

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 668**

51 Int. Cl.:

C09C 1/30 (2006.01)

C09C 1/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2012 PCT/US2012/056464**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.03.2013 WO13043955**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2012 E 12769829 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 2758476**

54 Título: **Cargas tratadas, composiciones que las contienen y artículos preparados a partir de ellas**

30 Prioridad:

23.09.2011 US 201161538219 P
20.09.2012 US 201213623147

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.10.2018

73 Titular/es:

PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, Ohio 44111, US

72 Inventor/es:

MARTIN, JUSTIN J.;
OKEL, TIMOTHY A. y
KOLLAH, RAPHAEL O.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 687 668 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

Cargas tratadas, composiciones que las contienen y artículos preparados a partir de ellas

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de una carga tratada, una carga tratada producida mediante el proceso y a composiciones y artículos que contienen dicha carga tratada.

10 **Antecedentes de la invención**

El uso de sistemas de cargas de sílice/silano para reducir la resistencia a la rodadura y mejorar la tracción en húmedo de los neumáticos para vehículos de pasajeros es conocido en la técnica. La reducción de la resistencia a la rodadura y, por lo tanto, menor consumo de combustible también es importante para los neumáticos de camión.

15 La mejora simultánea de la resistencia a la rodadura, desgaste y tracción, conocidos de forma ampliada como "triángulo mágico", requiere nuevos enfoques para el desarrollo de materiales compuestos de caucho. La sílice precipitada ha desempeñado un papel principal en el surgimiento del neumático verde, que presume de una gran mejora en la resistencia a la rodadura en comparación con las tecnologías del pasado. Se piensa que la reticulación directa de sílice para dar lugar a una matriz polimérica altamente reticulada, al tiempo que minimiza las interacciones entre las partículas de sílice, es de vital importancia para las propiedades mecánicas dinámicas deseables. En el caucho natural, las proteínas presentes procedentes de su biosíntesis pueden adsorberse preferentemente a la superficie de la sílice, interfiriendo con la reacción de acoplamiento *in situ*. Además, también se ha comprobado que mayores temperaturas de descarga, que pueden mejorar la eficacia de acoplamiento, degradan el caucho natural.

25 La Environmental Protection Agency de Estados Unidos (EPA), en colaboración con el Departamento de Transporte de Estados Unidos (DOT) han anunciado recientemente las primeras normas de emisión de gases de efecto invernadero y ahorro de combustible para camiones de prestaciones medias y pesadas. Las ventajas del relleno de los compuestos de banda de rodadura de neumáticos de pasajeros, formados a partir de caucho de estireno-butadieno (SBR) y/o caucho de butadieno (BR), con sílice precipitada se mostraron desde comienzos de 1976. Desafortunadamente, la tecnología de sílice/silano no ha mostrado amplia adsorción en neumáticos de camión.

35 Los neumáticos de camión se producen normalmente a partir de caucho natural, que es un látex biosintético producido por medio del árbol de caucho, *Hevea brasiliensis*. El caucho natural sólido producido por medio de coagulación normalmente contiene ciertos componentes que no son de caucho. Estos componentes pueden consistir en proteínas, lípidos, azúcares, cenizas y otras impurezas. Se ha propuesto que los métodos tradicionales de procesado de caucho, en los cuales se añaden un agente de acoplamiento y una carga independientemente al mezclador, tienen como resultado una adsorción preferente de proteínas sobre la superficie de la sílice, dando como resultado de este modo un acoplamiento completo de los restos de silanprecipitada o. Desde hace tiempo, se sabe que las proteínas de adsorben sobre la sílice *via* atracciones intermoleculares fuertes. Además, se ha teorizado que existe un acoplamiento incompleto de la funcionalidad de sílice a los extremos de la cadena polimérica en el caucho natural, debido a que el número de requisito de grupos 1,2-vinílicos colgantes altamente reactivos (que están presentes en cantidades variables en los polímeros sintéticos usados en los neumáticos de pasajeros) no están presentes en el caucho natural.

45 Además, previamente, se ha comprobado que las elevadas temperaturas de mezcla (en algunos ejemplos tan elevadas como 150 °C) para un acoplamiento *in-situ* óptimo de silano degradan el caucho natural.

50 Por consiguiente, se demandan mejoras adicionales en la tecnología de sílice/silano con el fin de solucionar las deficiencias anteriormente mencionadas.

El documento WO 2006/065578 divulga una carga de sílice funcionalizadas para su uso en composiciones de caucho, por ejemplo, caucho natural, con el fin de mejorar su rendimiento, por ejemplo, en bandas de rodadura para neumáticos. La sílice se puede obtener por medio de acidificación de una disolución acuosa de un silicato de metal soluble tal como silicato de sodio. Como agente de tratamiento, se pueden usar compuestos mercapto tales como mercaptopropiltrimetoxisilano. El documento US 2009/0111923 divulga sílice precipitada que se hace reaccionar con un silano halo-funcional que es el producto de reacción de un halo-silano con un compuesto de polihidróxido. Las cargas tratadas se hacen reaccionar con un componente de caucho que puede ser caucho natural, pudiéndose ser el producto de caucho bandas de rodadura para neumáticos.

60 **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para la carga que comprende:

65 (a) tratar una suspensión que comprende una carga no tratada en la que la carga no tratada no se ha secado previamente, con una composición de tratamiento que comprende un organosilano halo-funcional de fórmula

general (I):



5 en la que, en la fórmula general (I), R_1 es independientemente un hidrocarburo organofuncional que comprende de 1 a 36 átomos de carbono, en el que el grupo funcional del hidrocarburo organofuncional es halógeno; X es alcoxi que comprende de 1 a 36 átomos de carbono; para producir una suspensión de carga tratada, y
 10 (b) secar dicha suspensión de carga tratada para producir una carga tratada en la que dicha carga tratada se escoge entre silicato de aluminio, gel de sílice, sílice coloidal, sílice precipitada y mezclas de las mismas.

La presente invención también proporciona un proceso para producir una carga tratada que comprende:

15 (a) combinar un silicato de metal alcalino y un ácido para formar una suspensión que comprende una carga no tratada en la que dicha carga no tratada no se ha secado previamente;
 (b) tratar dicha suspensión con una composición de tratamiento que comprende un organosilano halo-funcional de fórmula general (I) como se ha descrito anteriormente, y
 (c) secar dicha suspensión de carga tratada para producir una carga tratada.

20 La presente invención también va destinada a una carga tratada preparada mediante el proceso, así como también a composiciones de formación de compuestos de caucho que incluyen la carga tratada, y una banda de rodadura de un neumático que comprende la carga tratada de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

25 Tal como se ha mencionado anteriormente, la presente invención también proporciona un proceso para producir una carga tratada. El proceso comprende (a) tratar una suspensión que comprende una carga no tratada en la que dicha carga no tratada no se ha secado previamente, y secar la suspensión de carga tratada para producir una carga tratada. La suspensión de la carga no tratada de (a) se hace reaccionar con una composición de tratamiento que
 30 comprende un organosilano de fórmula general (I):



35 en la que, en la fórmula general (I), R_1 es independientemente un hidrocarburo organofuncional que comprende de 1 a 36 átomos de carbono, en el que el grupo funcional del hidrocarburo organofuncional es halógeno; X es alcoxi que comprende de 1 a 36 átomos de carbono.

40 En general, en el proceso de la presente invención, se combina un silicato de metal alcalino con una disolución acuosa ácida para formar una suspensión de carga no tratada; a continuación se trata la suspensión de carga no tratada con una composición de tratamiento que comprende un organosilano de fórmula general (I) como se ha descrito anteriormente, y opcionalmente un material de tratamiento, como se describe a continuación en la presente memoria, para producir una suspensión de carga tratada; y a continuación se puede secar la suspensión de carga tratada usando técnicas convencionales de secado conocidas en la técnica para producir una carga tratada de la presente invención.

45 Tal como se usa en el presente documento, en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, con referencia a carga (es decir, tratada y/o no tratada), la expresión "no secado previamente" significa que la carga, antes del proceso de tratamiento, no se ha secado hasta un contenido de humedad menor de un 20 por ciento en peso. Para los fines de la presente invención, la carga no tratada no incluye una carga que se haya secado previamente hasta una
 50 contenido de humedad menor de un 20 por ciento en peso y posteriormente se haya rehidratado.

Tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, el término "carga" significa un óxido inorgánico como se define a continuación que se puede usar en una composición polimérica para mejorar esencialmente al menos una propiedad de dicho polímero. Tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, el
 55 término "suspensión" significa una mezcla que incluye al menos una carga y agua.

Los óxidos inorgánicos apropiados son silicatos de aluminio, sílice tal como gel de sílice, sílice coloidal, sílice precipitada y mezclas de las mismas.

60 El óxido inorgánico puede ser sílice, por ejemplo, sílice precipitada, sílice coloidal y mezclas de las mismas. La sílice puede tener un tamaño medio de partícula final de menos de 0,1 μm , o más de 0,001 μm , o de 0,01 a 0,05 μm , o de 0,015 a 0,02 μm , medido por medio de microscopio electrónico. Además, la sílice puede tener un área superficial de 25 a 1000 metros cuadrados por gramo, o de 75 a 250 metros cuadrados por gramo, o de 100 a 200 metros cuadrados por gramo, tal y como se determina por medio del método de Brunauer, Emmett, y Teller (BET) de
 65 acuerdo con ASTM D 1993-91.

Tal como se ha mencionado anteriormente, la suspensión de carga no tratada se trata con una composición de tratamiento que comprende un organosilano halo-funcional de fórmula general (I) como se ha descrito con detalle con anterioridad. Por ejemplo, la composición de tratamiento puede comprender un organosilano halo-funcional seleccionado entre (4-clorometil-fenil) trimetoxisilano, (4-clorometil-fenil) trietoxisilano, [2-(4-clorometil-fenil)-etil] trimetoxisilano, [2-(4-clorometil-fenil)-etil] trietoxisilano, (3-cloro-propenil)-trimetoxisilano, (3-cloro-propenil)-trimetoxisilano, (3-cloro-propil)-trietoxisilano y/o (3-cloropropil)-trimetoxisilano.

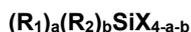
Se pueden usar mezclas de cualquiera de los organosilanos anteriormente mencionados en el proceso de la presente invención.

El organosilano de fórmula general (I) puede estar presente en la suspensión en una cantidad que varía de un 0,25 a un 30,0 por ciento en peso, tal como de un 1 a un 15 por ciento en peso, o de un 5 a un 10 por ciento en peso, basado en la masa total de SiO₂ que se ha precipitado.

Además de los organosilanos anteriormente mencionados, la composición de tratamiento puede comprender además un material de tratamiento (es decir, un material que no es de acoplamiento) escogido entre tensioactivos aniónicos, no iónicos y anfóteros y mezclas de los mismos, en los que el material de tratamiento está presente en una cantidad mayor de un 1 % hasta e incluyendo un 25 % en peso, basado en la masa total de SiO₂ que se ha precipitado. Por ejemplo, el material de tratamiento se puede escoger entre sales de ácidos grasos, sarcosinatos de alquilo, sales de sarcosinatos de alquilo y mezclas de los mismos. Los ejemplos específicos no limitados de dichos materiales de tratamiento pueden encontrarse en el documento US 7.569.107 en la columna 5, renglón 9, a la columna 7, renglón 21. En una realización particular de la presente invención, el material de tratamiento comprende uno o más tensioactivos aniónicos seleccionados entre el grupo que consiste en estearato de sodio, estearato de amonio, cocoato de amonio, laurato de sodio, cocil sarcosinato de sodio, lauroil sarcosinato de sodio, jabón de sodio de sebo, jabón de sodio de coco, miristoil sarcosinato de sodio y ácido de estearoil sarcosina.

Normalmente, el material de tratamiento está presente en una cantidad de más de un 1 % hasta e incluyendo un 25 % en peso, por ejemplo de un 2,0 % a un 20,0 %, o de un 4 % a un 15 %, o de un 5 % a un 12 % en peso, basado en la masa total de SiO₂ que se ha precipitado.

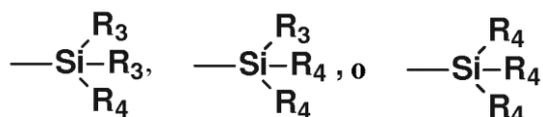
La composición de tratamiento útil en el proceso de la presente invención puede también comprender además un organosilano que contiene azufre diferente del organosilano anteriormente mencionado usado en el tratamiento de la suspensión de la etapa (a). Ejemplos no limitantes de dichos materiales pueden incluir, pero sin limitarse a, organosilanos de fórmula general:



en la que R₁ es independientemente un hidrocarburo organofuncional que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, en el que el grupo organofuncional es sulfuro, polisulfuro o mercapto; cada R² es independientemente un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono o hidrógeno, cada X puede ser independientemente halógeno o un radical alcoxi que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, a puede ser 0, 1, 2 o 3, b puede ser 0, 1 o 2, y a+b puede ser 1, 2 o 3, con la condición de que cuando b es 1 a+b es 2 o 3. Los grupos R₁ y R₂ pueden estar seleccionados de forma que puedan reaccionar con la composición polimérica en la cual se puede usar la carga tratada. Adicionalmente, el organosilano que contiene azufre puede comprender bis(alcoxisililalquil)polisulfuros representados por medio de la siguiente fórmula estructural:



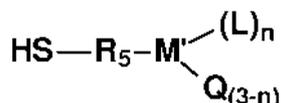
en la que "alq" es un radical de hidrocarburo divalente que tiene de 1 a 18 átomos de carbono; n' es un número entero de 2 a 12; y Z' es:



en la que R₃ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o fenilo, y R₄ es un grupo alcoxi que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo cicloalcoxi con de 5 a 8 átomos de carbono, o un grupo alquimercapto de cadena lineal o ramificada con de 1 a 8 átomos de carbono. Los grupos R₃ y R₄ pueden ser iguales o diferentes. Además, el grupo alq divalente puede ser un grupo hidrocarburo alifático saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada o un grupo de hidrocarburo cíclico. Los ejemplos no limitantes de bis(alcoxisililalquil)-polisulfuros pueden incluir bis(2-trialcoxisililetil)-polisulfuros en los que el grupo trialcoxi puede ser trimetoxi, trietoxi, tri(metiletoxi), tripropoxi, tributoxi, etc. hasta trioctiloxi y el polisulfuro puede ser cualquier de di-, tri-, tetra-, penta- o hexasulfuro o mezclas de los mismos. Los ejemplos no limitantes adicionales pueden incluir el correspondiente bis(3-trialcoxisililpropil)-, bis(3-

trialcoxisililobutil), - bis(4-trialcoxisililobutil)-, etc, hasta bis(6-trialcoxisilil-hexil)-polisulfuros. Los ejemplos no limitantes adicionales de bis(alcoxisililalquil)-polisulfuros se describen en la patente de Estados Unidos N°. 3.873.489, columna 6, líneas 5-55, y en la patente de Estados Unidos N°. 5.580.919, columna 11, líneas 11-41. Los ejemplos no limitantes adicionales de dichos compuestos pueden incluir: 3,3'-bis(trimetoxisililpropil)disulfuro, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil)tetrasulfuro, 2,2'-bis(trietoxisililetil)tetrasulfuro, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil)trisulfuro, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)trisulfuro, 3,3'-bis(tributoxisililpropil)disulfuro, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil)hexasulfuro, y 3,3'-bis(trioctoxisililpropil)tetrasulfuro y mezclas de los mismos.

El organosilano que contiene azufre también puede comprender un compuesto mercaptoorganometálico representado por medio de la fórmula estructural siguiente:



en la que M' es silicio, L es halógeno o -OR₆, Q es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, o alquilo C₁-C₁₂ halo-sustituido, en la que R₅ es alquileo C₁-C₁₂, R₆ es alquilo C₁-C₁₂ o alcoialquilo que contiene de 2 a 12 átomos de carbono, siendo dicho halógeno o grupos halo cloro, bromo, yodo y fluoro, y n es 1, 2 o 3. En una realización no limitante, se pueden usar los reaccionantes mercaptoorganometálicos que tienen dos grupos mercapto.

Los ejemplos no limitantes de compuesto(s) mercaptoorganometálico(s) pueden incluir, pero sin limitarse a, mercaptometiltrimetoxisilano, mercaptoetiltrimetoxisilano, mercaptopropiltrimetoxisilano, mercaptometiltrietoxisilano, mercaptoetiltripropoxisilano, mercaptopropilrietoxisilano, (mercaptometil)dimetiletioxisilano, (mercaptometil)metildietoxisilano, 3-mercaptopropil-metildimetoxisilano y mezclas de los mismos.

En una realización particular de la presente invención, el organosilano que contiene azufre puede ser un compuesto mercaptoorganometálico tal como un mercaptosilano diferente del organosilano usado en la composición de tratamiento de la etapa (a), por ejemplo, mercaptopropiltrimetoxisilano y/o mercaptometiltrietoxisilano.

Además, se contempla que el organosilano que contiene azufre diferente del organosilano anteriormente mencionado usado en la etapa (a) del proceso de la presente invención pueda ser un compuesto mercaptoorganometálico en el que el grupo mercapto se encuentra bloqueado, es decir, el átomo de hidrógeno de mercapto está sustituido por otro grupo. Los compuestos mercaptoorganometálicos bloqueados pueden tener un heteroátomo insaturado o un carbono unido directamente a azufre por medio de un enlace sencillo. Los ejemplos no limitantes de los grupos de bloque específicos pueden incluir éster de tiocarboxilato, éster de ditiocarbamato, éster de tiosulfonato, éster de tiosulfato, éster de tiofosfato, éster de tiofosfonato, éster de tiofosfinato, etc. En una realización no limitante en la que el compuesto mercaptoorganometálico bloqueado se usa como material de acoplamiento, se puede añadir un agente de desbloqueo a la mezcla de compuestos poliméricos para desbloquear el compuesto mercaptoorganometálico bloqueado. En una realización no limitante en la que están presentes agua y/o alcohol en la mezcla, se pueden usar un catalizador, por ejemplo, aminas terciarias, ácidos de Lewis o tioles, para iniciar y favorecer la pérdida del grupo de bloqueo por medio de hidrólisis o alcoholisis con el fin de liberar los compuestos mercaptoorganometálicos correspondientes. Los ejemplos no limitantes de mercaptosilanos bloqueados pueden incluir, pero sin limitación, tioacetato de 2-trietoxisilil-1-etilo, tiooctoato de 3-trimetoxi-silil-1-propilo, bis-(3-trietoxisilil-1-propil)-metilditiofosfonato, 3-trietoxisilil-1-propildimetiltiofosfinato, 3-trietoxisilil-1-propilmetiltiosulfato, 3-trietoxisilil-1-propiltoluentiosulfonato y mezclas de los mismos.

La cantidad de estos organosilano que contienen azufre opcionales puede variar ampliamente y puede depender del material particular seleccionado. Por ejemplo, la cantidad de estos organosilanos que contienen azufre opcionales puede ser mayor de un 0,1 %, basado en el peso de la carga no tratada, tal como de un 0,5 % a un 25 % basado en el peso de la carga no tratada, o de un 1 % a un 20 % o de un 2 % a un 15 %.

En una realización adicional de la presente invención, la composición de tratamiento también puede comprender un organosilano halo-funcional, que comprende un compuesto monomérico, dimérico, oligomérico y/o polimérico que posee funcionalidad de halógeno y funcionalidad de alcanodioxisililo procedente de (i) compuestos que contienen polihidróxido en los que el grupo alcanodioxido está covalentemente unido a un átomo de Si sencillo a través de enlaces Si-O para formar un anillo, y/o (ii) los grupos alcanodióxido están covalentemente unidos a al menos dos átomos de Si a través de enlaces Si-O para formar un dímero, oligómero o polímero en el que las unidades de sililo adyacentes están unidas unas a otras a través de estructuras de alcanoalcóxido con puente. Dichos organosilanos halo-funcionales se describen con detalle en la Solicitud de Patente Publicada de Estados Unidos N°. 2011/0003922A1, publicada el 6 de enero de 2011. párrafos [0020]-[0057].

Además, la composición de tratamiento útil en el proceso de la presente invención puede también incluir "organosilanos que no son de acoplamiento". Tal como se usa en el presente documento, la expresión "organosilano

que no es de acoplamiento" significa que sirve para compatibilizar la carga tratada de la presente invención con la composición polimérica en la que se usa finalmente la carga tratada. Es decir, el organosilano que no es de acoplamiento puede afectar a la energía superficial libre de las partículas de carga tratada para hacer que las partículas de carga tratada tengan una energía superficial similar a la de la composición polimérica. Esto facilita la incorporación de la carga tratada en la composición polimérica, y puede servir para mejorar (es decir, disminuir) la viscosidad de mezcla de la composición. Debería apreciarse que no cabe esperar que los silanos que no son de acoplamiento se acoplen con la matriz de caucho, más allá de interacciones de Van der Waals. Algunos ejemplos no limitantes de dichos silanos que no son de acoplamiento incluyen octadeciltrimetoxisilano, octadeciltriclorosilano, octadeciltrimetoxisilano, propiltrimetoxisilano, propiltrimetoxisilano, propiltriclorosilano, n-octiltrimetoxisilano, n-octiltrimetoxisilano, n-octiltriclorosilano, n-hexiltrimetoxisilano, n-hexiltrimetoxisilano y/o n-hexiltriclorosilano.

Debería comprenderse que para los fines de la presente invención, cualquiera de los organosilanos anteriormente mencionados, incluyendo el organosilano que tiene la estructura (I) que se ha descrito anteriormente, incluye los hidrolizados parciales del mismo.

La carga tratada de la presente invención se puede preparar usando cualquiera de diversos métodos conocidos por los expertos comunes en la técnica. Por ejemplo, en el caso en el que la carga tratada sea sílice tratada, la carga tratada se prepara por medio de combinación de una disolución acuosa de silicato de metal soluble con una disolución ácida para formar una suspensión de sílice; la suspensión de sílice se puede someter opcionalmente a curado; se puede añadir un ácido o una base a la suspensión de sílice opcionalmente sometida a curado para ajustar el pH de la suspensión; se puede filtrar la suspensión de sílice, opcionalmente se puede lavar, y posteriormente se puede secar usando técnicas convencionales conocidas por el artesano experto. Se puede añadir una composición de tratamiento en cualquier etapa del proceso anteriormente descrito antes del secado.

La descripción detallada adicional del proceso de formación de la sílice tratada puede encontrarse a continuación en los Ejemplos.

Los silicatos de metal adecuados pueden incluir una amplia diversidad de materiales conocidas en la técnica. Los ejemplos no limitantes pueden incluir, pero sin limitación, alúmina, litio, sodio, silicato de potasio, y mezclas de los mismos. Además, el silicato metálico puede venir representado por medio de la siguiente fórmula estructural: $M_2O(SiO_2)_x$ en la que M puede ser alúmina, litio, sodio o, potasio y x puede ser un número entero de 0,1 a 4.

Los ácidos apropiados pueden estar seleccionados entre una amplia diversidad de ácidos conocidos en la técnica. Los ejemplos no limitantes pueden incluir, pero sin limitación, ácidos minerales, ácidos orgánicos, dióxido de carbono y mezclas de los mismos. Se prefiere ácido sulfúrico.

Como se ha mencionado anteriormente, las cargas tratadas que se preparan mediante el proceso de la presente invención son especialmente apropiadas para la inclusión en las composiciones poliméricas orgánicas, por ejemplo, cualquier composición polimérica orgánica en la cual se pueda incluir ventajosamente la carga tratada. Los materiales de carga tratada preparados mediante el proceso de la presente invención son especialmente útiles en las composiciones de formación de compuestos de caucho, y en particular, las composiciones de caucho usadas en la fabricación de neumáticos y componentes para neumáticos tales como bandas de rodadura para neumáticos.

Dichos polímeros se describen en *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, cuarta edición, 1996, Volumen 19, págs. 881-904. La carga tratada de la presente invención se puede mezclar con el polímero o los componentes polimerizables del mismo,

aunque la forma física del polímero o los componentes polimerizables se encuentren en forma líquida o apta para la formación de compuestos tal como una disolución, suspensión, látex, dispersión y similares. Las composiciones poliméricas que contienen la carga tratada de la presente invención se pueden moler, mezclar, moldear y curar, por medio de cualquiera manera conocida en la técnica, para formar un artículo polimérico. Los polímeros apropiados pueden incluir, pero sin limitación, resinas termoplásticas y termoestables, compuestos de caucho y otros polímeros que tienen propiedades elastoméricas.

Los polímeros anteriormente mencionados pueden incluir, por ejemplo, resinas alquídicas, resinas alquídicas modificadas con aceite, poliésteres insaturados, aceites naturales (por ejemplo, linaza, tung, soja), epóxidos, nailon, poliéster termoplástico (por ejemplo, polietilentereftalato, polibutilentereftalato), policarbonatos, es decir, termoplástico y termoestable, polietilenos, polibutilenos, poliestirenos, polipropilenos, co- y terpolímeros de etileno y propileno, acrílicos (homopolímero y copolímeros de ácido acrílico, acrilatos, metacrilatos, acrilamidas, sus sales, hidroháluros, etc.), resinas fenólicas, polioximetileno (homopolímeros y copolímeros), poliuretanos, polisulfonas, cauchos de polisulfuro, nitrocelulosas, butiratos de vinilo, vinilos (polímeros que contienen cloruro de vinilo y/o acetato de vinilo), etilcelulosa, acetatos de celulosa y butiratos, rayos viscoso, goma laca, ceras, copolímeros de etileno (por ejemplo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etilenacrilato), cauchos orgánicos (cauchos tantos sintéticos como naturales) y similares.

La cantidad de carga tratada que se puede usar en la composición polimérica puede variar ampliamente

dependiendo de la composición polimérica y las propiedades deseadas del artículo a formar a partir de la composición polimérica. Por ejemplo, la cantidad de carga tratada presente en la composición polimérica puede variar de un 5 hasta un 70 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica.

5 En una realización no limitante, la composición polimérica puede comprender un caucho orgánico. Los ejemplos no limitantes de dichos cauchos pueden incluir, pero sin limitarse a, caucho natural; los formados a partir de la homopolimerización de butadieno y sus homólogos y derivados tales como: cis-1,4-poliisopreno; 3,4-poliisopreno; cis-1,4-polibutadieno; trans-1,4-polibutadieno; 1,2-polibutadieno; y los formados a partir de la copolimerización de butadieno y sus homólogos y derivados con uno o más monómeros copolimerizables que contienen insaturación etilénica tales como estireno y sus derivados, vinil-piridina y sus derivados, acrilonitrilo, isobutileno y acrilatos con sustitución de alquilo tales como metacrilato de metilo. Ejemplos no limitantes adicionales pueden incluir un caucho de copolímero de estireno-butadieno formado por varios porcentajes de estireno y butadieno y emplear los diversos isómeros de butadieno según se desee (en lo sucesivo "SBR"); terpolímeros de estireno, polímeros de isopreno y butadieno, y sus diversos isómeros; copolímero basado en acrilonitrilo y composiciones de caucho de terpolímero; y composiciones de caucho basado en isobutileno; o una mezcla de los mismos, tal como se describe en, por ejemplo, la patente de los Estados Unidos 4.530.959; 4.616.065; 4.748.199; 4.866.131; 4.894.420; 4.925.894; 5.082.901; y 5.162.409.

20 Los ejemplos no limitantes de polímeros orgánicos apropiados pueden incluir copolímeros de etileno con otras alfa olefinas superiores tales como propileno, buteno-1 y penteno-1 y un monómero de dieno. Los polímeros orgánicos pueden ser de bloques, aleatorios o secuenciales y se pueden preparar por medio de métodos conocidos en la técnica, tales como, pero sin limitarse a, procesos de polimerización en emulsión (por ejemplo, e-SBR) o disolución (por ejemplo, s-SBR). Ejemplos no limitantes adicionales de polímeros para su uso en la presente invención pueden incluir los que están parcial y completamente funcionalizados incluyendo polímeros acoplados o ramificados en forma de estrella. Los ejemplos no limitantes adicionales de cauchos orgánicos funcionalizados pueden incluir policloropreno, caucho de clorobutilo y bromobutilo así como también caucho de isobutileno-co-parametilistireno. En una realización no limitante, el caucho orgánico puede ser polibutadieno, s-SBR y mezclas de los mismos.

30 La composición polimérica puede ser un caucho apto para curado. La expresión "caucho apto para curado" se pretende que incluya tanto caucho natural como sus diversas formas crudas y regeneradas, así como diversos cauchos sintéticos. En realizaciones no limitantes alternativas, el caucho apto para curado puede incluir combinaciones de SBR y caucho de butadieno (BR), SBR, BR y caucho natural y cualesquiera otras combinaciones de materiales previamente divulgados como cauchos orgánicos. En la descripción de la presente invención, los términos "caucho", "elastómero" y la expresión "caucho elastomérico" pueden usarse de manera intercambiable, a menos que se indique lo contrario. La expresión "composición de caucho", "caucho sometido a preparación de compuestos" y "compuesto de caucho" pueden usarse indistintamente para hacer referencia a caucho que se ha combinado o mezclado con diversos ingredientes y materiales, y tales expresiones se conocen bien por parte de aquellos que son expertos en la técnica de mezclado de caucho o de preparación de compuestos de caucho.

40 Las composiciones de caucho que comprenden la carga tratada producida mediante el proceso de la presente invención y se pueden usar en la fabricación de una miríada de artículos de caucho, por ejemplo, un neumático al menos un componente del cual, por ejemplo, la banda de rodadura, comprende la composición de caucho curada, así como otros artículos de caucho tales como suelas para calzado, tubos flexibles, sellantes, camisas para cables, juntas, correas y similares. Las composiciones de caucho que comprende la carga tratada producida mediante el proceso de la presente invención son particularmente ventajosas para su uso en la fabricación de bandas de rodadura de neumáticos que exhiben baja resistencia a la rodadura y elevada resistencia al desgaste, especialmente cuando las bandas de rodadura están basadas en caucho natural. Además, se ha observado que se pueden lograr bajas temperaturas de curado para dichas composiciones de caucho natural que contienen la carga tratada producida mediante el proceso de la presente invención.

50 La presente invención se describe más particularmente en los siguientes ejemplos, que pretenden ser solamente ilustrativos, ya que numerosas modificaciones y variaciones en los mismos serán evidentes para los expertos en la técnica. Salvo que se especifique otra cosa, todas las partes y todos los porcentajes son en peso.

55 Ejemplos

Ejemplos

60 La Parte 1 describe el ensayo analítico llevado a cabo para determinar las propiedades físicas de las muestras de sílice. La Parte 2 describe la preparación del Ejemplo 1 y Ejemplos Comparativos 1 y 2 y sus propiedades características presentadas en la Tabla 1. La Parte 3 describe la preparación de muestras de caucho y el Ejemplo Comparativo 3 tal y como se presenta en las Tablas 2 y 3. La Parte 4 describe el ensayo y las propiedades físicas de muestras de caucho natural tal y como se presenta en las Tablas 4 y 5.

65

Parte 1 - Ensayo Analítico

El siguiente método de área superficial usa una disolución de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) para analizar el área superficial específica externa de la carga tratada de acuerdo con la presente invención. El análisis se llevó a cabo usando un dispositivo de valoración automático Metrohm 751 Titirno, equipado con una bureta de 50 mililitros Metrohm Interchangeable "Snap-In" y un Colorímetro de Sonda Brinkmann Modelo PC 910 equipado con un filtro de 550 nm. Además, se usó un Mettler Toledo HB43 para determinar la pérdida de humedad de la carga y una Centrifuga Fisher Scientific TM Modelo 225 para la separación de la carga y la disolución CTAB residual. Se determinó el CTAB en exceso por medio de auto valoración con una disolución de tensioactivo Aerosol[®] OT, presentada como sulfosuccinato de sodio hasta lograr una turbidez máxima que se detectó con el colorímetro de sonda. Se tomó el punto de turbidez máxima como el correspondiente a una lectura de milivoltios de 150. Conociendo la cantidad de CTAB adsorbida para un peso determinado de carga y el espacio ocupado por la molécula CTAB, se puede calcular el área superficial específica externa de la carga tratada que se presentó como metros cuadrados por gramo basado en el peso en seco de la Tabla 2.

Las disoluciones necesarias para el ensayo y la preparación incluyeron un tampón de pH 9,6, disolución de DMSO, tensioactivo Aerosol OT e hidróxido de sodio 1N. La disolución tampón de pH 9,6 se preparó disolviendo 3,101 g de ácido ortobórico (99 %; Fisher Scientific, Inc., calidad técnica, cristalino) en un matraz volumétrico de un litro, que contenía 500 mililitros de agua desionizada y 3,708 g de sólidos de cloruro de potasio (Fisher Scientific, Inc., calidad técnica, cristalino). Usando una bureta, se añadieron 36,85 mililitros de la solución de 1N hidróxido sódico. Se mezcló la disolución y se diluyó hasta un volumen. Se preparó la disolución CTAB usando 11,0 g de CTAB en forma de polvo, Fisher Scientific Inc., calidad técnica) en una placa de pesaje. Se transfirió el polvo CTAB a un vaso de precipitados de 2 litros, lavando la placa de pesaje con agua desionizada. Se añadieron aproximadamente 700 mililitros de una disolución tampón de pH 9,6 y 1000 mililitros de agua destilada o desionizada en un vaso de precipitados de 2 litros y se agitó con una barra de agitación magnética. Se colocó un vidrio de cristal grande en el vaso de precipitados y se agitó a temperatura ambiente hasta que CTAB se disolvió por completo. Se transfirió la disolución a un matraz volumétrico de 2 litros lavando el vaso de precipitados y la barra de agitación con agua desionizada. Se permitió que las burbujas se disiparan, y se diluyó hasta un volumen con agua desionizada. Se añadió una barra de agitación y se mezcló con un agitador magnético durante aproximadamente 10 horas. Se preparó la disolución (tensioactivo Aerosol OT[®] Fisher Scientific Inc., 100 % sólidos) usando 3,46 g sobre una placa de pesaje. Se lavó el Aerosol[®] OT en un vaso de precipitados de 2 litros que contenía 1500 mililitros de agua desionizada y una barra de agitación grande. Se disolvió la disolución de Aerosol[®] OT y se aclaró en un matraz volumétrico de 2 litros. Se diluyó la disolución hasta la marca de volumen de 2 litros del matraz volumétrico. Se permitió el curado de la disolución de Aerosol[®] OT durante un mínimo de 12 días y se usó antes de la fecha de caducidad de 2 meses a partir de la fecha de preparación.

Antes de la preparación de la muestra de área superficial, se verificó el pH de la disolución de CTAB y se ajustó a un valor de $9,6 \pm 0,1$ usando una disolución de hidróxido de sodio 1N. Para los cálculos de ensayo se preparó y analizó una muestra de blanco. Se tomaron con pipeta 5 mililitros de disolución de CTAB y se añadieron 55 mililitros de agua desionizada en un vaso de precipitados de 150 mililitros y se analizó en un dispositivo automático de valoración Metrohm 751 TITRINO[®]. Se programó el dispositivo automático de valoración para la determinación del blanco y las muestras con los siguientes parámetros: Medición de la densidad puntual = 2, Desplazamiento de señal = 20, Tiempo de equilibrio = 20 segundos, Volumen de comienzo = 0 ml, Volumen de parada = 35 ml, y Punto final fijo = 150 mV. Se colocaron la punta de la bureta y la sonda de colorímetro justo por debajo de la superficie de la disolución, ubicadas de tal forma que la punta y la longitud de sonda de foto estuvieran completamente sumergidas. Tanto la punta como la sonda de foto estuvieron esencialmente equidistantes desde la parte inferior del vaso de precipitados y sin tocarse una con la otra. Con una agitación mínima (ajuste de 1 en un agitador Metrohm 728), se ajustó el colorímetro a un 100 % de T antes de iniciar la determinación de cada blanco y muestra y la valoración con la disolución de Aerosol[®] OT. Se registró el punto final como el volumen (ml) de agente de valoración a 150 mV.

Para la preparación de la muestra de ensayo, se pesaron aproximadamente 0,30 gramos de carga en forma de polvo en un recipiente de 50 mililitros con una barra de agitación. Se tomó con una pipeta la disolución CTAB con pH ajustado (30 mililitros) en un recipiente de muestra con 0,30 gramos de carga en forma de polvo. A continuación se mezclaron la carga y la disolución de CTAB en un agitador durante 35 minutos. Cuando la mezcla fue completa, se centrifugó la carga y la disolución de CTAB durante 20 minutos para separar la carga y la disolución de CTAB en exceso. Cuando el centrifugado fue completo, se tomó con una pipeta la disolución de CTAB en un recipiente limpio menos los sólidos separados, denominado "centrifugado". Para el análisis de la muestra, se colocaron 50 mililitros de agua desionizada en un vaso de precipitados de 150 mililitros con una barra de agitación. Se tomaron 10 mililitros del centrifugado de muestra con una pipeta para el análisis en el interior del mismo vaso de precipitados. Se analizó la muestra usando la misma técnica y procedimiento descritos en la presente memoria.

Para la determinación del contenido de humedad, se pesaron aproximadamente 0,2 gramos de sílice en un Mettler Toledo HB43 al tiempo que se determinó el valor de CTAB. Se programó el analizador de humedad a 105 °C con el criterio de secado de apagado-5. Se registró la pérdida de humedad en el valor más próximo a +0,1 %.

Se calculó el área superficial externa usando la siguiente ecuación,

$$\text{Área Superficial CTAB (base seca) [m}^2\text{/g]} = \frac{(2V_o - V) \times (4774)}{(V_o W) \times (100 - Vol)}$$

5 en la que,

Vo = Volumen en ml de Aerosol[®] usado en el valoración del blanco.

V = Volumen en ml de Aerosol OT[®] usado en la valoración de la muestra.

W = peso de la muestra en gramos.

10 Vol = % de pérdida de humedad (Vol representa "volátiles").

Los valores de área superficial BET presentados en los ejemplos de la presente solicitud se determinaron de acuerdo con el método de Brunner-Emmet-Teller (BET) de acuerdo con ASTM D 1993-91. La determinación del carbono en porcentaje en peso para las sílices tratadas se llevó a cabo en un analizador elemental 2000 Flash. El sistema se ajustó para controlar únicamente carbono. Los parámetros típicos incluyeron: se ajustó el horno de combustión en 1060 °C, se ajustó la temperatura del horno de combustión en 60 °C, se ajustó la tasa de flujo del gas portador en 140 ml/min y el tiempo de inyección de oxígeno en 15 segundos. Para un ensayo concreto, se llevaron a cabo ensayos de los patrones de calibración, las muestras, los controles y los patrones de comprobación. El tamaño de muestra fue de 1-3 mg y se sellaron en cápsulas de estaño antes del análisis. Si la muestra de control o la muestra de control con patrón conocido no estuvieron dentro de ± 0,5 % con respecto al valor aceptado conocido o las muestras analizadas por duplicado no se ajustaban (± 0,6 % relativo), se analizó de nuevo la muestra completa.

Se determinó el porcentaje en peso de metanol en sílice usando un cromatograma de gas Hewlett Packard 7890 con una dispositivo automático de toma de muestra. Se usó una columna Rxi-624Sil MS, 30 m x 0,32 mm con espesor de película de 1,8 µm para el análisis. Se ajustó el puerto de inyección en 200 °C y se usó un volumen de inyección de 2,0 µl. El detector fue un detector de ionización de llama. Se preparó un patrón de calibración diluyendo con metanol en acetonitrilo. Para preparar las muestras de sílice para el análisis, se dispersó 1 gramo de sílice en 10 a 20 ml de acetonitrilo dependiendo del contenido de metanol. Se usó un disolvente con menos diluyente cuando se cabía esperar que la cantidad de metanol no fuera grande. La mezcla se agitó a 19000 RPM durante 30 minutos. Se analizó la parte de líquido por medio de inyección en el cromatograma.

Valoración de Na₂:

1. Tomar con pipeta 20 ml de muestra objeto de ensayo.
- 35 2. Trasvasar el contenido de la pipeta a un vaso de precipitados equipado con una barra de agitación magnética.
3. Diluir la muestra en el vaso de precipitados con aproximadamente 100 ml de agua desionizada.
4. Colocar el vaso de precipitados en una placa de agitación magnética y agitar la muestra de forma moderada.
- 40 5. Añadir aproximadamente 10 gotas de indicador de naranja de metilo-xilen cianol. El color de la disolución en el vaso de precipitados debería ser verde.
6. Someter a valoración con HCl 0,645 N a partir de una bureta de 50 ml. El final de la valoración queda indicado cuando el color de la disolución se vuelve púrpura.
7. Leer los mililitros de HCl 0,645 N añadido. Este valor son los gramos por litro de Na₂O en la muestra.

Valoración de Valor de Ácido:

1. Tomar 50 ml con pipeta de los contenidos del reactor.
2. Trasvasar el contenido de la pipeta a un vaso de precipitados equipado con una barra de agitación magnética.
- 50 3. Diluir la muestra en el vaso de precipitados con aproximadamente 100 ml de agua desionizada.
4. Colocar la muestra en una placa de agitación con barra magnética y agitar de forma moderada.
5. Añadir aproximadamente 6 gotas de un indicador de fenolftaleína. El color de la disolución en el vaso de precipitados debería ser rosa.
- 55 6. Someter a valoración con HCl 0,645 N a partir de una bureta de 50 ml. El final de la valoración queda indicado cuando el color de la disolución se vuelve transparente.
7. Leer los mililitros de HCl 0,645 N añadido.

$$\text{Valor de ácido} = \frac{(\text{ml de HCl } 0,645 \text{ N}) * (64,5)}{50}$$

8.

50

60 Parte 2 - Preparación del Ejemplo 1 y Ejemplos Comparativos 1 y 2

Equipo de Precipitación Usado

El reactor fue un tanque de acero inoxidable de 150 litros de fondo redondo. El tanque tuvo dos deflectores de 5 cm colocados verticalmente en los lados opuestos del interior del tanque para la mezcla añadida. El calentamiento fue por medio de bobinas de vapor ubicadas 46,4 cm por debajo de la parte superior del tanque. El tanque tuvo dos agitadores. La agitación principal se logró por medio de una cuchilla de tipo EKATO® MIG y se usó un segundo agitador de alta velocidad para la adición de ácido con una cuchilla de tipo Cowles a 1750 RPM. El agitador secundario de alta velocidad se operó únicamente cuando se añadió ácido al tanque.

10 Materias Primas Usadas:

Silicato de sodio - 80 g/l de Na₂O con una relación de SiO₂/Na₂O de 3,2
 Ácido sulfúrico - 96 %, 36 N

15 **Ejemplo 1**

Se añadió agua (74,1 litros) al tanque de reactor de 150 l y se calentó a 87 °C por medio de calentamiento indirecto con bobina de vapor. Se añadió silicato de sodio (2,5 l) a una tasa de 553 ml/min para lograr una concentración de Na₂O de 2,6 g/l y un valor de ácido de 7,8. Se confirmaron la concentración de Na₂O y el valor de ácido por medio de valoración de la mezcla de silicato/agua usando el método de valoración de Na₂O y el método de valor de ácido descritos con anterioridad. Se ajustó la temperatura según fue necesario a 87 °C por medio de calentamiento indirecto con bobina de vapor y se inició la etapa de precipitación. Se agitó el reactor de 150 litros por medio del agitador de tanque principal.

25 Se dejó el agitador principal y se dio comienzo a la etapa de precipitación con adición simultánea. Se añadieron 50,0 litros de silicato de sodio y 3,7 litros de ácido sulfúrico de forma simultánea durante un período de 90 minutos. Se añadió silicato de sodio por medio de un tubo abierto cerca de la parte inferior del tanque a una tasa de 553 ml/min y se añadió ácido sulfúrico directamente por encima de las cuchillas de mezclador secundario de alta velocidad. La tasa de adición de ácido tuvo un valor medio de 41,0 ml/min durante el transcurso de la etapa de adición simultánea de 90 minutos.

35 Al final de la etapa de diálisis, se inició una etapa de curado de 100 minutos. El pH de la solución se ajustó a 8,5 con ácido sulfúrico. Se apagó el agitador secundario de alta velocidad. Se añadieron 1,4 litros de p-(clorometil)fenil trimetoxisilano, 75 % (Gelest) subsuperficial por medio de un tubo abierto ubicado aproximadamente en la mitad del tanque a una tasa de 460 ml/min. Después de completar la adición de silano, se aumentó la agitación hasta 162 RPM del agitador principal. Se espolvorearon 735,4 g de estearato de sodio en el reactor de forma lenta durante el transcurso de 15-20 minutos. La mezcla de reacción completó en curado bajo agitación durante el resto de los 100 minutos. La temperatura de mantuvo a 87 °C.

40 Una vez completada la etapa de curado, se añadió ácido sulfúrico para alcanzar un pH final de lote de 4,5. Se bombeó la mezcla en el interior de una prensa filtrante y se lavó hasta que la conductividad del agua de aclarado tuvo un valor medido menor de 1000 microsiemens. Se re-suspendió la torta filtrante resultante con agua para formar una suspensión apta para bombeo y se secó por pulverización usando un dispositivo de secado por pulverización Niro (Modelo de Utilidad 5 con atomizador rotatorio tipo FU-11, Niro Inc.). Se sometió a granulación el polvo secado por pulverización usando un Alexanderwerk WP120X40 Roller Compactor con las siguientes condiciones: velocidad de husillo = 55 rpm, velocidad de rodillos 4,5 rpm, velocidad de dispositivo de trituración = 55 rpm, presión hidráulica = 25 bar y tamaño de tamiz = 2,83 mm (malla metálica 7).

50 **Ejemplo Comparativo 1**

Se añadió sílice precipitada que tenía un área superficial BET de aproximadamente 175 m²/g y un área superficial CTAB de aproximadamente 153 m²/g, a un mezclador en V de Patterson Kelley de 7,6 l (8 cuarto) equipado con una barra de intensificación. Se arrancó el mezclador y se inició la barra de intensificación en el momento de añadir 193 gramos de p-(clorometil)fenil trimetoxisilano, 75 % (Gelest) directamente al dispositivo de intensificación a través de un tubo de adición y se alimentó por gravedad a partir de un embudo de plástico. Se permitió que la barra de intensificación continuara durante aproximadamente dos minutos una vez que se hubo añadido todo el silano. Se permitió que el dispositivo de mezcla en V continuara la homogeneización durante aproximadamente 45 minutos una vez que se hubo añadido todo el silano. Se vertió el material en una bolsa de plástico y se usó en cinco días. No se usó estearato de sodio para este ejemplo debido a la insolubilidad del material y al rápido endurecimiento que se observó dentro de la barra de intensificación.

65 Se sometió a granulación el polvo tratado usando un Alexanderwerk WP120X40 Roller Compactor con las siguientes condiciones: velocidad de husillo = 55 rpm, velocidad de rodillos 4,5 rpm, velocidad de dispositivo de trituración = 55 rpm, presión hidráulica = 25 bar y tamaño de tamiz = 2,83 mm (malla metálica 7).

Ejemplo Comparativo 2

Se añadió agua (74,9 litros) al tanque de reactor de 150 l y se calentó a 70 °C por medio de calentamiento indirecto con bobina de vapor. Se añadió silicato de sodio (2,5 l) a una tasa de 559 ml/min para lograr una concentración de Na₂O de 2,6 g/l y un valor de ácido de 7,8. Se confirmaron la concentración de Na₂O y el valor de ácido por medio de valoración de la mezcla de silicato/agua usando el método de valoración de Na₂O y el método de valor de ácido descritos con anterioridad. Se ajustó la temperatura según fue necesario a 70 °C por medio de calentamiento indirecto con bobina de vapor y se inició la etapa de precipitación. Se agitó el reactor de 150 litros por medio del agitador de tanque principal.

Se dejó el agitador principal y se dio comienzo a la etapa de precipitación con adición simultánea. Se añadieron silicato de sodio (50,3 litros) y 3,2 litros de ácido sulfúrico de forma simultánea durante un período de 90 minutos. Se añadió silicato de sodio por medio de un tubo abierto cerca de la parte inferior del tanque a una tasa de 559 ml/min y se añadió ácido sulfúrico directamente por encima de las cuchillas de mezclador secundario de alta velocidad. La tasa de adición de ácido tuvo un valor medio de 36,0 ml/min durante el transcurso de la etapa de adición simultánea de 90 minutos.

Al final De la etapa de diálisis, se inició una etapa de curado de 100 minutos. El pH de la solución se ajustó a 8,5 con ácido sulfúrico. Se apagó el agitador secundario de alta velocidad. Se añadieron 0,79 litros de gamma-mercaptopropiltriethoxisilano, subsuperficiales por medio de un tubo abierto ubicado aproximadamente en la mitad del tanque a una tasa de 39 ml/min. Después de completar la adición de silano, se aumentó la agitación hasta 162 RPM del agitador principal. Se espolvoreó estearato de sodio (1244 g) en el reactor de forma lenta durante el transcurso de 15-20 minutos. La mezcla de reacción completó en curado bajo agitación durante el resto de los 100 minutos. Se mantuvo la temperatura en 70 °C. Una vez completada la etapa de curado, se añadió ácido sulfúrico para alcanzar un pH final de lote de 4,8.

Se bombeó la mezcla en el interior de una prensa filtrante y se lavó hasta que la conductividad del agua de aclarado tuvo un valor medido menor de 1000 microsiemens. Se re-suspendió la torta filtrante resultante con agua para formar una suspensión apta para bombeo y se secó por pulverización usando un dispositivo de secado por pulverización Niro (Modelo de Utilidad 5 con atomizador rotatorio tipo FU-11, Niro Inc.). Se sometió a granulación el polvo secado por pulverización usando un Alexanderwerk WP120X40 Roller Compactor con las siguientes condiciones: velocidad de husillo = 55 rpm, velocidad de rodillos 4,5 rpm, velocidad de dispositivo de trituración = 55 rpm, presión hidráulica = 25 bar y tamaño de tamiz = 2,83 mm (malla metálica 7). Las propiedades físicas de las sílices sintetizadas se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo N°.	BET (m ² /g)	CTAB (m ² /g)	% de carbono	Nivel aproximado de tratamiento de silano (% en peso de sílice)	Tratamiento aproximado de tensioactivo (% en peso de sílice)	Metanol libre (% en peso de sílice)
1	84,0	127,0	6,2	12,0	5,50	< 0,01
CE-1	118,0	106,0	5,1	12,0	0,0	1,68
CE-2	124,0	183,0	5,0	5,8	9,20	No analizado

Parte 3 Preparación de las Muestras de Caucho y Ejemplo Comparativo 3

Se usó un Protocolo Convencional de Formación de Compuestos para preparar muestras de ensayo de composiciones formuladas de caucho que contenían la sílice de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos (CE). Se preparó el Ejemplo Comparativo 3 por medio de adición de una sílice precipitada granulada que poseía un área superficial BET de 157 m²/g y un área superficial CTAB de aproximadamente 158 m²/g al dispositivo de mezcla así como p-(clorometil)fenil trimetoxisilano en las dosis y tiempos prescritos en la Tabla 2 y 3.

Se añadieron los siguientes ingredientes en cantidades de partes por cada cien partes de caucho en peso (phr) en el orden descrito a una bolsa de polietileno mantenida en posición recta en una copa de plástico de 500 mililitros (ml).

Tabla 2

<u>Material</u>	<u>Cantidad (phr)</u>
Aceite de procesado ⁽¹⁾	5,0
Óxido de cinc ⁽²⁾	4,0
Antiozonante ⁽³⁾	2,5
Ácido Esteárico ⁽⁴⁾	2,0
Antidegradante ⁽⁶⁾	2,0
Cera antiozonante ⁽⁷⁾	1,0

Se pesaron el resto de materiales y se añadieron a una copa de papel

5	Carga de Ensayo de Sílice	58-60
	Negro de Carbono N-220 ⁽⁵⁾	3,0
	Silano (si no existe pre-reacción)	6

(1) Aceite de procesado de hidrocarburo aromático Vivatex 500, obtenido comercialmente en H&R Group.

(2) Óxido de cinc con tratamiento superficial KADOX[®], obtenido comercialmente en Zinc Corporation of America.

10 (3) SANTOFLEX[®] 13 (6-PPD), como n-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina y 4-aminodifenilamina de Flexsys.

(4) Ácido esteárico de calidad de caucho, obtenido comercialmente en C. P. Hall.

(5) Negro de carbono de calidad nanométrica de Sid Richardson Carbon and Energy Company.

(6) STANGARD[®] TMQ distribuido por Harwick Standard.

15 (7) SUNPROOF[®] Improved de Chemtura

Se usó un mezclador interno Kobelco de 1,89 litros (l) (Modelo "BR00") para la mezcla de diversos ingredientes. Inmediatamente antes de la adición de los ingredientes del lote al mezclador, se colocaron 800 gramos (g) de caucho natural de calidad CV-60 para limpiar cualquier residuo de las operaciones anteriores y se aumentó la temperatura hasta aproximadamente 93 °C (200 °F). Después de retirar el caucho, se enfrió el mezclador hasta aproximadamente 65 °C (150 °F) antes de añadir los ingredientes para producir la muestra de ensayo de caucho.

20

Se preparó una composición de caucho usando la carga de ensayo, los siguientes otros ingredientes enumerados y el procedimiento descrito a continuación.

25

Tabla 3

<u>Ingrediente</u>	<u>Cantidad (phr)</u>	<u>Tiempo durante el cual se añadió (o se retiró) al mezclador en minutos</u>	<u>Velocidad del rotor (rpm)</u>
<u>Paso Primeros</u>			
SMRL ⁽⁸⁾	100,0	0	30
Negro de Carbono N-220 ⁽⁵⁾	3,0	0	30
Carga de Ensayo de Sílice	29-30	1,0	30
Carga de Ensayo de Sílice	29-30	2,0	30
Aceite de procesado ⁽¹⁾	5,0	2,0	30
CAMBIO DE VELOCIDAD	todo	3,0	90
Contenidos de descarga		((5,0))	
<u>Segundo Paso</u>			
Producto del Primer Paso	todo	0	60

ES 2 687 668 T3

Óxido de Cinc ⁽²⁾	4,0	1	60
Ácido Esteárico ⁽⁴⁾	2,0	1	60
Antiozonante ⁽³⁾	2,5	1	60
Antidegradante ^[6]	2,0	1	60
Cera antiozonante ^[7]	1,0	1	60
CAMBIO DE VELOCIDAD		2	90
Contenidos de descarga		((5,0))	
<u>Acabado de Molienda</u>	todo		
Producto del Segundo Paso		0	
Azufre RM ⁽⁹⁾	2,0	1	
CBS ⁽¹⁰⁾	3,0	1	
DPG ⁽¹¹⁾	0,5	1	
RETIRAR DEL MOLINO		((5))	

(8) Standard Malaysian Rubber Light, Clarimer L de Akrochem.

(9) Rubbermaker's sulfur, Harwick Standard

(10) N-Ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida, Harwick Standard

5 (11) N,N'-difenil guanidina, Harwick Standard

10 Se inició el primer paso mediante la adición de caucho, al mezclador y homogeneizando a 30 rpm. Se mantuvo la velocidad del rotor en 30 rpm y se añadieron 3,0 phr de negro de carbono. Trascorrido un minuto, se añadió la mitad de la carga de ensayo añadiéndose el resto un minuto después. Se añadió Vivatex 500 con la segunda parte de la carga de ensayo. A los tres minutos, se elevó el pistón y se barrió la tolva, es decir, se elevó la cobertura de la tolva de entrada y se barrió de nuevo cualquier material encontrado en la tolva al interior del mezclador. Se aumentó la velocidad del mezclador hasta 70 RPM. Se mezclaron los contenidos del mezclador durante dos minutos adicionales para lograr una temperatura máxima dentro del intervalo de 145 a 150 °C (de 293 a 302 °F) y para completar el primer paso en el mezclador. Dependiendo del tipo de muestra, se puede aumentar o disminuir la velocidad del mezclador tras 4 minutos para lograr una temperatura en el intervalo anteriormente mencionado en un período de mezcla especificado. Se retiró el material del mezclador.

20 Tras completar el primer paso, se pesó el material retirado y se laminó en un molino de caucho de dos rodillos Farrel de 30,48 cm (12 pulgadas) a 2,032 mm ± 0,127 mm (0,080 pulgadas ± 0,005 pulgadas). Se usó la reserva molida resultante para el segundo paso en el mezclador.

25 Se inició el segundo paso mediante la adición de la reserva del primer paso al mezclador que operaba a 60 rpm. Trascorrido un minuto, se añadieron óxido de cinc pre-pesado, ácido esteárico, antiozonante SANTOFLEX[®] 13, antidegradante STANGARD[®] TMQ y antiozonante SUNPROOF[®] Mejorado al mezclador. Trascorrido un minuto adicional, se elevó el pistón y se barrió la tolva. Se disminuyó la velocidad de mezcla hasta 30 RPM. Se completó el segundo paso mezclando la reserva durante 3,0 minutos adicionales al tiempo que se mantenía la temperatura en un valor igual o menor de 135 °C (257 °F) a 140 °C (284 °F).

30 Se calentó un molino de caucho de dos rodillos Farrel de 30,48 cm (12 pulgadas) hasta aproximadamente 60 °C (140 °F). Se alimentó la reserva procedente del segundo paso de la Parte B en el molino de operación con un ajuste de rodillo de presión de 2,032 mm ± 0,127 mm (0,080 pulgadas ± 0,005 pulgadas). Se añadieron azufre RM, CBS y DPG al molino y se mezclaron de forma conjunta. El tiempo total de molienda fue de aproximadamente cinco minutos con 5 cortes laterales y 5 rodillos terminales. Se colocó la lámina resultante en una superficie lisa hasta que la temperatura de la lámina alcanzó el valor de temperatura ambiente. Normalmente, la lámina se enfrió en aproximadamente 30 minutos. Se colocó la reserva de lámina recogida del molino en una superficie limpia y lisa. Usando una plantilla, se cortó una muestra rectangular de 203,2 mm x 152,4 mm (8 pulgadas x 6 pulgadas) a partir de la reserva de lámina. Se acondicionó la muestra, es decir, se almacenó entre láminas de polietileno limpia y se mantuvo durante 15 a 18 horas a una temperatura de 23 ° ± 2 °C, y una humedad relativa de un 50 % ± un 5 %.

40 Tras el acondicionamiento, se colocó la muestra en un molde de compresión de acero de una máquina de bastidor convencional de 203,2 mm x 152,4 mm x 2,286 mm (8 pulgadas x 6 pulgadas x 0,09 pulgadas) que tenía una superficie pulida. Se curó la muestra en una prensa de compresión calentada eléctricamente 4-post de 61

centímetros x 61 centímetros (24 pulgadas x 24 pulgadas) de 890 kilonewton (100 toneladas), durante T90, es decir, el tiempo que tarda en producirse un 90 por ciento de curado, de acuerdo con ASTM D-2084, más 5 minutos a 150 °C (302 °F) a una presión de 13,79 megapascales (2000 libras por pulgada cuadrada). Normalmente, el curado se completó en aproximadamente 10 minutos. Se retiró la lámina de caucho curada resultante del molde y se mantuvo durante 15 a 18 horas a una temperatura de 23 ° ± 2 °C (73,4 ± 3,6 °F) y una humedad relativa de un 50 % ± un 5 % antes del ensayo como se muestra a continuación.

Parte 4 - Ensayo de Productos de Caucho Curados

Se llevó a cabo el ensayo de acuerdo con ASTM D 412-98a - Método de Ensayo A. Se prepararon muestras de ensayo con forma de pesa usando un Troquel C. Se usó un modelo Instron 4204 con un extensiómetro de contacto automatizado para medir el estiramiento. Se encontró que la velocidad de cabecera fue igual a 508 mm/min. Se llevaron a cabo los cálculos usando un soporte lógico de Automated Materials Testing Series IX proporcionado por el fabricante.

Se usó el caucho laminado y molido de la Parte 3 para determinar la viscosidad de Mooney, datos dinámicos Rheometrics, y TS2 y TS50. Se determinó la viscosidad de Mooney (ML 1 +4) usando un Viscosímetro de Mooney (MV 2000) con un rotor grande de acuerdo con ASTM D 1646-00: parte A. Se determinaron los datos relacionados MDR 2000 (TS2, TC50 y TC90) usando un Reómetro de Troquel Móvil (MDR 2000) de acuerdo con ASTM D 5289-95 (2001).

Se determinaron los Datos Dinámicos Rheometrics (temperatura y deformación por tensión) en condiciones de placa paralela en un Espectrómetro Dinámico Rheometrics 2 (RDS 2). Se sometió una muestra de elastómero sometida a formación de compuestos, que se curó entre dos placas paralelas, a una tensión oscilatoria para evaluar las propiedades viscoelásticas tales como módulo elástico (G'), módulo viscoso (G'') y descarga (tangente delta = G''/G'). Las Deformaciones por Temperatura se llevaron a cabo entre -45 °C y 75 °C a 1 Hz y una tensión de un 2 %. Las deformaciones por tensión se llevaron a cabo entre 0,1 -20 % de tensión a 1 Hz y 30 °C.

Se preparó la muestra de ensayo para los Datos Dinámicos Rheometrics a partir de una parte del caucho procesado y laminado que se sometió a re-molienda hasta 1,143 cm (0,450 pulgadas) de espesor. Se cortó un bloque de 5,08 cm por 5,08 cm (2 pulgadas por 2 pulgadas) a partir de la lámina. Se cortaron posteriormente dos muestras de ensayo cilíndricas, 11 mm de diámetro, a partir del bloque usando un punzón de 11 mm y un contador de troquel. Se adaptaron las muestras de caucho perforadas hasta un peso de 0,86 + 0,01 gramos. Se colocaron las muestras en una cavidad de 11 mm de diámetro en un molde de compresión entre placas paralelas que se sometieron a maquinizado con cilindros de aluminio con una plataforma cilíndrica elevada. Las placas paralelas tuvieron un espesor total de 0,478 cm (0,188 pulgadas) y un diámetro de 2,502 cm (0,985 pulgadas). La parte de la plataforma cilíndrica elevada de las placas paralelas tuvo un espesor de 0,318 cm (0,125 pulgadas) y un diámetro de 2,014 cm (0,793 pulgadas). Se limpiaron previamente las placas con acetona y se sometieron a imprimación con Chemlok 205. Las muestras de ensayo se sometieron a curado a 150 °C durante T90 más 10 minutos bajo 15 toneladas de presión.

Se usaron láminas finas para someter a ensayo tensión/deformación mecánica. Se llevó a cabo el ensayo de tensión/deformación mecánica/ de acuerdo con ASTM D 412-98a - Método de Ensayo A. Se prepararon muestras de ensayo con forma de pesa usando un Troquel C. Se usó un modelo Instron 4204 con un extensiómetro de contacto automatizado para medir el estiramiento. La velocidad de cabecera fue igual a 508 mm/min. Se llevaron a cabo los cálculos usando un soporte lógico de Automated Materials Testing Series IX proporcionado por el fabricante.

Se usaron muestras circulares de 12 mm de alto y 29 mm de diámetro para someter a ensayo el rebote de Zwick, la abrasión DIN y el área blanda de dispergrader. Se determinó el rebote de Zwick usando un Dispositivo de Ensayo de Resiliencia de Rebote Zwick 5109 de acuerdo con ASTM D 1054-91 (2000). Se determinó el Índice DIN (resistencia a la abrasión) siguiendo el método B de acuerdo con ASTM D 5963-97A (2001).

Se determinó el % de área blanca dispergrader usando un DisperGrader 1000 NT+ (100X). Un instrumento óptico controlado por ordenador capturó las imágenes de la topografía de la superficie de una muestra de caucho curada recién cortada. Las partículas de carga de acoplamiento o tratadas o no tratadas no dispersadas se manifestaron como "protuberancias" o "terrones" en la topografía. El soporte lógico de análisis de imágenes midió el tamaño de cada característica en un campo de visión de 40 µm x 35 µm a un aumento de 100X. Se agruparon los diámetros y números de partículas en intervalos de diversos tamaños y se calculó el % de área. El soporte lógico permitió la comparación de la dispersión de carga no tratada o de acoplamiento o tratada con respecto a las bibliotecas internas de fotografías de referencia. La Tabla 4 detalla la cantidad de negro de carbono en el Control de Negro de Carbono y las muestras, la cantidades de carga basada en sílice y la cantidad de silano añadida al Ejemplo Comparativo 3 (CE-3). El tipo de negro de carbono usado fue de calidad N220. CE-3 representa una "disminución" comparativa en la que Hi-Sil™ HDS fue la sílice y se añadieron p-(clorometil)fenil trimetoxisilano, 75 % (Gelest) a la mezcla para formar el caucho. La Tabla 5 muestra un resumen de las propiedades asociadas a los productos de caucho rellenos de sílice.

Tabla 4

Carga (phr)	Caucho de Control de Negro de Carbono	Ejemplo 1 Caucho	CE-1 Caucho	CE-2 Caucho	CE-3 Caucho
Negro de Carbono	50	3	3	3	3
Sílice	0	60	58	60	58
Silano	0	0	0	0	6

Tabla 5

Propiedades Terminadas	Control de Negro de Carbono	EX-1	CE-1	CE-2	CE-3
Viscosidad de Mooney (ML 1 +4)	59,0	49,0	57,0	66,2	83,0
Tiempo de Decoloración, TS2, minutos	5,4	6,5	7,3	3,6	5,9
Tiempo de Curado, T _{c90} , minutos	9,5	10,2	13,16	5,7	12,0
<i>Propiedades de Curado</i>					
% Dispersión	95,0	96,0	99,0	99,2	83,0
Estiramiento (%)	512,0	494,0	523,5	580,0	386,0
Pérdida DIN	130,0	131,0	146,0	154,0	129,0
Formación del Calentamiento °C	20,0	11,0	15,0	14,0	16,0
G' @ 1 % de tensión	3,8	2,9	3,0	5,1	2,9
tan δ @ 60 °C	0,121	0,040	0,058	0,076	0,055

- 5 El Ejemplo 1 demostró una viscosidad de mezcla menor, es decir, la viscosidad de Mooney (ML 1+4) cuando se comparó con el Control y todos los Ejemplos Comparativos. El tiempo de curado del Ejemplo 1, como viene indicado por T_{c90}, fue comparable al Control de Negro de Carbono y menor que CE-1 y CE-3. CE-2, que incorporaron un mercaptosilano, el cual cabe esperar que proporcione un tiempo de curado más rápido. El porcentaje de dispersión tal y como viene indicado por el análisis de dispergrader mostró que el Ejemplo 1 demostró propiedades de dispersión comparables con el Control de Negro de Carbono. El Ejemplo 1 demostró densidades de reticulación mayores (S'_{max} - S'_{min}) en comparación con el Control de Negro de Carbono con un estiramiento similar. El Ejemplo 1 demostró la formación de calentamiento más baja y la resistencia a la rodadura (tan δ @60 °C) cuando se comparó con el Control de Negro de Carbono así como CE-1; CE-2 y CE-3. Cuando se compara con CE-2, EJ-1 muestra un aumento del tiempo de decoloración o el tiempo de trabajo antes de que el material comience a endurecerse. De forma general, resulta deseable disponer de un equilibrio entre el tiempo de curado y la seguridad de endurecimiento de forma que el material se pueda procesar antes del endurecimiento, pero que no afecte de manera negativa a la productividad debido a tiempos de curado prolongados. El EJ-1 muestra un buen equilibrio de propiedades, similares al negro de carbono, con el que las compañías de neumáticos tienen familiaridad de uso.
- 10
- 15
- 20 Sin embargo La presente invención se ha descrito con referencia a detalles específicos de realizaciones particulares de la misma, No se pretende que tales detalles se consideren limitaciones del alcance de la invención, excepto hasta el punto que queden incluidas en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir una carga tratada, que comprende:

- 5 (a) tratar una suspensión que comprende una carga no tratada, en donde dicha carga no tratada no ha sido secada previamente, con una composición de tratamiento que comprende un organosilano halo-funcional de fórmula general (I):



10 en la que R_1 es hidrocarburo organofuncional que comprende de 1 a 36 átomos de carbono, en donde el grupo funcional del hidrocarburo organofuncional es halógeno; X es independientemente alcoxi que comprende de 1 a 36 átomos de carbono; para producir una suspensión de carga tratada, y

15 (b) secar dicha suspensión de carga tratada para producir una carga tratada, en donde dicha carga tratada se escoge entre silicato de aluminio, gel de sílice, sílice coloidal, sílice precipitada y mezclas de las mismas.

2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la composición de tratamiento comprende un organosilano halo-funcional seleccionado entre (4-clorometil-fenil) trimetoxisilano, (4-clorometil-fenil) trietoxisilano, [2-(4-clorometil-fenil)-etil] trimetoxisilano, [2-(4-clorometil-fenil)-etil] trietoxisilano, (3-cloro-propenil)-trimetoxisilano, (3-cloro-propenil)-trimetoxisilano, (3-cloro-propil)-trietoxisilano y/o (3-cloropropil)-trimetoxisilano.

3. El proceso de la reivindicación 1, en el que la composición de tratamiento además comprende un material de tratamiento escogido entre tensioactivos aniónicos, no iónicos y anfóteros y mezclas de los mismos, en donde el material de tratamiento está presente en una cantidad mayor de un 1 % a un 25 % en peso, basado en la masa total de SiO_2 que se ha precipitado.

4. El proceso de la reivindicación 2, en el que la composición de tratamiento además comprende un mercaptosilano diferente del organosilano halo-funcional, tal como un mercaptosilano que comprende un mercaptopropiltrimetoxilano.

5. El proceso de la reivindicación 4, en el que la composición de tratamiento además comprende un material de tratamiento escogido entre tensioactivos aniónicos, no iónicos y anfóteros y mezclas de los mismos, en donde el material de tratamiento está presente en una cantidad mayor de un 1 % a un 25 % en peso, basado en la masa total de SiO_2 que se ha precipitado, tal como un material de tratamiento escogido entre sales de ácidos grasos, sarcosinatos de alquilo, sales de sarcosinatos de alquilo y mezclas de los mismos.

6. El proceso de la reivindicación 1, en el que la carga comprende sílice precipitada.

7. El proceso de la reivindicación 1, en el que la carga tratada comprende sílice precipitada y tratada; y la composición de tratamiento comprende:

- 45 (i) un organosilano halo-funcional de fórmula general (I),
 (ii) un material de tratamiento escogido entre tensioactivos aniónicos, no iónicos y anfóteros y mezclas de los mismos, en donde el material de tratamiento está presente en una cantidad mayor de un 1 % a un 25 % en peso, basado en la masa total de SiO_2 que se ha precipitado, y
 (iii) opcionalmente, un silano diferente del organosilano halo-funcional (i).

8. El proceso de la reivindicación 1, en el que la suspensión que comprende la carga no tratada se forma combinando el silicato de metal alcalino y un ácido.

9. El proceso de la reivindicación 8, en el que la composición de tratamiento comprende un organosilano halo-funcional seleccionado entre (4-clorometil-fenil) trimetoxisilano, (4-clorometil-fenil) trietoxisilano, [2-(4-clorometil-fenil)-etil] trimetoxisilano, [2-(4-clorometil-fenil)-etil] trietoxisilano, (3-cloro-propenil)-trimetoxisilano, (3-cloro-propenil)-trimetoxisilano, (3-cloro-propil)-trietoxisilano y/o (3-cloropropil)-trimetoxisilano.

10. El proceso de la reivindicación 8, en el que la composición de tratamiento además comprende un material de tratamiento escogido entre tensioactivos aniónicos, no iónicos y anfóteros y mezclas de los mismos, en donde el material de tratamiento está presente en una cantidad mayor de un 1 % a un 25 % en peso, basado en la masa total de SiO_2 que se ha precipitado.

11. Un material de carga tratada producido mediante el proceso de la reivindicación 1.

12. Una composición de caucho que comprende la carga tratada producida mediante el proceso de la reivindicación 1 y que opcionalmente comprende caucho natural.

13. Un artículo de caucho que comprende la carga tratada producida mediante el proceso de la reivindicación 1.

14. Una banda de rodadura de un neumático que comprende la carga tratada producida mediante el proceso de la reivindicación 1.