal acuoso, sustancialmente desionizado, mencionado en el presente documento se mezcla con un disolvente miscible con agua, tal como un alcohol. Se puede añadir un silano en esta etapa o después de retirar sustancialmente el agua, por ejemplo, por destilación azeotrópica. La reacción de silano con la superficie de la sílice se facilita con calor y el organosol se puede calentar a reflujo hasta que se complete la modificación superficial. En el organosol resultante, el agua puede estar presente en una cantidad que no causará la incompatibilidad o emulsión cuando el organosol se introduzca en el aceite. La cantidad de agua en el organosol puede ser inferior a 20 % en peso del organosol, preferentemente inferior a 15 % en peso, y más preferentemente inferior a 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1 % en peso o incluso menos. El contenido de sólidos del organosol debe ser tan alto como sea posible para uso económico del disolvente orgánico, pero no puede ser tan alto que cause la agregación de partículas. La dispersión puede contener hasta 50 % de sólidos para tamaños de partículas que son mayores de aproximadamente 20 nm, y 10-40 % de sólidos para tamaños de partículas que están entre 7 y 20 nm y de hasta 20 % de sólidos para tamaños de partículas más pequeños.

Posteriormente, el aceite, tal como aceite de proceso, se añade al organosol y el disolvente miscible con agua se retira mediante destilación, ya sea a presión ambiente o a vacío. Para reducir el volumen del recipiente de destilación, el organosol se puede bombear en el aceite calentado hasta el punto de ebullición del disolvente miscible con agua, concomitante con retirar el disolvente miscible con agua mediante destilación. Alternativamente, el disolvente miscible con agua se retira inicialmente y el aceite se añade posteriormente al sol de sílice. La cantidad de disolvente miscible con agua presente en la dispersión de aceite de óxido metálico puede ser inferior a 20 % en peso, preferentemente inferior a 15 % en peso, y más preferentemente inferior a 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1 % en peso o incluso menos, basado en el peso total de la dispersión de óxido metálico. La dispersión contiene aproximadamente 10 a aproximadamente 50 % en peso de contenido de sólidos basado en el peso de la dispersión. El contenido de sólidos de la dispersión de aceite debe ser tan alto como sea posible para mayor flexibilidad en el uso, pero no puede ser tan alto que cause la agregación o sedimentación de partículas. La dispersión puede contener hasta 50 % de sólidos para tamaños de partículas que son mayores de aproximadamente 20 nm, y 30-40 % de sólidos para tamaños de partículas que son más pequeños de aproximadamente 20 nm. Si se usa un silano reactivo con polímero, la dispersión de óxido metálico resultante se puede usar para formar una matriz de polímero inorgánico-orgánico.

Como resultado de las propiedades físicas anteriormente descritas de la dispersión de óxido metálico de la presente invención, la dispersión es muy apta para su uso en una variedad de productos líquidos y sólidos. Por ejemplo, la dispersión se puede utilizar como un espesante, emulsionante, adsorbente, vehículo, carga de sustancia de relleno, agente dispersante, activador, diluyente, excipiente, etc.

En una realización adicional a modo de ejemplo, una dispersión en partículas de óxido metálico de la presente invención comprende aceite, partículas de óxido metálico que tienen un primer tamaño medio de partículas y partículas de óxido metálico que tienen un segundo tamaño medio de partículas. Las partículas también pueden poseer diferentes formas, diferentes porosidades, diferentes composiciones, diferentes estructuras físicas, etc.

En una realización a modo de ejemplo según la presente invención, las partículas de óxido metálico que tienen un primer tamaño medio de partículas ("primeras partículas de óxido metálico") se forman en una dispersión y entonces se añaden a la misma las partículas de óxido metálico que tienen un segundo tamaño medio de partículas ("segundas partículas de óxido metálico"). Alternativamente, las primeras partículas de óxido metálico en forma seca se pueden añadir a las segundas partículas de óxido metálico, también en forma seca o en forma de una dispersión. Las primeras partículas de óxido metálico de la presente invención se pueden combinar con las segundas partículas de óxido metálico a una relación de aproximadamente 20/1 a aproximadamente 1/1 (base seca), preferentemente aproximadamente 15/1 a aproximadamente 1,5/1, más preferentemente aproximadamente 12/1 a aproximadamente 1,8/1, e incluso más preferentemente aproximadamente 10/1 a aproximadamente 2/1. El contenido de sólidos de la dispersión de aceite debe ser tan alto como sea posible para la mayor flexibilidad en uso, pero no debe ser tan alto que cause la agregación o sedimentación de partículas. La dispersión puede contener hasta 50 % de sólidos para tamaños de partículas que son mayores de aproximadamente 20 nm, y 10-40 % de sólidos para tamaños de partículas que son más pequeños de aproximadamente 20 nm. Puesto que la viscosidad se relaciona frecuentemente con el contenido de sólidos, se puede reducir el máximo contenido de sólidos dependiendo de la aplicación. En una realización a modo de ejemplo de la presente invención, donde las primeras partículas de óxido metálico son sílice coloidal y las segundas partículas de óxido metálico son sílice precipitada, las partículas de sílice precipitada se añaden a una dispersión de aceite de partículas coloidales a la relación aproximadamente 9/1 a aproximadamente 7/3 (relación seca) con un contenido de sólidos de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 %

en peso basado en el peso total de la dispersión. Si las primeras partículas de óxido metálico están en forma de una dispersión acuosa, puede ser necesario reducir el contenido de agua de la dispersión antes o después de la adición a las segundas partículas de óxido metálico por medio de destilación a vacío u otro equipo de separación convencional adecuado que se conoce por los expertos en la técnica.

5 Las dispersiones de óxido metálico anteriormente mencionadas son particularmente útiles como aditivos en materiales poliméricos. Las dispersiones se pueden usar con materiales poliméricos para producir películas, productos moldeados, productos extruídos o cualquier otro producto polimérico, que confieren resistencia mejorada a la tracción, a la compresión y al cizallamiento. Las dispersiones de óxido metálico también proporcionan un medio
10 conveniente para añadir homogéneamente materiales de óxido metálico finamente dispersos a las formulaciones de polímero, puesto que se suspenden en un disolvente o aceite ya usado en el proceso. La incorporación frecuentemente engorrosa de cargas de sílice convencionales se puede así hacer más fácil y más económica a medida que se reduce significativamente el tiempo de mezclado y la energía mecánica requerida para mezclar las partículas de óxido metálico en la formulación de polímero. Los materiales poliméricos resultantes poseen
15 propiedades mejoradas debido a la elevada dispersión del óxido metálico en el material polimérico. Si se incorporan de esta forma óxidos metálicos silanizados, se puede reducir o eliminar significativamente la emisión usual de alcohol no respetuoso con el medioambiente durante el proceso común de mezclado de polímeros. Por tanto, se puede reducir significativamente la cantidad de cargas de sílice en forma de polvo, gránulo o microperlas, que se añade durante la etapa de mezclado como material seco.

20 Por consiguiente, otra realización a modo de ejemplo de la presente invención se refiere a una composición polimérica que comprende polímero, aceite y partículas de óxido metálico que tienen un tamaño promedio de partículas de 35 micrómetros o menos, en la que la composición incluye menos de 10 % en peso de agua y disolvente miscible con agua, basado en el peso total de la composición. Las partículas pueden incluir una mezcla
25 de diferentes partículas de óxido metálico, tales como diferentes tamaños, diferentes formas, diferentes porosidades, diferentes composiciones, diferentes estructuras físicas, etc. La composición polimérica resultante es particularmente útil como material para diversos artículos, que incluyen películas, recubrimientos, productos moldeados, productos extruídos, etc.

30 Como se define en el presente documento, "polímero" significa materiales de alto peso molecular compuestos de subunidades de repetición. Estos materiales pueden ser orgánicos, u organometálicos, y de origen sintético o natural. Los polímeros orgánicos naturales incluyen polisacáridos (o polihidratos de carbono) tales como almidón y celulosa, ácidos nucleicos y proteínas. Los siloxanos o polisiloxanos representan polímeros organometálicos sintéticos. Los polímeros sintéticos se denominan frecuentemente "plásticos" y se pueden clasificar en al menos tres
35 categorías principales: termoplásticos, termoestables y elastómeros. Ejemplos de termoplásticos incluyen acrilonitrilo-butadieno-estireno, acrílico, celuloide, acetato de celulosa, etileno-acetato de vinilo, etileno-alcohol vinílico, fluoroplásticos, ionómeros, aleación de acrílico/PVC, polímero de cristal líquido, poliacetal, poliácridatos, poliacrilonitrilo, poliamida, poliamida-imida, poliarilétercetona, polibutadieno, polibutileno, poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno), policarbonato, polihidroxialcanoatos, policetona,
40 poliéster, polietileno, poliéter-éter-cetona, poliéterimida, poliétersulfona, polietilenclorinatos, poliimida, ácido poliláctico, polimetilpenteno, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), poliftalamida, polipropileno, poliestireno, polisulfona, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), Spectralon® y similares. Ejemplos de materiales termoestables y elastoméricos incluyen caucho vulcanizado, resina de formaldehído, espuma/resina de urea-formaldehído, resina de melamina, resina de poliéster, resina epoxi, resina de poliimida, caucho natural, poliisopreno sintético, caucho butílico, cauchos butílicos halogenados (caucho de clorobutilo; caucho de bromobutilo), polibutadieno, caucho de estireno-butadieno, caucho de nitrilo (copolímero de polibutadieno y acrilonitrilo), cauchos de nitrilo hidrogenado, caucho de cloropreno, EPM (caucho de etileno-propileno), caucho de EPDM (caucho de etileno-propileno-dieno), caucho de epíclorhidrina, caucho poliacrílico, caucho de silicona, caucho de fluorosilicona, fluoroelastómeros, perfluoroelastómeros, amidas de bloque de poliéter, polietileno clorosulfonado, etileno-acetato de
50 vinilo, elastómeros termoplásticos tales como Hytrel®, etc., vulcanizados termoplásticos, tales como Santoprene® TPV, caucho de poliuretano, resina y elastina, caucho de polisulfuro, y similares.

En esta realización, la dispersión de óxido metálico se puede utilizar en la composición polimérica o material en una cantidad suficiente para conferir propiedades ventajosas al material. Una de las ventajas de utilizar la dispersión de
55 óxido metálico de la presente invención en las composiciones poliméricas es la capacidad para reducir la cantidad de cargas convencionales normalmente añadidas a tales composiciones. La cantidad de dispersión de óxido metálico empleada en la composición polimérica puede variar desde aproximadamente 0,1 % en peso hasta aproximadamente 60 % en peso, desde aproximadamente 0,5 % en peso hasta aproximadamente 50 % en peso, desde aproximadamente 1,0 % en peso hasta aproximadamente 40 % en peso, o desde aproximadamente 2,0 % en peso hasta aproximadamente 30 % en peso, basado en el peso total de la dispersión de óxido metálico. Las partículas de óxido metálico en la dispersión también se pueden tratar en la superficie con agente hidrofobizante o agentes como se exponen en el presente documento. Otra ventaja de la dispersión de óxido metálico de la presente invención radica en la reducida cantidad de disolvente presente en la dispersión, que alivia la necesidad de retirar el disolvente de la composición polimérica. La cantidad de agua y disolvente miscible con agua presente en la
65 composición polimérica puede ser inferior a 20 % en peso, preferentemente inferior a 15 % en peso, y más preferentemente inferior a 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1 % en peso o incluso menos, basado en el peso total de la

composición polimérica.

En una realización donde al menos se añade otra partícula de óxido metálico a la dispersión de óxido metálico, el tamaño medio de partículas de esta segunda partícula de óxido metálico puede ser superior al tamaño medio de partículas de la partícula de óxido metálico inicial o primera. Además, la segunda partícula de óxido metálico puede tener la misma composición, forma, u otras propiedades, o diferente (por ejemplo, porosidad, área superficial, etc.). En una realización a modo de ejemplo, la primera partícula de óxido metálico es sílice coloidal que tiene un tamaño medio de partículas de desde aproximadamente 5 nm hasta aproximadamente 300 nm y la segunda partícula de óxido metálico es sílice precipitada que tiene un tamaño medio de partículas de desde aproximadamente 0,1 micrómetros hasta aproximadamente 35 micrómetros. La cantidad de la segunda partícula de óxido metálico utilizada en la composición polimérica puede variar desde aproximadamente 0,1 % en peso hasta aproximadamente 99 % en peso, aproximadamente 0,1 % en peso hasta aproximadamente 98 % en peso, desde aproximadamente 0,1 % en peso hasta aproximadamente 97 % en peso, o desde aproximadamente 0,1 % en peso hasta aproximadamente 95 % en peso, basado en el peso total de la dispersión de óxido metálico.

Se pueden utilizar aditivos en la composición polimérica, tales como pigmentos, cargas, agentes de acoplamiento (para acoplar los óxidos metálicos a los materiales poliméricos), adyuvantes de curado tales como agentes vulcanizantes, activadores, retardadores y aceleradores, aditivos de procesamiento tales como aceites, resinas y plastificantes, óxidos de cinc, ceras, ácidos grasos, antioxidantes, agentes peptizantes y otros aditivos convencionales. Los aditivos se pueden añadir a la composición polimérica usando técnicas convencionales y en cantidades típicas como se conoce fácilmente en la industria y como se expone en las patentes de EE.UU. N° 5.866.650; 5.872.176; 5.916.961; 6.579.929 y 7.101.922.

En una realización adicional, un método a modo de ejemplo de formación de una composición polimérica de la presente invención comprende formar una dispersión de partículas de óxido metálico en agua, retirar el agua de la dispersión, añadir aceite a las partículas de óxido metálico para formar una dispersión en la que la dispersión incluye menos de 10 % en peso de agua y disolvente miscible con agua, basado en el peso total de la dispersión, y mezclar la dispersión con polímero.

En esta realización, la composición polimérica de la presente invención se puede preparar mediante medios convencionales, tales como mezcla, extrusión, soplado, moldeo, etc. Además, la composición polimérica puede estar en forma de una mezcla madre (es decir, una mezcla homogénea de polímero y uno o más materiales en altas proporciones para su uso como un material de partida en la mezcla final del compuesto). Se usan mezclas madre para mejorar la dispersión de los agentes de refuerzo, mejorar la descomposición del polímero, reducir la historia de calor de un compuesto o facilitar la pesada o dispersión de pequeñas cantidades de aditivos.

En una realización a modo de ejemplo, la composición polimérica comprende una composición elastomérica tal como caucho. La dispersión de óxido metálico de la presente invención puede mezclarse con cualquier caucho convencional, tal como caucho natural, caucho sintético, o sus mezclas. La cantidad de dispersión de óxido metálico empleada en la composición elastomérica, basada en partes en peso por 100 partes en peso elastómero ("phr"), puede variar desde aproximadamente 1 phr hasta aproximadamente 150 phr, aproximadamente 2 phr hasta aproximadamente 130 phr, desde aproximadamente 3 phr hasta aproximadamente 120 phr, o desde aproximadamente 4 phr hasta aproximadamente 110 phr. La mezcla se puede realizar por cualquier medio convencional, tal como cualquier mezcladora (por ejemplo, una mezcladora Banbury) o prensa extrusora. Alternativamente, la dispersión de óxido metálico se mezcla con un polímero o elastómero para formar una mezcla madre, que entonces se diluye en un elastómero de base usando una prensa extrusora. La cantidad de dispersión de óxido metálico empleada en la composición de mezcla madre elastomérica puede variar desde aproximadamente 0,1 phr hasta aproximadamente 400 phr, desde aproximadamente 0,1 phr hasta aproximadamente 300 phr, desde aproximadamente 0,1 phr hasta aproximadamente 200 phr, o desde aproximadamente 1 phr hasta aproximadamente 100 phr, basado en el peso total de la composición de mezcla madre elastomérica. La cantidad de mezcla madre añadida al elastómero de base puede variar desde aproximadamente 1 parte hasta aproximadamente 100 partes basadas en 100 partes de elastómero. Además de la dispersión de óxido metálico, se pueden utilizar otros aditivos y cargas como se describe en el presente documento y se pueden incorporar en el elastómero en cantidades de 0,1 a 300 phr, o 1 a 250 phr. Los procesos de fabricación de las composiciones elastoméricas se exponen en las patentes de EE.UU. N° 5.798.009; 5.866.650; 5.872.176; 5.939.484; 5.948.842; 6.008.295; 6.579.929; y 7.101.922, y publicación PCT N° WO2008/083243 A1.

Por ejemplo, se preparan normalmente productos de caucho vulcanizado mezclando termomecánicamente caucho y diversos ingredientes en un modo secuencialmente escalonado, seguido por moldeo y curado del caucho mezclado para formar un producto vulcanizado. Primero, para la mezcla anteriormente dicha del caucho y diversos ingredientes, normalmente exclusivos de los aceleradores de azufre y de la vulcanización de azufre (conjuntamente, agentes de curado), el (los) caucho(s) y diversos ingredientes de mezclado de caucho se mezclan normalmente en al menos una, y frecuentemente (en el caso de neumáticos de baja resistencia a la rodadura cargados de sílice), dos o más, etapa(s) de mezcla termomecánica preparatoria en mezcladoras adecuadas. Dicha mezcla preparatoria se denomina mezcla no productiva o etapas o fases de mezcla no productiva. Dicha mezcla preparatoria normalmente se realiza a temperaturas de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 200 °C, y para algunas composiciones,

aproximadamente 150 °C a aproximadamente 170 °C.

Posterior a dichas etapas de mezcla preparatoria, en una etapa de mezcla final, algunas veces denominada una etapa de mezcla productiva, se mezclan agentes de curado, y posiblemente uno o más ingredientes adicionales, con el compuesto o composición de caucho, a temperaturas más bajas de normalmente aproximadamente 50 °C a aproximadamente 130 °C con el fin de prevenir o retardar el curado prematuro del caucho curable por azufre, algunas veces denominado prevulcanización. La mezcla de caucho se deja enfriar normalmente, algunas veces después de o durante una mezcla por molienda intermedia del proceso, entre las diversas etapas de mezcla anteriormente dichas, por ejemplo, a una temperatura de aproximadamente 50 °C o más baja. Cuando se desea moldear y curar el caucho, el caucho se pone en el molde apropiado a una temperatura de al menos aproximadamente 130 °C y hasta aproximadamente 200 °C que causará la vulcanización del caucho por los grupos que contienen el enlace S-S (por ejemplo, disulfuro, trisulfuro, tetrasulfuro, etc.; polisulfuro) en los silanos y cualquier otra fuente de azufre libre en la mezcla de caucho.

Mezcla termomecánica se refiere al fenómeno por el cual en las condiciones de alto cizallamiento en una mezcladora de caucho, las fuerzas de cizallamiento y la fricción asociada que ocurren como resultado de mezclar el compuesto de caucho, o alguna combinación del propio compuesto de caucho e ingredientes de mezclado de caucho en la mezcladora de alto cizallamiento, aumenta autógenamente la temperatura, es decir, se "calienta". Pueden ocurrir varias reacciones químicas en diversas etapas en los procesos de mezclado y curado.

En otra realización a modo de ejemplo, la composición de caucho se puede preparar combinando primero caucho, carga y silano, o caucho, carga pretratada con toda una porción del silano y cualquier silano restante, en una primera etapa de mezcla termomecánica a una temperatura de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 200 °C durante aproximadamente 2 a aproximadamente 20 minutos. Las cargas se pueden tratar con toda o una porción del silano y cualquier silano restante, en una primera etapa de mezcla termomecánica a una temperatura de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 200 °C durante aproximadamente 4 a 15 minutos. Opcionalmente, el agente de curado se añade entonces en otra etapa de mezcla termomecánica a una temperatura de aproximadamente 50 °C y se mezcla durante aproximadamente 1 a aproximadamente 30 minutos. La temperatura se calienta entonces otra vez a entre aproximadamente 130 °C y aproximadamente 200 °C y se lleva a cabo el curado en aproximadamente 5 a aproximadamente 60 minutos.

En otra realización de la presente invención, el proceso también puede comprender las etapas adicionales de preparación de un ensamblaje de un neumático o caucho vulcanizable por azufre con una banda de rodadura comprendida de la composición de caucho preparada según la presente invención y vulcanización del ensamblaje a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 200 °C.

Ejemplos

La presente invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

En este ejemplo, se prepara dispersión de óxido metálico que contiene partículas de sílice de 22 nm modificadas con un silano y un aceite. Se procesan 520 g de un sol acuoso de sílice coloidal inicialmente a pH 9 y que contiene 50 % de SiO₂ con un área superficial específica nominal de 135 m²/g en sucesión con una resina de intercambio catiónico en la forma de hidrógeno, una resina de intercambio aniónico en la forma de hidroxilo y, finalmente, una resina de intercambio catiónico en la forma de hidrógeno. El sol final presenta pH~1,9 y contiene 47 % en peso SiO₂. Se mezclan 1454 g de 1-propanol con 428 g del sol final hasta que sea homogéneo y se añaden 45,3 g de metiltrietoxisilano a esta mezcla con agitación. La mezcla se agita durante 3 horas. Se añaden 1207 g de 1-propanol a un matraz redondo de 2 litros, que entonces se conecta a un condensador común para las operaciones de laboratorio para destilación. El 1-propanol se lleva a ebullición. A medida que el propanol empieza a condensar y entra dentro del matraz receptor, el sol desionizado se bombea al matraz redondo para mantener el volumen constante en el matraz. Después de que se bombee todo el sol desionizado, el contenido del matraz contiene aproximadamente 15 % de SiO₂. El líquido es ligeramente turbio y no muestra signo de gelificación o precipitación. La mezcla se calienta a reflujo durante 3 horas para completar la reacción de silanización. No se observa en el matraz signo de gelificación o coagulación. En este momento, algunas gotas de esta mezcla que se añaden a agua dan como resultado la coagulación y precipitación de la sílice, que indica que se ha modificado la superficie de la sílice.

Para retirar agua adicional de la mezcla, el condensador se cambia otra vez a una configuración de destilación. La mezcla se calienta hasta ebullición hasta que el líquido (una mezcla azeotrópica del 1-propanol y agua) empiece a condensar en el matraz receptor, momento en el que el 1-propanol se bombea al matraz a una tasa de forma que se mantenga el volumen líquido en el matraz. Se añade 1-propanol hasta que la temperatura de vapor (inicialmente aproximadamente 92 °C) aumente hasta la del 1-propanol (97-98 °C). En este momento, el sol que contiene aproximadamente 15 % de SiO₂ no muestra signo de gelificación o precipitación. Se interrumpe la alimentación de 1-propanol y se deja que el volumen en el matraz se reduzca a aproximadamente la mitad del volumen inicial. Se

obtienen 550 g de este sol de propanol que contiene 34,4 % de SiO₂ por determinación gravimétrica.

5 Se disponen en un matraz redondo de 500 ml 350 g de un aceite mineral comúnmente usado como dispersante en la fabricación de neumáticos y se conecta a un agitador superior y condensador en una configuración de destilación a vacío. El vacío, aunque no se requiere, es útil para reducir la formación de espuma durante esta etapa. Se aplica calor hasta que la temperatura de líquido del aceite mineral sea aproximadamente 55 °C, momento en el que se añaden aproximadamente 100 ml del sol de propanol al aceite mineral. La temperatura se mantiene en el intervalo 100-115 °C para retirar el propanol del aceite mineral. Se bombean 436 g del sol de propanol al matraz a una tasa tal que se mantenga un volumen constante en el matraz. La destilación continúa hasta que se retira sustancialmente todo el propanol. En este momento, el sol de aceite mineral es viscoso, pero todavía fluido sin signo de gelificación o separación de la sílice del aceite. Cuando se enfría, el sol de aceite mineral contiene 27 % de SiO₂ por determinación gravimétrica. La mezcla es muy viscosa, pero todavía fluida y no muestra signo de gelificación o separación.

15 **Ejemplo 2**

La dispersión de óxido metálico preparada en el Ejemplo 1 se incorpora entonces en una formulación de caucho en las proporciones expuestas en la Tabla 1. Las mezclas caracterizadas por "I" son mezclas de las que está compuesto el artículo de caucho según la invención, mientras que la mezcla caracterizada por "C" es una mezcla comparativa. En todos los ejemplos de mezcla presentes en la Tabla 1, las cantidades establecidas son partes en peso, que se basan en 100 partes en peso de caucho total (phr).

25 La preparación de la mezcla se efectuó en condiciones habituales en dos etapas en una mezcladora tangencial de laboratorio. Se produjeron especímenes de prueba de todas las mezclas por vulcanización, y se determinaron propiedades de material típicas para la industria del caucho usando estos especímenes de prueba. Se usaron los siguientes métodos de prueba para las pruebas anteriormente descritas en los especímenes de prueba:

- Dureza Shore A a temperatura ambiente y 70 °C según DIN 53 505
- Resiliencia a temperatura ambiente y 70 °C según DIN 53 512
- 30 • Valores de esfuerzo de tracción al 100 y 200 % de alargamiento a temperatura ambiente según DIN 53 504
- Resistencia a la tracción a temperatura ambiente según DIN 53 504
- Alargamiento en el punto de rotura a temperatura ambiente según DIN 53 504
- Número de partículas y área de partículas por análisis por microscopía óptica

35

Tabla 1

Constituyentes	Unidad	C1	I1	I2
BR ^a	phr	50	50	50
SSBR ^b	phr	50	50	50
Sílice ^c	phr	7	--	--
Sílice ^d	phr	--	52	52
Plastificante	phr	45	--	--
Estearato de cinc	phr	1	1	1
Silano ^e	phr	1,2	--	1,0
DPG/CBS/azufre	phr	2/2/2	2/2/2	2/2/2

^aPolibutadieno alto en cis, proporción de cis ≥ 95 % en peso, Buna CB25, de Lanxess
^bSSBR caucho de estireno-butadieno, Nipol NS116R, de Nippon Zeon
^cVN3, de Evonik
^dSílice coloidal, 13,2 % en peso en aceite de TDAE, tamaño promedio de partículas aproximadamente 22 nm, CTAB aproximadamente 138 m²/g
^eAceite de TDAE
^fA 1589, de Momentive Performance Materials

Tabla 2

Propiedades	Unidad	C1	I1	I2
Dureza a TA	Shore A	30,9	29,4	30,8
Dureza a 70 °C	Shore A	32,2	29,6	31,5
Resiliencia a TA	%	63,8	60,4	61,9
Resiliencia a 70 °C	%	67,6	65,1	67,3
Delta Resiliencia	%	3,8	4,7	5,4
Valor de esfuerzo de tracción al 100 %	MPa	0,5	0,43	0,48
Valor de esfuerzo de tracción al 200 %	MPa	0,78	0,64	--
Resistencia a la tracción a TA	MPa	0,8	0,7	0,7
Alargamiento en el punto de rotura a TA	%	238	233	197
Número de partículas	--	726	17	17

Propiedades	Unidad	C1	I1	I2
Área máx. de partículas	10^{-6} m^2	4445	402	790
Área media de partículas	10^{-6} m^2	138	111	108

5 Como se muestra en la Tabla 2, las propiedades de las mezclas elastoméricas mejoran como resultado del uso de sílice coloidal. Para I1 y I2, la dureza de la mezcla y las propiedades de rasgado, representadas por los valores de esfuerzo de tracción, resistencia a la tracción y alargamiento en el punto de rotura, siguen prácticamente constantes, mientras que el comportamiento de frenada en húmedo, representado por la resiliencia a temperatura ambiente, se deteriora aparentemente en comparación con C1, y mejora el comportamiento de resistencia a la rodadura ecológicamente relevante, representado por la resiliencia de 70 °C. Los valores de delta de resiliencia (resiliencia a 70 °C menos resiliencia a TA) para I1 e I2 aumentan sustancialmente en comparación con C1, que mejora las propiedades combinadas de frenada en húmedo y resistencia a la rodadura. Una mejora significativa en la incorporación de óxido metálico en combinación con propiedades de refuerzo comparables también se provee del uso de sílice coloidal. El análisis por microscopía óptica muestra que se reduce por más de un orden de magnitud el número de partículas detectable. Al mismo tiempo, es evidente una reducción sustancial de los máximos tamaños de partículas de las partículas detectadas. Un experto habitual en la materia reconocería fácilmente que esta mejora en la incorporación de carga da como resultado una mejora significativa en el comportamiento de abrasión.

10

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una dispersión en partículas de óxido metálico que comprende partículas de óxido metálico suspendas en aceite, teniendo dichas partículas de óxido metálico un tamaño promedio de partículas de 35 micrómetros o menos, en la que la dispersión incluye menos de 10 % en peso de agua y disolvente miscible con agua y 10 a 50 % de sólidos, basado en el peso total de la dispersión, en la que dichas partículas de óxido metálico se tratan con un agente hidrofobizante.
- 10 2. La dispersión en partículas de óxido metálico según la reivindicación 1, en la que dicho óxido metálico comprende alúmina, sílice, circonia, titania, magnesita o sus mezclas.
3. La dispersión en partículas de óxido metálico según la reivindicación 1, en la que dicho óxido metálico es pirogénico, coloidal, boehmítico, precipitado, gel, o sus mezclas.
- 15 4. La dispersión en partículas de óxido metálico según la reivindicación 1, en la que dichas partículas de óxido metálico comprenden sílice coloidal.
5. La dispersión en partículas de óxido metálico según la reivindicación 1, en la que dicha dispersión comprende al menos otra partícula de óxido metálico que posee una forma, tamaño, composición o propiedad diferente.
- 20 6. La dispersión en partículas de óxido metálico según la reivindicación 1, en la que dicho aceite comprende aceites de proceso.
7. La dispersión en partículas de óxido metálico según la reivindicación 1, en la que dicha dispersión incluye menos de 5 % en peso de agua y disolvente miscible con agua, basado en el peso total de la dispersión.
- 25 8. Un método de preparación de una dispersión en partículas de óxido metálico en aceite que comprende formar una dispersión de partículas de óxido metálico en agua, retirar el agua de la dispersión, y añadir aceite a las partículas de óxido metálico para formar una dispersión en la que la dispersión incluye menos de 10 % en peso de agua y disolvente miscible con agua y 10 a 50 % de sólidos, basado en el peso total de la dispersión, y en la que dichas partículas de óxido metálico se tratan con un agente hidrofobizante.
- 30 9. El método de preparación de una dispersión en partículas de óxido metálico según la reivindicación 8, en el que el agua se sustituye por un disolvente miscible con agua, que se retira antes de la formación del aceite y la dispersión en partículas de óxido metálico.
- 35 10. El método de preparación de una dispersión en partículas de óxido metálico según la reivindicación 8, en el que dichas partículas de óxido metálico comprenden sílice coloidal.
- 40 11. El método de preparación de una dispersión en partículas de óxido metálico según la reivindicación 8, en el que dicha dispersión comprende al menos otra partícula de óxido metálico que posee una forma, tamaño, composición o propiedad diferente.
- 45 12. El método de preparación de una dispersión en partículas de óxido metálico según la reivindicación 8, en el que dicha la dispersión incluye menos de 5 % en peso de agua y disolvente miscible con agua, basado en el peso total de la dispersión.
13. Una composición polimérica que comprende polímero y la dispersión de la reivindicación 1.