

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 982**

51 Int. Cl.:

C08K 9/04 (2006.01)

C09C 3/08 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.04.2006 PCT/US2006/012693**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.10.2006 WO06110424**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2006 E 06749347 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 1951803**

54 Título: **Carga tratada y proceso para su producción**

30 Prioridad:

11.04.2005 US 103030

11.04.2005 US 103123

11.04.2005 US 103316

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.12.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

RAMAN, NARAYAN K.;
BOYER, JAMES L.;
COLEMAN, CHARLES R. y
OKEL, TIMOTHY A.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 693 982 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Carga tratada y proceso para su producción

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a carga tratada y a procesos mediante los que se puede producir. La suspensión de carga sin tratar se puede tratar con un material de tratamiento y/o un material de acoplamiento y a continuación someterse a un método o métodos de secado convencionales, para producir la carga tratada de la invención. La carga tratada tiene una amplia diversidad de aplicaciones que incluyen, pero no se limitan a, separadores de batería y en composiciones poliméricas, por ejemplo composiciones de caucho tales como neumáticos.

Antecedentes de la invención

Como se ha mencionado anteriormente, en una realización de la invención la carga tratada se puede usar en la fabricación de separadores de batería. Los separadores de batería son láminas microporosas que se pueden insertar entre placas de electrodos cargadas de forma opuesta en una batería de plomo/ácido sulfúrico. Estos separadores microporosos pueden prevenir el contacto directo de las placas de electrodo cargadas de forma opuesta y tienen suficiente porosidad para permitir la conductividad iónica a través del electrolito (baja resistencia eléctrica). El separador debería tener suficiente resistencia a la perforación para prevenir la creación de orificios a través de perforaciones de bordes afilados u otros elementos de la batería tales como rejillas. Los orificios en un separador pueden conducir al contacto directo con el tiempo. La disminución de la resistividad eléctrica o la reducción del riesgo de perforación de orificios en el separador de batería entre las placas de electrodo puede mejorar la fiabilidad y la flexibilidad en el diseño y la fabricación de baterías. Se desvelan métodos de fabricación de separadores de batería, por ejemplo, en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.351.495 y 4.237.083.

En la producción de composiciones poliméricas, es habitual incorporar cargas para mejorar las propiedades físicas de la composición polimérica. Las superficies de tales cargas se modifican a menudo para aumentar la reactividad y por lo tanto el acoplamiento bidimensional y tridimensional de la carga en la composición polimérica. En la industria del caucho, es habitual incorporar negro de humo u otras cargas de refuerzo al caucho natural y sintético para aumentar las propiedades físicas del vulcanizado de caucho curado. Las cargas que se usan para reforzar tales composiciones poliméricas incluyen cargas naturales y sintéticas.

El documento de Patente US 3.902.915 desvela un proceso para la producción de una carga tratada que comprende las etapas de tratar una suspensión de sílice sin tratar con un tensioactivo y secar dicha solución de sílice tratada.

Una de las principales cargas que no son negro de humo usadas en la industria del caucho es sílice precipitada amorfa. Esta carga sílicea se usa para impartir una mejora de resistencia a la tracción, resistencia al desgarro y resistencia a la abrasión al vulcanizado de caucho. Las cargas de sílice también se usan en combinación con negros de humo para obtener la duración máxima en los neumáticos de vehículos de pasajeros y los neumáticos de vehículos todoterreno, por ejemplo, neumáticos para operaciones de minería y tala y para equipo de construcción de carreteras. Tales aplicaciones han llegado a estar bien establecidas. Cuando se usa como única carga de refuerzo, las cargas de sílice que no están bien dispersas ni/o acopladas en el caucho no proporcionan la mejora de rendimiento global que se obtiene mediante el uso de los negros de humo solos. Esto se observa con mayor facilidad en los vulcanizados de caucho que se usan para neumáticos, por ejemplo, bandas de rodamiento.

Se han sugerido diversos materiales de acoplamiento, por ejemplo, titanatos, circonatos y silanos para su uso con cargas de sílice cuando tales cargas se incorporan a composiciones poliméricas, por ejemplo, caucho, con el fin de mejorar el rendimiento del vulcanizado de caucho. Entre los diversos materiales de acoplamiento de organosilano sugeridos para tal uso se encuentran los mercaptoalquiltrialcoxisilanos, por ejemplo, mercaptopropiltrimetoxisilano, y los bis(alcoxisililalquil)polisulfuros, por ejemplo 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro. El uso de cantidades apropiadas de tales materiales de acoplamiento en cauchos sintéticos reforzados con fibra sílicea puede proporcionar al menos un rendimiento equivalente a los cauchos sintéticos reforzados con negro de humo en diversas propiedades físicas clave tales como un 300 % de módulo, resistencia a la tracción y resistencia a la abrasión.

El alto coste de los diversos organosilanos, los olores irritantes asociados a algunos de estos materiales, el tiempo y la energía para mezclarlos y hacer que reaccionen con la carga en el caucho y el alcohol generado por algunos de estos materiales pueden desalentar el uso más general de las cargas síliceas como principal carga de refuerzo en aplicaciones de caucho de gran volumen.

Una desventaja en el uso de alcoxisilanos como materiales de acoplamiento para cargas de sílice es su tendencia a producir desprendimiento de gases. En particular, la hidrólisis del grupo o grupos alcoxi puede dar como resultado la liberación de alcohol. En algunos casos, el alcoxisilano y la carga de sílice se pueden añadir por separado directamente a la composición de caucho. En otros casos, el alcoxisilano se puede añadir en primer lugar a una carga sílicea que se puede añadir posteriormente a la composición de caucho. En cualquier caso, la hidrólisis de los

grupos alcoxi disponibles puede dar como resultado la liberación de alcohol y cierta cantidad del mismo puede quedar retenida en la matriz de elastómero circundante. La parte del alcohol retenida en la matriz de elastómero circundante puede dar como resultado zonas porosas o ampollas que pueden formar defectos superficiales en los artículos de caucho formados resultantes y/o pueden perjudicar la estabilidad dimensional de las hebras durante la extrusión y la construcción del neumático. Como resultado, se mantendría una baja velocidad de estirado de hebra de acuerdo con las especificaciones, que puede dar como resultado una disminución en la producción y un aumento concomitante en los costes. La parte del alcohol no retenida en la matriz de elastómero circundante puede crear un problema en lo que respecta a la liberación de compuestos orgánicos volátiles (VOC). Este desprendimiento y liberación de gas de alcohol puede continuar a lo largo de la vida de un producto fabricado a partir de un compuesto de elastómero con materiales de acoplamiento de alcoxisilano.

Los bis(alcoxisililalquil)polisulfuros se usan en ocasiones en lugar de los mercaptoalquiltrialcoxisilanos para reducir sustancialmente o minimizar los olores irritantes asociados y los problemas de prevulcanización. La preparación de composiciones de caucho cargadas con sílice que usan bis(alcoxisililalquil)polisulfuros se lleva a cabo generalmente dentro de intervalos operativos de temperatura reducidos. La temperatura de mezcla debería ser lo bastante elevada para permitir que tenga lugar rápidamente la reacción sílice-silano pero lo bastante baja para impedir básicamente una degradación térmica irreversible de la función polisulfano del material de acoplamiento y el curado prematuro (prevulcanización) de la mezcla de caucho. Estas limitaciones pueden dar como resultado una disminución de la producción y un aumento de los gastos para conseguir la dispersión deseada de sílice en la matriz de caucho. Estas limitaciones también pueden dar como resultado la retención en la mezcla de caucho de grupos alcoxisililo que no hayan reaccionado que pueden estar disponibles para reaccionar adicionalmente durante etapas posteriores que puede dar como resultado un aumento indeseable en la viscosidad del compuesto, y un acortamiento de la vida en anaquel. Además, la reacción continuada en el compuesto puede desprender más alcohol (sin evaporar), y puede dar como resultado los problemas relacionados con el alcohol que se han discutido en el párrafo previo.

Para los fines de la presente solicitud, a menos que se indique de otro modo, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, y similares, que se usan en la memoria descriptiva y las reivindicaciones se ha de entender que están modificados en todos los casos con el término "aproximadamente". Por lo tanto, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos que se exponen en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones anexas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que busca obtener la presente invención. En el mejor de los casos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al ámbito de las reivindicaciones, cada parámetro se debería interpretar al menos en vista del número de cifras significativas informadas y por aplicación de las técnicas de redondeo habituales.

A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que se exponen en el ámbito amplio de la invención son aproximaciones, los valores numéricos que se exponen en los ejemplos específicos se informan de forma tan precisa como es posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación estándar que se encuentra en sus respectivas mediciones de ensayo.

Sumario de la invención

La presente invención incluye un proceso para la producción de carga tratada que comprende tratar una suspensión que comprende carga sin tratar en la que dicha carga sin tratar no se ha secado previamente, con un material de tratamiento seleccionado entre tensioactivos catiónicos, aniónicos, no iónicos y anfóteros y las mezclas de los mismos, en el que el material de tratamiento está presente en una cantidad de más de un 1 % a un 25 % en peso de carga sin tratar, para producir una suspensión de carga tratada; y secar la suspensión de carga tratada, por lo general usando técnicas de secado convencionales.

La invención también se refiere a cargas tratadas producidas mediante dicho proceso, a separadores de batería que comprenden las cargas tratadas, y a compuestos de caucho y neumáticos que comprenden las cargas tratadas.

Descripción detallada de la invención

Como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones por referencia a una carga (es decir, tratada y/o sin tratar), la expresión "no se ha secado previamente" significa una carga que no se ha secado hasta un contenido de humedad de menos de un 20 por ciento en peso. En una realización no limitante, la carga sin tratar para su uso en la presente invención no incluye carga que se haya secado previamente hasta un contenido de humedad de menos de un 20 por ciento en peso. En otra realización no limitante, la carga sin tratar para su uso en la presente invención no incluye carga que se haya secado previamente hasta un contenido de humedad de menos de un 20 por ciento en peso y rehidratado.

Como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, el término "carga" significa un óxido inorgánico que se puede usar en un polímero para mejorar básicamente al menos una propiedad de dicho polímero tal como, pero no limitada a, resistencia eléctrica (ER10) y resistencia a la perforación. Los valores de resistencia eléctrica que se usan en el presente documento y en las reivindicaciones se midieron de acuerdo con el procedimiento que se

expone en los Ejemplos para determinar ER10. Los valores de resistencia a la perforación que se usan en el presente documento y en las reivindicaciones se midieron de acuerdo con el procedimiento que se expone en los Ejemplos. Como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, la expresión "carga sin tratar" significa una carga que no se ha tratado con un material de tratamiento que comprende tensioactivos catiónicos, aniónicos, no iónicos y anfóteros y las mezclas de los mismos en una cantidad de más de un 1 % en peso de la carga. Como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, el término "suspensión" significa una mezcla que incluye al menos una carga y agua.

En la presente invención, se puede combinar silicato de metal alcalino con ácido para formar suspensión de carga sin tratar; la suspensión de carga sin tratar se puede tratar con un material de tratamiento para producir suspensión de carga tratada; y la suspensión de carga tratada se puede secar a continuación usando técnicas de secado convencionales conocidas en la técnica para producir la carga tratada de la presente invención. En una realización no limitante, la suspensión de carga sin tratar puede incluir carga sin tratar que no se haya secado previamente. En otra realización no limitante más, la suspensión de carga sin tratar puede incluir carga sin tratar que no se haya secado previamente y a continuación rehidratado.

Las cargas sin tratar adecuadas para su uso en la preparación de la carga tratada de la presente invención pueden incluir una amplia diversidad de materiales conocidos por el experto habitual en la materia. Algunos ejemplos no limitantes pueden incluir óxidos inorgánicos tales como materiales inorgánicos u formados por partículas y amorfos que poseen oxígeno (quimisorbido o unido covalentemente) o hidroxilo (unido o libre) en una superficie expuesta tales como, pero no limitados a, óxidos de los metales de los períodos 2, 3, 4, 5 y 6 de los grupos Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb (excepto carbono), Va, VIa, VIIa y VIII de la tabla periódica de los elementos de Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text de F. Albert Cotton *et al.*, cuarta edición, John Wiley and Sons, 1980. Algunos ejemplos no limitantes de óxidos inorgánicos adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, silicatos de aluminio, sílice tal como gel de sílice, sílice coloidal, sílice precipitada, y las mezclas de los mismos.

En una realización no limitante, el óxido inorgánico puede ser sílice. En realizaciones no limitantes alternativas, la sílice puede ser sílice precipitada, sílice coloidal, y las mezclas de las mismas. En realizaciones no limitantes alternativas adicionales, la sílice puede tener un tamaño medio de partícula final de menos de 0,1 micrómetros, o mayor de 0,001 micrómetros, o de 0,01 a 0,05 micrómetros, o de 0,015 a 0,02 micrómetros, según se mide mediante un microscopio electrónico. En realizaciones no limitantes alternativas, 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. El área superficial se puede medir usando técnicas convencionales conocidas en la técnica. Como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, el área superficial se determina mediante el método de Brunauer, Emmett, y Teller (BET) de acuerdo con la norma ASTM D1993-91. El área superficial BET se puede determinar ajustando cinco puntos de presión relativa de una medición de isoterma de adsorción de nitrógeno realizada con un instrumento Micromeritics TriStar 3000™. Una estación FlowPrep-060™ proporciona calor y un flujo de gas continuo para preparar las muestras de análisis. Antes de la adsorción de nitrógeno, las muestras de sílice se secan por calentamiento a una temperatura de 160 °C en un flujo de nitrógeno (calidad P5) durante al menos una (1) hora.

La carga sin tratar para su uso en la presente invención se puede preparar usando diversos métodos conocidos por los expertos habituales en la materia. En una realización no limitante, la sílice para su uso como carga sin tratar se puede preparar por combinación de una solución acuosa de silicato metálico soluble con ácido para formar una suspensión de sílice; la suspensión de sílice se puede dejar envejecer opcionalmente; se puede añadir ácido o base a la suspensión de sílice envejecida opcional; la suspensión de sílice se puede filtrar, opcionalmente se puede lavar, y a continuación se puede secar usando técnicas convencionales conocidas por el experto en la materia.

Los silicatos metálicos adecuados pueden incluir una amplia diversidad de materiales conocidos en la técnica. Algunos ejemplos no limitantes pueden incluir, pero no se limitan a, silicato de alúmina, litio, sodio, y potasio, y las mezclas de los mismos. En realizaciones no limitantes alternativas, el silicato metálico se puede representar mediante 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 2 a 4.

Los ácidos adecuados se pueden seleccionar entre una amplia diversidad de ácidos conocidos en la técnica. Algunos ejemplos no limitantes pueden incluir, pero no se limitan a, ácidos minerales, ácidos orgánicos, dióxido de carbono y las mezclas de los mismos.

La suspensión de sílice que se forma por combinación de silicato metálico y ácido se puede tratar con un "material de tratamiento" o "material de no acoplamiento". Se ha de entender que, para los fines de la presente invención, las expresiones "material de tratamiento" y "material de no acoplamiento" se pueden usar de forma intercambiable en la parte de la descripción escrita y en las reivindicaciones. Además, como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, la expresión "material de no acoplamiento" significa un material que básicamente no se une covalentemente a la composición polimérica en la que se usa. Los materiales de tratamiento o los materiales de no acoplamiento adecuados para su uso en la presente invención pueden incluir tensioactivos catiónicos, aniónicos, no iónicos y anfóteros, y las mezclas de los mismos.

Algunos ejemplos no limitantes de tensioactivos catiónicos puede incluir, pero no se limitan a, tensioactivos de amonio cuaternario de fórmula general



en la que R puede representar un alquilo C₆ a C₂₂ de cadena lineal o ramificado; R', R'' y R''' pueden representar cada uno independientemente H o alquilo C₁ a C₄, y X puede representar OH, Cl, Br, I, o HSO₄.

- 10 En realizaciones no limitantes alternativas, el tensioactivo catiónico se puede seleccionar entre bromuro de octadeciltrimetilamonio, bromuro de dodeciletildimetilamonio, bromuro de dodeciltrimetilamonio, bromuro de hexadeciltrimetilamonio, bromuro de nonilfeniltrimetilamonio, cloruro de octadeciltrimetilamonio, cloruro de dodeciletildimetilamonio, cloruro de dodeciltrimetilamonio, cloruro de hexadeciltrimetilamonio, cloruro de nonilfeniltrimetilamonio, y las mezclas de los mismos.

- 15 Algunos ejemplos no limitantes de tensioactivos aniónicos pueden incluir, pero no se limitan a, ácidos grasos y sales de ácidos grasos que pueden ser básicamente solubles o básicamente emulsionables en agua y que tienen la fórmula general,



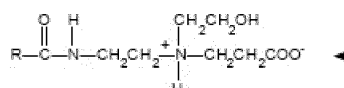
en la que Z puede representar H, Na, K, Li o NH₄, y R puede representar alquilo C₅ a C₂₂ de cadena lineal o ramificado; ácidos alquil sarcosínicos y sales de ácidos alquil sarcosínicos que tienen la fórmula general,



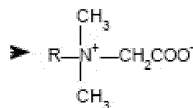
en la que Z puede representar H, Na, K, Li o NH₄; y R puede representar alquilo C₅ a C₂₂ de cadena lineal o ramificado.

- 30 Algunos ejemplos no limitantes adicionales de tensioactivos aniónicos adecuados para su uso en la presente invención pueden incluir estearato de sodio, estearato de amonio, cocoato de amonio, laurato de sodio, cocoil sarcosinato de sodio, lauroil sarcosinato de sodio, jabón de sebo de sodio, jabón de coco de sodio, miristoil sarcosinato de sodio, ácido estearoil sarcosínico, y las mezclas de los mismos.

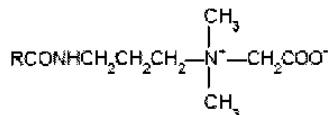
- 35 Algunos ejemplos no limitantes de tensioactivos anfóteros pueden incluir, pero no se limitan a, anfoacetato glicinas que tienen la siguiente fórmula general,



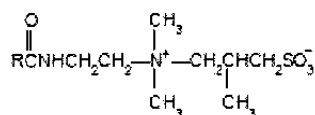
- 40 en la que R puede representar alquilo C₅ a C₂₂ de cadena lineal o ramificado; alquil betaínas que tienen la siguiente fórmula general,



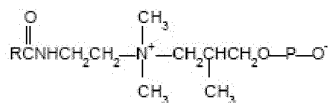
- 45 en la que R puede representar alquilo C₅ a C₂₂ de cadena lineal o ramificado; alquilamido betaínas que tienen la siguiente fórmula general,



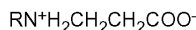
- 50 en la que R puede representar alquilo C₅ a C₂₂ de cadena lineal o ramificado; sulfo-betaínas que tienen la siguiente fórmula general,



en la que R puede representar alquilo C₅ a C₂₂ de cadena lineal o ramificado; fosfo-betaínas que tienen la siguiente fórmula general,



en la que R puede representar alquilo C₅ a C₂₂ de cadena lineal o ramificado; anfopropionatos que tienen la siguiente fórmula general,



en la que R puede representar alquilo C₅ a C₂₂ de cadena lineal o ramificado; y las mezclas de los mismos.

En realizaciones no limitantes alternativas, el tensioactivo anfótero se puede seleccionar entre sal interna de 3-(decildimetilamonio)propanosulfonato, sal interna de 3-(dodecildimetilamonio)propanosulfonato, sal interna de 3-(N,N-dimetilmiristilamonio)propanosulfonato, sal interna de 3-(N,N-dimetiloctadecilamonio)propanosulfonato, sal interna de 3-(N,N-dimetilpalmitoilamonio)propanosulfonato, y las mezclas de los mismos.

Algunos ejemplos no limitantes de tensioactivos no iónicos para su uso en la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, óxido de polietileno alquil éteres en los que el grupo alquilo puede ser de cadena lineal o ramificado teniendo una longitud de cadena de C₆ a C₂₂; ésteres de alquilo de óxido de polietileno en los que el grupo alquilo puede ser de cadena lineal o ramificado teniendo una longitud de cadena de C₆ a C₂₂; aminas orgánicas con cadenas de carbono lineales o ramificadas de C₆ a C₂₂ que tienen la fórmula general RN'R'' en la que R puede ser alquilo de C₆ a C₂₂ y R' y R'' pueden ser independientemente H o alquilo C₁ a C₄ de un modo tal que la molécula puede ser básicamente soluble o básicamente emulsionable en agua tal como, pero no limitada a, octadecilamina; aminas terciarias con cadenas de carbono de C₆ a C₂₂; polietileniminas; poliacrilamidas; glicoles y alcoholes con alquilo de cadena lineal o ramificado de C₆ a C₂₂ que pueden formar una unión éster (-SiOC-), alcohol polivinílico, y las mezclas de los mismos.

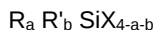
En realizaciones no limitantes alternativas, el tensioactivo no iónico se puede seleccionar entre éteres de óxido de polietileno tales como, pero no limitados a, hexaetilenglicol monododecil éter, hexaetilenglicol monohexadecil éter, hexaetilenglicol monotetradecil éter, hexaetilenglicol monooctadecil éter, heptaetilenglicol monododecil éter, heptaetilenglicol monohexadecil éter, heptaetilenglicol monotetradecil éter, heptaetilenglicol monooctadecil éter, nonaetilenglicol monododecil éter, octaetilenglicol monododecil éter; ésteres de óxido de polietileno tales como, pero no limitados a, éster de monododecilo de hexaetilenglicol, éster de monohexadecilo de hexaetilenglicol, éster de monotetradecilo de hexaetilenglicol, éster de monooctadecilo de hexaetilenglicol, éster de monododecilo de heptaetilenglicol, éster de monohexadecilo de heptaetilenglicol, éster de monotetradecilo de heptaetilenglicol, éster de monooctadecilo de heptaetilenglicol, éster de monododecilo de nonaetilenglicol, éster de monododecilo de octaetilenglicol; ésteres de polisorbato tales como ésteres de monoácido graso de polioxietileno sorbitán que incluyen, pero no se limitan a, monopalmitato de polioxietileno sorbitán, monooleato de polioxietileno sorbitán, monoestearato de polioxietileno sorbitán, ésteres de diácido graso de polioxietileno sorbitán tales como dipalmitato de polioxietileno sorbitán, dioleato de polioxietileno sorbitán, diestearato de polioxietileno sorbitán, monopalmitato monooleato de polioxietileno sorbitán, ésteres de triácidos grasos tales como, pero no limitados a, triestearato de polioxietileno sorbitán; y las mezclas de los mismos.

En realizaciones no limitantes alternativas, el material de tratamiento (es decir, el material de no acoplamiento) puede tener un peso molecular de menos de 10.000 gramos/mol, o menos de 5000, o menos de 2000, o menos de 1000, o menos de 100.

La cantidad de material de tratamiento (es decir, material de no acoplamiento) que se usa en la presente invención puede variar ampliamente y puede depender del material de tratamiento particular seleccionado. En realizaciones no limitantes alternativas, la cantidad de material de tratamiento puede ser mayor de un 1 % basado en el peso de la carga sin tratar, o de un 1,1 % a un 25 %, o de un 1,2 % a un 20 %, o de un 2 % a un 15 %.

En una realización, la presente invención se refiere a un proceso para la producción de carga tratada que comprende: (a) tratar una suspensión de carga sin tratar en la que la carga sin tratar no se ha secado previamente, con un material de no acoplamiento (es decir, material de tratamiento) como se ha descrito anteriormente) y un material de acoplamiento (como se describe posteriormente) para producir una suspensión de carga tratada; y (b) secar la suspensión de carga tratada.

Como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, la expresión "material de acoplamiento" significa un material que se puede unir covalentemente a la composición polimérica en la que se puede usar la carga tratada. Algunos ejemplos no limitantes de materiales de acoplamiento pueden incluir, pero no se limitan a, organosilanos de fórmula general:

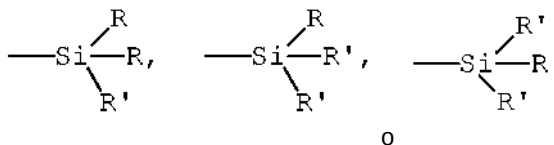


en la que cada R puede ser independientemente un radical hidrocarburo organofuncional que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, en la que el grupo organofuncional puede ser vinilo, alilo, hexenilo, epoxi, glicidoxi, (met)acriloxi, sulfuro, isocianato, polisulfuro o mercapto; cada R' puede ser independientemente 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, 3, b puede ser 0, 1, 2, y a + b puede ser 1, 2, o 3, con la condición de que cuando b es 1 entonces a + b es 2 o 3. Los grupos R y R' se pueden seleccionar de un modo tal que puedan reaccionar con la composición polimérica en la que se puede usar la carga tratada. En realizaciones no limitantes alternativas, el material de acoplamiento puede ser un organosilano específico con un R, R', X, a y b específico o puede ser una mezcla de organosilanos con R, R', X, a y b iguales o diferentes.

En realizaciones no limitantes alternativas, el material de acoplamiento puede incluir bis(alcoxisililalquil)polisulfuros representados por la fórmula I



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



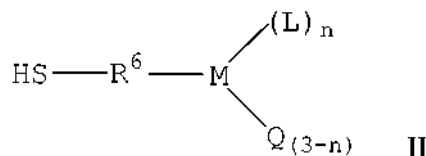
en las que R puede ser un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o fenilo, y R' puede ser un grupo alcoxi que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo cicloalcoxi con 5 a 8 átomos de carbono, o un grupo alquilmercapto de cadena lineal o ramificada con 1 a 8 átomos de carbono. En realizaciones no limitantes alternativas, los grupos R y R' pueden ser iguales o diferentes. En realizaciones no limitantes alternativas adicionales, el grupo alq divalente puede ser de cadena lineal o ramificada, un grupo hidrocarburo alifático saturado o insaturado o un grupo hidrocarburo cíclico.

Algunos 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 di-, tri-, tetra-, o hexasulfuro, o las mezclas de los mismos. Algunos ejemplos no limitantes adicionales pueden incluir los correspondientes bis(3-trialcoxisililpropil)-, bis(3-trialcoxisililisobutil)-, -bis(4-trialcoxisililbutil)-, etc., hasta bis(6-trialcoxisililhexil)-polisulfuros.

Algunos ejemplos no limitantes adicionales de bis(alcoxisililalquil)-polisulfuros se describen en la columna 6, líneas 5-55 del documento de patente de Estados Unidos n.º 3.873.489 mencionado anteriormente y en la columna 11, líneas 11-41 del documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.580.919. Algunos ejemplos no limitantes de tales compuestos son: 3,3'-bis(trimetoxisililpropil)disulfuro, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil)trisulfuro, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)disulfuro, 3,3'-bis(tributoxisililpropil)disulfuro, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil)hexasulfuro, y 3,3'-bis(trioctoxisililpropil)tetrasulfuro y las mezclas de los mismos.

En una realización no limitante alternativa adicional, el material de acoplamiento puede ser bis(alcoxisililalquil)polisulfuro disponible con el nombre comercial Si-69 en Degussa Corp., que se identifica como una mezcla de 3,3'-bis(trietoxisililpropil)monosulfuro, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)disulfuro, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)trisulfuro, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro y homólogos de sulfuro superiores que tienen un promedio de sulfuro de 3,5.

En realizaciones no limitantes alternativas adicionales, el material de acoplamiento puede ser un compuesto mercaptoorganometálico representado por la siguiente fórmula II:



en la que M puede ser silicio, L puede ser halógeno o $-\text{OR}^7$, Q puede ser hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ halosustituido, R^6 puede ser alquilenos $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, R^7 puede ser alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ o alcoxi alquilo que contiene de 2 a 12 átomos de carbono, siendo dichos halógenos o grupos (halo) cloro, bromo, yodo o fluoro, y n puede ser 1, 2 o 3. En una realización no limitante, se pueden usar reactivos mercaptoorganometálicos que tienen dos grupos mercapto.

Algunos ejemplos no limitantes del compuesto o compuestos mercaptoorganometálicos pueden incluir, pero no se limitan a, mercaptometiltrimetoxisilano, mercaptoetiltrimetoxisilano, mercaptopropiltrimetoxisilano, mercaptometiltriethoxisilano, mercaptoetiltriethoxisilano, mercaptopropiltriethoxisilano, (mercaptometil)dimetiletoxosilano, (mercaptometil)metildietoxosilano, 3-mercaptopropil-metildimetoxosilano, y las mezclas de los mismos.

En realizaciones no limitantes alternativas adicionales, el material de acoplamiento puede ser un compuesto mercaptoorganometálico tal como mercaptopropiltrimetoxisilano o mercaptometiltriethoxisilano o las mezclas de los mismos.

En una realización no limitante alternativa, el material de acoplamiento puede ser un compuesto mercaptoorganometálico en el que el grupo mercapto está bloqueado, es decir, el átomo de hidrógeno del mercapto está reemplazado con otro grupo. Los compuestos mercaptoorganometálicos bloqueados pueden tener un heteroátomo o carbono insaturado unido directamente al azufre a través de un enlace individual. Algunos ejemplos no limitantes de grupos bloqueantes 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 se usa un compuesto mercaptoorganometálico bloqueado como material de acoplamiento, se puede añadir un agente desbloqueante a la mezcla de compuesto polimérico para desbloquear el compuesto mercaptoorganometálico bloqueado. En una realización no limitante en la que están presentes agua y/o alcohol en la mezcla, se puede usar un catalizador, por ejemplo, aminas terciarias, ácidos de Lewis o tioles, para iniciar y promover la pérdida del grupo bloqueante mediante hidrólisis o alcoholólisis para liberar los correspondientes compuestos mercaptoorganometálicos. Algunos ejemplos no limitantes de mercaptosilanos bloqueados pueden incluir, pero no se limitan a, tioacetato de 2-trietoxisilil-1-etilo, tiooctato de 3-trimetoxi-silil-1-propilo, ditioposfonato de bis-(3-trietoxisilil-1-propil)-metilo, tiofosfinato de 3-trietoxisilil-1-propildimetilo, tiosulfato de 3-trietoxisilil-1-propilmetilo, toluenotiosulfonato de 3-trietoxisilil-1-propilo, y las mezclas de los mismos.

La cantidad de material de acoplamiento que se usa en la presente invención puede variar ampliamente y puede depender del material de acoplamiento particular seleccionado. La cantidad de material de acoplamiento puede ser mayor de un 0,1 % basado en el peso de carga sin tratar. En realizaciones no limitantes alternativas adicionales, la cantidad puede ser de un 0,5 % a un 25 % basado en el peso de carga sin tratar, o de un 1 % a un 20 %, o de un 2 % a un 15 %.

En la presente invención, la carga sin tratar se puede tratar en diversas etapas a lo largo del proceso de preparación. En una realización no limitante de la presente invención, el tratamiento de la suspensión de carga sin tratar con un material de tratamiento (es decir, material de no acoplamiento) puede producirse antes de la formación inicial de la carga sin tratar. En otra realización no limitante, el tratamiento de la suspensión de carga sin tratar con el material de tratamiento (es decir, material de no acoplamiento) se puede producir básicamente inmediatamente después de la formación inicial de la carga sin tratar. En otra realización no limitante más, el tratamiento de la suspensión de carga sin tratar con el material de tratamiento (es decir, material de no acoplamiento) se puede producir en cualquier momento después de la formación inicial de carga sin tratar y antes del secado. En general, la formación inicial de carga se puede observar y/o determinar mediante diversos métodos convencionales conocidos en la técnica. En otra realización no limitante, la formación inicial de carga se puede producir básicamente inmediatamente después de la adición de ácido a la solución de silicato de metal alcalino. En otra realización no limitante, la formación inicial de carga se puede producir cuando están presentes partículas de 5 nm o mayores. En otra realización no limitante más, la formación inicial de carga se puede determinar mediante la medición del tamaño de partícula usando técnicas de dispersión de luz conocidas. En una realización no limitante adicional, se puede usar dispersión de luz por láser para determinar la formación inicial de carga mediante la presencia de partículas que tienen diámetros mayores de 40 nm.

En una realización no limitante de la presente invención, el tratamiento de la suspensión de carga sin tratar con un material de tratamiento (es decir, material de no acoplamiento) se puede producir antes del secado de la suspensión de carga. Además, antes del secado, la suspensión de carga sin tratar se puede tratar con al menos un material de no acoplamiento y al menos un material de acoplamiento para producir la carga tratada. Alternativamente, el tratamiento con el material de no acoplamiento no se produce antes de la formación inicial de la carga sin tratar.

En otra realización no limitante, el tratamiento de la suspensión de carga sin tratar o la suspensión de carga con el material de no acoplamiento se puede producir básicamente inmediatamente después de la formación inicial de la carga sin tratar o inmediatamente después de la formación de la carga tratada con material de acoplamiento y antes del secado.

En otra realización no limitante más, el tratamiento de la suspensión de carga sin tratar o la suspensión de carga formada con material de tratamiento (es decir, material de no acoplamiento) con material de acoplamiento se puede producir en cualquier momento después de la formación inicial de carga sin tratar o básicamente inmediatamente después de la formación de carga tratada con material de no acoplamiento y antes del secado.

En otra realización no limitante, el tratamiento de la suspensión de carga sin tratar con material de no acoplamiento y material de acoplamiento se puede producir simultáneamente, básicamente inmediatamente después de la formación inicial de la carga sin tratar o en cualquier momento después de eso y antes del secado. En realizaciones no limitantes alternativas, el material de tratamiento (es decir, material de no acoplamiento) se puede añadir de forma básicamente simultánea con el ácido o inmediatamente después de la adición de ácido a la solución de silicato de metal alcalino. En realizaciones no limitantes alternativas adicionales, el material de tratamiento (es decir, material de no acoplamiento) puede no estar presente en la solución de silicato de metal alcalino antes de la formación inicial de la carga sin tratar o la adición inicial de ácido. En otra realización no limitante más, el tratamiento de la suspensión de carga sin tratar con un material de tratamiento (es decir, material de no acoplamiento) puede resultar de un tiempo tal que no estén presentes estructuras mesoporosas de plantilla. Las estructuras mesoporosas de plantilla pueden resultar de un proceso mediante el cual se forma una red alrededor de una molécula de plantilla de un modo tal que la retirada de la molécula de plantilla crea una estructura mesoporosa con características morfológicas y/o estereoquímicas relacionadas con las de la molécula de plantilla. Tal proceso se describe en "Template Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas", Chemistry of Materials, (agosto de 1996) vol. 8, n.º 8, pág. 1682.

En una realización no limitante de la presente invención, el tratamiento de la suspensión de carga sin tratar o la suspensión de carga de acoplamiento con el material de no acoplamiento se puede producir antes del secado.

En una realización no limitante de la presente invención, el tratamiento de la suspensión de carga sin tratar o la suspensión de carga de no acoplamiento con el material de acoplamiento se puede producir antes del secado.

En otra realización no limitante, los materiales de no acoplamiento y/o acoplamiento se pueden añadir simultáneamente con la adición de ácido o inmediatamente después de la adición de ácido.

En una realización no limitante adicional, el material de no acoplamiento puede no estar presente en la solución de silicato de metal alcalino antes de la formación inicial de carga sin tratar o la adición inicial de ácido. En otra realización no limitante más, el tratamiento de la suspensión de carga sin tratar con un material de no acoplamiento y/o acoplamiento se puede producir en un momento tal que básicamente no estén presentes estructuras mesoporosas de plantilla. Las estructuras mesoporosas de plantilla pueden resultar de un proceso en el que se forma una red alrededor de una molécula de plantilla de un modo tal que la retirada de la molécula de plantilla puede crear una estructura mesoporosa con características morfológicas y/o estereoquímicas relacionadas con las de la molécula de plantilla.

En realizaciones no limitantes alternativas, el tratamiento de la suspensión de carga sin tratar con el material de no acoplamiento puede ser en la misma etapa que el material de acoplamiento o en cualquier etapa antes o después del tratamiento con el material de acoplamiento siempre que el material de no acoplamiento no esté presente antes de la formación inicial de carga sin tratar.

En una realización no limitante, la carga tratada de la presente invención se puede preparar de acuerdo con el siguiente proceso.

Se puede preparar suspensión de sílice por combinación de silicato de metal alcalino con ácido. Se puede disolver una forma sólida de silicato de metal alcalino en agua para producir una solución de "aditivo". En otra realización no limitante, la solución de "aditivo" se puede preparar por dilución de una solución concentrada de un silicato de metal alcalino acuoso hasta una concentración deseada de metal alcalino. En el presente documento, la cantidad en peso de metal alcalino se informa como "M₂O". En realizaciones no limitantes alternativas, la solución de "aditivo" puede contener de un 1 a un 50 por ciento en peso de SiO₂, o de un 10 a un 25 por ciento en peso, o de un 15 a un 20 por ciento en peso. En realizaciones no limitantes alternativas adicionales, la solución de "aditivo" puede tener una proporción molar de SiO₂:M₂O de 0,1 a 3,9, o de 2,9 a 3,5, o de 3,1 a 3,4.

Una parte de la solución de silicato de metal alcalino acuosa de "aditivo" se puede diluir con agua para preparar una solución de silicato de metal alcalino acuosa "inicial". En realizaciones no limitantes alternativas, esta solución "inicial" puede contener de un 0,1 a un 20 por ciento en peso de SiO_2 , o de un 0,2 a un 15 por ciento en peso, o de un 0,3 a un 10 por ciento en peso. En realizaciones no limitantes alternativas adicionales, esta solución "inicial" puede tener una proporción molar de SiO_2 : M_2O de 0,1 a 3,9, o de 1,6 a 3,9, o de 2,9 a 3,5, o de 3,1 a 3,4.

En una realización no limitante, esta solución de silicato "inicial" puede contener una sal de metal alcalino de un ácido fuerte. Algunos ejemplos no limitantes de sales adecuadas pueden incluir, pero no se limitan a, cloruro de sodio, sulfato de sodio, sulfato de potasio o cloruro de potasio, y otras sales básicamente neutras similares. En una realización no limitante, la cantidad de sal añadida puede ser de 5 a 80 gramos por litro. En otra realización no limitante, en la que la tasa de adición de ácido puede ser más de 30 minutos, la cantidad de sal de metal alcalino puede estar en el intervalo de 5 a 50 gramos por litro.

Se puede añadir ácido a la solución de silicato de metal alcalino acuosa "inicial" con agitación para neutralizar el M_2O presente para formar una primera suspensión de sílice. En realizaciones no limitantes alternativas, al menos un 10 por ciento del M_2O presente en la solución de silicato de metal alcalino acuosa "inicial" se puede neutralizar, o de un 20 a un 50 por ciento, o tanto como un 100 por ciento. El porcentaje de neutralización se puede calcular usando técnicas convencionales conocidas en la técnica. En una realización no limitante, el porcentaje de neutralización se puede calcular suponiendo que un (1) equivalente de ácido fuerte neutraliza un (1) equivalente de M_2O . Por ejemplo, 1 mol (2 equivalentes) de ácido sulfúrico puede neutralizar 1 mol (2 equivalentes) de M_2O . Además, el pH de la mezcla de reacción puede variar. En realizaciones no limitantes alternativas, el pH se puede ajustar a menos de 9,5, o más de 2,6, o menos de 9,0, u 8,5 o menos. El pH se puede medir usando diversas técnicas convencionales conocidas por el experto en la materia. Los valores de pH que se registran en el presente documento y las reivindicaciones se miden de acuerdo con el procedimiento que se describe en la sección de Ejemplos del presente documento.

En general, tanto el periodo de tiempo durante el que se añade el ácido a la solución como la temperatura de la mezcla de reacción durante la adición de ácido pueden variar ampliamente. En realizaciones no limitantes alternativas, el ácido se puede añadir durante un periodo de tiempo de al menos diez (10) minutos, o menos de seis horas, o de 0,5 horas a 5 horas, o de 2 horas a 4 horas. En realizaciones no limitantes alternativas, la temperatura de la mezcla de reacción durante la adición de ácido puede ser al menos 20 °C, o menos de 100 °C, o de 30 °C a 100 °C, o de 40 °C a 88 °C.

Los ácidos adecuados para neutralización pueden variar ampliamente. La selección del ácido depende tanto de la tasa a la que se añade el ácido a la solución como de la temperatura de la solución durante la adición del ácido. En general, los ácidos adecuados pueden incluir cualquier ácido o material ácido que pueda ser básicamente soluble en agua y pueda reaccionar con el silicato de metal alcalino para neutralizar el álcali del mismo. Algunos ejemplos no limitantes pueden incluir, pero no se limitan a, ácidos minerales y otras sales ácidas, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido sulfuroso, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido acético, y las mezclas de los mismos. En una realización no limitante, se puede usar ácido sulfúrico.

En una realización no limitante, se puede usar ácido débil gaseoso para neutralizar la solución de silicato de metal alcalino. Algunos ejemplos no limitantes de tales ácidos gaseosos pueden incluir, pero no se limitan a, dióxido de carbono, dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno, cloro y las mezclas de los mismos. En una realización no limitante, se puede usar dióxido de carbono.

En una realización no limitante, la primera suspensión de sílice se puede dejar que decante durante un periodo de tiempo. La cantidad de tiempo puede variar ampliamente. En realizaciones no limitantes alternativas, el periodo de tiempo puede ser de 0,5 a 50 horas, o de 5 a 36 horas, o de 12 a 24 horas. En una realización no limitante, la primera suspensión de sílice se puede lavar durante la decantación para retirar sales en la primera suspensión de sílice.

En una realización no limitante, el material de tratamiento (es decir, material de no acoplamiento) y/o el material de acoplamiento se pueden añadir a la primera suspensión de sílice. En realizaciones no limitantes alternativas, el material de tratamiento (es decir, material de no acoplamiento) y/o el material de acoplamiento se pueden añadir antes de la decantación, durante la decantación o después de la decantación para producir suspensión de sílice tratada.

En una realización no limitante adicional, el lavado se puede conseguir por dilución de la primera suspensión de sílice con agua para formar una segunda suspensión de sílice. En general, la cantidad de agua que se usa puede variar ampliamente. En realizaciones no limitantes alternativas, la cantidad de agua añadida puede ser suficiente para reducir la concentración de sílice en la solución de un modo tal que la segunda suspensión de sílice pueda contener menos de un 15 por ciento en peso de SiO_2 , o menos de un 10 por ciento en peso, o de un 0,5 a un 8 por ciento en peso, o de un 1 a un 7 por ciento en peso. En realizaciones no limitantes alternativas, la cantidad de agua añadida puede ser suficiente para reducir la concentración de sal en la solución de un modo tal que la segunda suspensión de sílice pueda contener menos de un 10 por ciento en peso de sal, o menos de un 5 por ciento en peso,

o de un 0,1 a un 3 por ciento en peso, o de un 0,3 a un 1 por ciento en peso.

En una realización no limitante, se puede añadir floculante a la segunda suspensión de sílice. Los floculantes adecuados para su uso en la presente invención se pueden seleccionar entre una amplia diversidad de materiales conocidos en la técnica. En un ejemplo no limitante, el floculante puede ser un floculante catiónico tal como, pero no limitado a, cloruro de polidimetildialilamonio. La cantidad de floculante añadida puede valer ampliamente. En realizaciones no limitantes alternativas, el floculante puede estar presente en una cantidad de un 0,005 a un 0,5 % en peso de la sílice en la segunda suspensión de sílice, o de un 0,05 un 0,25 % en peso, o de un 0,1 un 0,2 % en peso.

En realizaciones no limitantes adicionales, la etapa de dilución se puede repetir al menos una vez más.

La temperatura de la segunda suspensión de sílice puede variar. En realizaciones no limitantes alternativas, puede ser al menos 25 °C, o de 45 °C a 97 °C.

En una realización no limitante, el material de tratamiento (es decir, material de no acoplamiento) y/o el material de acoplamiento se pueden añadir a la segunda suspensión de sílice para producir suspensión de sílice tratada. En realizaciones no limitantes alternativas adicionales, el material de tratamiento (es decir, material de no acoplamiento) y/o el material de acoplamiento se pueden añadir antes de añadir floculante, de forma básicamente simultánea con la adición de floculante, o después de la adición de floculante.

En una realización no limitante, se puede añadir otra parte de la solución de silicato de metal alcalino acuosa de "aditivo" y el ácido a la segunda suspensión de sílice durante un periodo de tiempo para formar una tercera suspensión de sílice. En una realización no limitante, la solución de "aditivo" y el ácido se añaden simultáneamente a la segunda suspensión de sílice. En realizaciones no limitantes alternativas, la adición se puede completar en un periodo de 5 a 400 minutos, o de 30 a 360 minutos, o de 45 a 240 minutos. La cantidad de solución de "aditivo" usada puede variar. En realizaciones no limitantes alternativas, la cantidad de solución de "aditivo" puede ser tal que la cantidad de SiO₂ añadida puede ser de 0,1 a 50 veces la cantidad de SiO₂ presente en la solución de silicato de metal alcalino acuosa "inicial", o de 0,5 a 30 veces. Los ácidos adecuados para su uso en esta etapa de neutralización pueden variar ampliamente. Como se ha mencionado anteriormente, el ácido puede ser lo suficientemente fuerte para neutralizar el silicato de metal alcalino. Algunos ejemplos no limitantes de tales ácidos pueden incluir los que se han desvelado anteriormente en el presente documento. Además, la cantidad de ácido o material ácido usada puede variar.

En realizaciones no limitantes alternativas, la cantidad de ácido añadida puede ser tal que al menos un 20 por ciento del M₂O contenido en la solución de "aditivo" añadido durante la adición se puede neutralizar, o al menos un 50 por ciento, o un 100 por ciento del M₂O.

En realizaciones no limitantes alternativas, el pH se puede mantener en menos de 10, o menos de 9,5, o 9,0 o menos de 8,5.

En una realización no limitante, se puede dejar que la tercera suspensión de sílice decante durante un periodo de tiempo. En una realización no limitante adicional, se puede añadir agua para diluir la tercera suspensión. Las etapas de decantación y dilución que se han descrito anteriormente en el presente documento para la segunda suspensión de sílice son aplicables a la tercera suspensión de sílice.

En una realización no limitante, el material de tratamiento (es decir, material de no acoplamiento) y/o el material de acoplamiento se pueden añadir a la tercera suspensión de sílice para producir suspensión de sílice tratada. En realizaciones no limitantes adicionales, el material de tratamiento se puede añadir antes, durante o después de la decantación.

En realizaciones no limitantes alternativas de la presente invención, la primera, la segunda, la tercera suspensiones de sílice o suspensiones de sílice posteriores se pueden tratar con material de tratamiento (es decir, material de no acoplamiento) y/o material de acoplamiento elegidos entre los que se han enumerado anteriormente en el presente documento, en una cantidad elegida entre los intervalos que se han desvelado anteriormente en el presente documento. En realizaciones no limitantes alternativas, el material de tratamiento (es decir, material de no acoplamiento) y/o el material de acoplamiento se pueden añadir durante o después de etapas posteriores de filtración, o lavado de la primera, la segunda, la tercera suspensiones de sílice o suspensiones de sílice posteriores producidas en la descripción del proceso anterior.

Después del tratamiento con material de no acoplamiento y/o material de acoplamiento, a continuación se puede añadir ácido a la suspensión de sílice tratada con agitación para ajustar el pH de la suspensión de sílice tratada. En realizaciones no limitantes alternativas, la cantidad de ácido añadida puede ser tal que el pH puede ser menos de 7,0 o mayor que 2,6, o de 3,0 a 6,0, o de 4 a 5. Los ácidos adecuados para su uso en esta etapa pueden variar ampliamente. Como se ha indicado anteriormente, en general el ácido puede ser bastante fuerte para reducir el pH de la mezcla a los intervalos que se han desvelado anteriormente. Algunos ejemplos no limitantes de tales ácidos

pueden incluir los que se han descrito anteriormente en el presente documento.

En otra realización no limitante, la carga tratada de la presente invención se puede preparar de acuerdo con el siguiente proceso. Se puede preparar una solución de "aditivo" y una solución "inicial" como se ha descrito en el proceso anterior. Además, se puede añadir ácido a la solución de silicato de metal alcalino acuosa "inicial" como se ha descrito anteriormente para neutralizar al menos parcialmente el M_2O presente para formar una primera suspensión de sílice. La solución "inicial", con o sin la adición de ácido, se denomina "fondo de precipitación". En una realización no limitante, el fondo de precipitación no contiene ningún silicato de metal alcalino. La temperatura del fondo de precipitación puede variar. En realizaciones no limitantes, la temperatura puede ser de 20 °C al punto de ebullición de la suspensión, de 25 °C a 100 °C, o de 30 °C a 98 °C.

Después de la formación del "fondo de precipitación", puede comenzar una etapa adicional simultánea en la que el silicato metálico acuoso y el ácido se pueden añadir de forma básicamente simultánea al "fondo de precipitación". La suspensión resultante se denomina "suspensión de adición simultánea". El tiempo para completar la etapa de adición simultánea puede variar con la cantidad de reactivos añadidos. En realizaciones no limitantes alternativas, el periodo de tiempo puede ser de 10-360 minutos, o de 20-240 minutos, o de 30-180 minutos. El silicato metálico acuoso se puede elegir entre una amplia diversidad de silicatos. En una realización no limitante, el silicato que se usa en la etapa de adición simultánea puede ser el mismo que el silicato inicial. En realizaciones no limitantes alternativas, la cantidad de silicato metálico que se añade durante la etapa de adición simultánea puede ser de 1 a 100 veces la cantidad añadida durante la etapa de formación del fondo de precipitación, o de 2 a 50 veces, o de 3 a 30 veces.

En otra realización no limitante, en la que no está presente ninguna solución de silicato de metal alcalino acuosa en el fondo de precipitación, la cantidad de silicato metálico que se añade durante la etapa de adición simultánea puede ser tal que se alcance una concentración de sílice objetivo al final de la etapa de adición simultánea. En realizaciones no limitantes alternativas, la concentración de sílice objetivo puede ser de 1 a 150 g/l, o de 10 a 120 g/l, o de 50 a 100 g/l.

En realizaciones no limitantes alternativas, durante la etapa de adición simultánea, se puede añadir ácido en una cantidad tal que se mantenga una concentración deseada de óxido metálico sin reaccionar, o se mantenga un nivel de pH deseado, o se mantenga un cambio deseado en la concentración de óxido metálico o de nivel de pH con respecto al tiempo durante toda la etapa de adición simultánea. En una realización no limitante adicional, se puede añadir ácido durante la etapa de adición simultánea a una tasa tal que la cantidad de concentración de óxido metálico sin reaccionar calculada en la "suspensión de adición simultánea" sea básicamente la misma que la cantidad de concentración de óxido metálico sin reaccionar medida en el "fondo de precipitación". En realizaciones no limitantes alternativas adicionales, el pH objetivo para la "suspensión de adición simultánea" puede ser al menos 6, o no más de 12, o de 7 a 10. En una realización no limitante, durante la etapa de adición simultánea, el flujo de silicato metálico y el flujo de ácido se pueden iniciar básicamente al mismo tiempo. En realizaciones no limitantes alternativas, uno del flujo de ácido o el flujo de silicato metálico puede comenzar primero para conseguir un pH objetivo antes de la adición tanto de ácido como de silicato metálico de forma básicamente simultánea. El pH se puede mantener usando diversas técnicas convencionales conocidas por el experto en la materia. Los valores de pH que se registran en el presente documento y las reivindicaciones se miden de acuerdo con el procedimiento que se describe en la sección de Ejemplos del presente documento.

La temperatura de la etapa de adición simultánea puede variar en los intervalos que se han identificado anteriormente en el presente documento para la etapa de formación del fondo de precipitación. En una realización no limitante, la temperatura puede ser básicamente la misma que para la etapa de formación del fondo de precipitación. En otra realización no limitante, la temperatura objetivo puede ser diferente de la etapa de formación del fondo de precipitación.

En una realización no limitante, el material de tratamiento se puede añadir a la suspensión de sílice durante la etapa de adición simultánea para producir suspensión de sílice tratada.

En una realización no limitante, los flujos de reactivo se pueden detener y la suspensión de adición simultánea se puede dejar que envejezca. La etapa de envejecimiento se puede implementar en cualquier momento durante la etapa de adición simultánea. La temperatura y el tiempo de la etapa de envejecimiento pueden variar ampliamente. En realizaciones no limitantes alternativas, el periodo de tiempo puede ser de 1 minuto a 24 horas, o de 3 horas a 8 horas, o de 10 minutos a 1 hora. En realizaciones no limitantes alternativas, la temperatura de la suspensión de adición simultánea puede ser de 20 °C al punto de ebullición de la suspensión, o de 40 °C a 100 °C.

En una realización no limitante, se puede añadir básicamente la totalidad del silicato metálico acuoso durante la etapa de formación del fondo de precipitación y solo se puede añadir el ácido durante la etapa de adición simultánea. En esta realización, la concentración o el pH del óxido metálico sin reaccionar básicamente constante pueden no mantenerse durante la etapa de adición simultánea.

La etapa de adición simultánea se puede repetir más veces según se desee. Las suspensiones resultantes se pueden denominar "segunda suspensión de adición simultánea", "tercera suspensión de adición simultánea", etc. En realizaciones no limitantes alternativas, las cantidades de silicato metálico acuoso y ácido pueden ser diferentes de la adición simultánea inicial y pueden variar de un 0,1 a un 100 % del material usado en la primera adición simultánea.

En realizaciones no limitantes alternativas, el material de tratamiento se puede añadir durante la segunda suspensión de adición simultánea, o la tercera suspensión de adición simultánea, o una suspensión de adición simultánea posterior para producir suspensión de sílice tratada.

En una realización no limitante alternativa, después de la finalización de la etapa o etapas de adición simultánea, se puede llevar a cabo una "etapa de envejecimiento de adición simultánea posterior".

En una realización no limitante con el envejecimiento de adición simultánea posterior, todos los flujos de reactivo se pueden detener básicamente y la suspensión de sílice, denominada "suspensión de envejecimiento", se puede dejar que repose y envejezca. En realizaciones no alternativas, con el envejecimiento de adición simultánea posterior, se puede permitir que el ácido y/o el silicato metálico continúen influyendo a la suspensión de envejecimiento hasta que se consiga un pH de envejecimiento objetivo; a continuación todos los flujos de reactivos se pueden detener básicamente y se puede dejar que envejezca la suspensión de envejecimiento, opcionalmente con agitación durante un periodo de tiempo. El pH de la etapa de envejecimiento de adición simultánea posterior puede variar ampliamente. En realizaciones no limitantes alternativas, el pH de la etapa de envejecimiento simultánea posterior puede ser básicamente el mismo que el pH al final de la etapa de adición simultánea, o el pH puede ser al menos 6, o no mayor de 10, o de 8 a 9. En realizaciones no limitantes alternativas, el tiempo de envejecimiento puede ser de 5 minutos a varios días, o de 15 minutos a 10 horas, o de 30 a 180 minutos. La temperatura de envejecimiento puede variar ampliamente. En realizaciones no limitantes alternativas, la temperatura de envejecimiento puede ser básicamente la misma que la temperatura al final de la etapa de adición simultánea, o la temperatura puede ser mayor que la temperatura de la etapa de adición simultánea, o la temperatura puede ser tan alta como el punto de ebullición de la suspensión de envejecimiento.

En una realización no limitante, la suspensión de envejecimiento se puede tratar con el material de tratamiento para producir suspensión de sílice tratada.

Al final de la etapa de envejecimiento simultánea posterior, o al final de la etapa de adición simultánea cuando no se lleva a cabo ninguna etapa de envejecimiento de adición simultánea posterior, puede tener lugar una etapa de ajuste de pH de suspensión final. La suspensión se denomina "suspensión de ajuste de pH". En una realización no limitante, la temperatura para el ajuste de pH final puede ser básicamente la misma que la temperatura al final de la etapa previa; es decir, la etapa de adición simultánea o la etapa de envejecimiento de adición simultánea posterior. En otra realización no limitante, la temperatura se puede ajustar a una temperatura diana que puede variar. En realizaciones no limitantes alternativas, la temperatura puede ser de 40 °C al punto de ebullición, o de 60 °C a 100 °C. En realizaciones no limitantes alternativas, el ajuste de pH final puede incluir adición de ácido, silicato metálico o base a la suspensión de ajuste de pH en una cantidad tal que se alcance un pH objetivo. Cuando se alcanza el valor de pH objetivo, la suspensión se denomina "suspensión ajustada de pH final". El pH diana para la suspensión ajustada de pH final puede variar ampliamente. En realizaciones no limitantes, el pH diana puede ser básicamente el mismo que el pH de envejecimiento simultáneo posterior, o al menos 2, o no mayor de 9, o de 3 a 7, o de 4 a 6.

Los ácidos adecuados para la neutralización en las etapas que se han descrito anteriormente pueden variar ampliamente. La selección del ácido puede depender de la tasa a la que se añade el ácido a la solución y la temperatura de la solución durante la adición de ácido. Los ácidos adecuados pueden incluir cualquier ácido o material ácido que pueda ser básicamente soluble en agua y pueda reaccionar con silicato de metal alcalino para neutralizar el álcali de los mismos. Algunos ejemplos no limitantes pueden incluir, pero no se limitan a, ácidos minerales y sus sales ácidas, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido sulfuroso, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido acético. En una realización no limitante, se puede usar ácido sulfúrico.

En una realización no limitante, la suspensión de ajuste de pH se puede tratar con material de tratamiento (es decir, material de no acoplamiento) y/o material de acoplamiento para producir suspensión de sílice tratada.

En otra realización no limitante, se puede añadir floculante a la suspensión de envejecimiento de adición simultánea posterior. Los floculantes adecuados y la cantidad añadida se pueden seleccionar entre los que se han descrito anteriormente en el presente documento.

En realizaciones no limitantes alternativas de la presente invención, la suspensión de sílice de la etapa de adición simultánea, la etapa de envejecimiento simultáneo posterior, la etapa de ajuste de pH o la etapa de suspensión ajustada de pH final se pueden tratar con material de tratamiento (es decir, material de no acoplamiento) y/o material de acoplamiento seleccionados entre los que se han enumerado anteriormente en el presente documento, en una cantidad seleccionada entre los intervalos que se han desvelado anteriormente en el presente documento. En

realizaciones no limitantes alternativas, el material de tratamiento (es decir, material de no acoplamiento) y/o el material de acoplamiento se pueden añadir durante o después de etapas posteriores de filtración, o lavado de la suspensión de sílice de la etapa de adición simultánea, la etapa de envejecimiento simultáneo posterior, la etapa de ajuste de pH y la etapa de suspensión ajustada de pH final.

5 En general, para los métodos de preparación de carga que se han descrito anteriormente, el grado de agitación usado en las diversas etapas puede variar considerablemente. La agitación que se emplea durante la adición de uno o más reactivos sería al menos suficiente para proporcionar una dispersión exhaustiva de los reactivos y la mezcla de reacción de modo que se minimicen o se eviten básicamente más de lo trivial concentraciones de reactivos
10 localmente altas y se asegure que la deposición de sílice se produce de forma básicamente uniforme.

Para los métodos de preparación de sílice que se han descrito anteriormente, la suspensión de sílice se puede separar usando técnicas convencionales para separar básicamente sólidos de al menos una parte del líquido. Algunos ejemplos no limitantes de técnicas de separación pueden incluir, pero no se limitan a, filtración,
15 centrifugación, decantación, y similares.

En una realización no limitante, después de la separación, la suspensión de sílice se puede lavar usando diversos procedimientos conocidos para el lavado de sólidos. En una realización no limitante adicional, se puede hacer pasar agua a través de una torta de filtro de suspensión de sílice tratada o sin tratar. En realizaciones no limitantes
20 alternativas, se pueden emplear uno o más ciclos de lavado, según se desee. Un fin del lavado de la suspensión de sílice puede ser retirar la sal formada por la etapa o etapas de neutralización hasta niveles deseablemente bajos. Las etapas de separación y lavado se pueden llevar a cabo un número de veces sucesivas hasta que la sal se haya retirado básicamente. En realizaciones no limitantes alternativas, la suspensión de sílice tratada o sin tratar se puede lavar de un modo tal que la concentración de sal en la carga tratada seca sea menor o igual que un 2 por ciento en
25 peso, o menor o igual que un 1 por ciento en peso.

En general, la suspensión de sílice se puede secar usando una o más técnicas conocidas por el experto en la materia. Algunos ejemplos no limitantes pueden incluir, pero no se limitan a, secado de la suspensión de sílice en un horno de aire, horno de vacío, secadora giratoria, o secado por pulverización en una columna de aire caliente, o
30 secadora instantánea giratoria. Algunos ejemplos de secadoras de pulverización pueden incluir atomizadores giratorios y secadoras de pulverización con boquilla. La temperatura a la que se consigue el secado puede variar ampliamente. En una realización no limitante, la temperatura de secado puede estar por debajo de la temperatura de fusión de la carga tratada. En realizaciones no limitantes alternativas, la temperatura de secado puede ser menor de 700 °C o mayor de 100 °C, o de 200 °C a 500 °C, o de 100 °C a 350 °C. En realizaciones no limitantes alternativas,
35 el proceso de secado puede continuar hasta que la carga tratada tenga propiedades características de un polvo o un microgránulo.

En una realización no limitante de la presente invención, la suspensión de carga tratada se puede tratar con el material de tratamiento antes de iniciar el proceso de secado indicado anteriormente.
40

Después del secado, la carga tratada puede contener agua de hidratación. La cantidad de agua presente en la carga tratada puede variar. En realizaciones no limitantes alternativas, el agua puede estar presente en una cantidad de un 0,5 % a un 20 % en peso de la carga tratada. Al menos una parte de esta agua puede ser agua libre. Como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, "agua libre" indica el agua que se puede desprender al menos
45 parcialmente por secado a una temperatura de 100 °C a 200 °C. En una realización no limitante, el agua libre puede constituir de un 1 % a un 10 % en peso del agua presente en la carga tratada. En otra realización no limitante, el agua libre se puede desprender al menos parcialmente mediante el calentamiento de la carga tratada durante al menos 24 horas a una temperatura de al menos 105 °C. Como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, cualquier cantidad de agua remanente en la carga tratada después de tal proceso o procesos de
50 secado se puede denominar "agua unida". En una realización no limitante, el agua unida se puede retirar al menos parcialmente mediante el calentamiento adicional de la carga tratada a temperaturas de calcinación tales como, por ejemplo, de 1000 a 1200 °C. En realizaciones no limitantes alternativas, el agua unida puede constituir de un 2 a un 10 % en peso, o de un 6 a un 8 % en peso de la carga tratada.

55 En una realización no limitante, la carga tratada de la presente invención se puede someter a técnicas de reducción de tamaño convencionales. Tales técnicas se conocen en la técnica y se pueden mostrar a modo de ejemplo mediante molienda y pulverización. En una realización no limitante adicional, se puede emplear molienda accionada por fluidos usando aire o vapor supercalentado como fluido de trabajo. Los molinos accionados por fluidos se conocen en la técnica. En una realización no limitante, se pueden suspender las partículas sólidas en los molinos accionados por fluidos en una corriente de gas y transportarlas a alta velocidad en una ruta circular o elíptica. Se produce cierta reducción cuanto las partículas golpean o se rozan contra las paredes de la cámara de confinamiento, pero una parte significativa de la reducción se cree que está causada por el desgaste entre partículas.
60

En otra realización no limitante, la carga tratada de la presente invención se puede modificar con uno o más
65 materiales que revisten, revisten parcialmente, impregnan, y/o impregnan parcialmente la carga. Se puede usar una amplia diversidad de materiales conocidos para este fin. En general, el tipo de material usado depende del efecto

deseado. Algunos ejemplos no limitantes de tales materiales adecuados para su uso pueden incluir, pero no se limitan a, polímeros orgánicos, tales como pero no limitados a, aceites de hidrocarburo, poliésteres, poliamidas, poliolefinas, resinas fenólicas, resinas de aminoplast, polisiloxanos, polisilanos, y las mezclas de los mismos. La etapa de modificación se puede conseguir básicamente en cualquier momento durante o después de la formación de la carga tratada.

La carga tratada de la presente invención puede tener un área superficial BET que puede variar ampliamente. En realizaciones no limitantes alternativas, el área superficial BET puede ser de 25 a 1000 m²/g, o de 75 a 250 m²/g. Además, la carga tratada de la presente invención puede tener un área superficial específica CTAB que varía ampliamente. En realizaciones no limitantes alternativas, el área superficial específica CTAB puede ser de 5 a 750 m²/g, o de 25 a 500 m²/g, o de 75 a 250 m²/g. CTAB es una medida del área superficial externa de la carga tratada y se puede determinar usando diversos métodos convencionales conocidos en la técnica. Los valores CTAB que se indican en el presente documento y en las reivindicaciones se miden de acuerdo con el Método Estándar Francés (norma francesa NFT 45-007, Primary Materials for the Rubber Industry: Precipitated Hydrated Silica, Sección 5.12, Método A, pág. 64-71, noviembre de 1987) que mide el área superficial específica externa mediante la determinación de la cantidad de CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio) antes y después de adsorción a un pH de 9,0 a 9,5, usando una solución del tensioactivo aniónico Aerosol OT[®] como patrón. A diferencia de otros métodos CTAB conocidos que usan filtración para separar la carga, el Método Estándar Francés usa centrifugación. La cantidad de CTAB adsorbida para un peso dado de carga tratada y el espacio ocupado por la molécula de CTAB se usan para calcular el área superficial específica externa de la carga tratada. El valor del área superficial específica externa se expresa en metros cuadrados por gramo. El procedimiento detallado usado para determinar los valores CTAB que se indican en el presente documento y en las reivindicaciones se expone en los Ejemplos.

En una realización no limitante de la presente invención, la carga tratada puede tener un área superficial BET menor que una carga comparable sin tratamiento. En otra realización no limitante, la carga tratada de la presente invención puede tener un valor de área superficial BET menor que su área superficial CTAB.

La carga tratada de la presente invención también se puede usar en diversas aplicaciones tales como en separadores de batería. Además, la carga tratada de la presente invención se puede incluir en una amplia diversidad de composiciones poliméricas orgánicas tales como, pero no limitadas a, resinas plásticas, termoplásticas y termoestables, elastómeros y cauchos. Algunos ejemplos no limitantes de tales composiciones poliméricas se describen en *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, cuarta edición, 1996, volumen 19, pág. 881-904, cuya descripción se incorpora en el presente documento por referencia. En realizaciones no limitantes alternativas, la carga tratada se puede mezclar con el polímero o los componentes polimerizables del mismo mientras que la forma física del polímero o los componentes polimerizables puede ser una forma sólida o un líquido para formación de compuestos tal como una solución, suspensión, látex, dispersión, y similar. Las composiciones poliméricas que contienen la carga tratada se pueden moler, mezclar, moldear y opcionalmente curar de una forma conocida en la técnica, para formar un artículo polimérico. En realizaciones no limitantes alternativas, el artículo polimérico puede tener dispersas en el mismo de 10 a 150 partes por 100 partes de polímero de carga tratada.

La presente invención se describe más particularmente en los siguientes ejemplos, que se pretende que sean únicamente ilustrativos, dado que serán evidentes numerosas modificaciones y variaciones en los mismos para los expertos en la materia. A menos que se especifique de otro modo, todas las partes y todos los porcentajes son en peso.

Ejemplos

El siguiente método de área superficial usa una solución de 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 valorador automático Metrohm 751 Titrino, equipado con una bureta de 50 mililitros intercambiable Metrohm "Snap-In" y un colorímetro de sonda Brinkmann modelo PC 910 equipado con un filtro de 550 nm. Además, se usó un equipo Mettler Toledo HB43 o equivalente para determinar la pérdida de humedad de la carga y una centrífuga Fisher Scientific Centrifric[™] modelo 225 para la separación de la carga y la solución de CTAB residual. El exceso de CTAB se determinó por autovaloración con una solución de Aerosol OT[®] hasta que se obtuvo la turbidez máxima que se detecta con el colorímetro de sonda. El punto de turbidez máxima se tomó como correspondiente a una lectura en milivoltios de 150. Conociendo la cantidad de CTAB adsorbida para un peso dado de carga y el espacio ocupado por la molécula de CTAB, se calcula el área superficial específica externa de la carga tratada y se informa en metros cuadrados por gramo basado en el peso seco.

Las soluciones requeridas para el ensayo y la preparación incluyeron un tampón de pH 9,6, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), sulfosuccinato de dioctilo de sodio (Aerosol OT) e hidróxido de sodio 1 N. La solución tampón de pH 9,6 se preparó por disolución de 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 hidróxido de sodio 1 N. La solución se mezcló y se diluyó hasta el volumen. Se preparó la solución de CTAB usando 11,0 g ± 0,005 g de CTAB en polvo (bromuro de cetiltrimetilamonio, también

conocido como bromuro de hexadecil-trimetilamonio, Fisher Scientific Inc., calidad técnica) en un plato para pesar. El polvo de CTAB se transfirió a un vaso de precipitados de 2 litros, aclarando el plato para pesar con agua desionizada. Se añadieron aproximadamente 700 mililitros de la solución tampón de pH 9,6 y 1000 mililitros de agua destilada o desionizada al vaso de precipitados de 2 litros y se agitaron con un agitador magnético. Se puso un vidrio de reloj grande sobre el vaso de precipitados y el vaso de precipitados se agitó a temperatura ambiente hasta que se disolvió totalmente el CTAB. La solución se transfirió a un matraz volumétrico de 2 litros aclarando el vaso de precipitados y el agitador con agua desionizada. Se dejó que se disiparan las burbujas, y se diluyó hasta el volumen con agua desionizada. Se añadió un agitador grande y se mezcló sobre un agitador magnético durante aproximadamente 10 horas. La solución de CTAB se puede usar después de 24 horas y durante solo 15 días. La solución de Aerosol OT[®] (sulfosuccinato de dioctilo de sodio, Fisher Scientific Inc., 100 % sólido) se preparó usando 3,46 g ± 0,005 g en un plato para pesar. El Aerosol OT se aclaró en un vaso de precipitados de 2 litros que contenía aproximadamente 1500 mililitros de agua desionizada y un agitador grande. La solución de Aerosol OT se disolvió y se aclaró en un matraz volumétrico de 2 litros. La solución se diluyó hasta la marca de volumen de 2 litros en el matraz volumétrico. La solución de Aerosol OT[®] se dejó envejecer durante un mínimo de 12 días antes de su uso. El Aerosol OT caduca a los 2 meses después de la fecha de preparación.

Antes de la preparación de la muestra de área superficial, se verificó el pH de la solución de CTAB y se ajustó a un pH de 9,6 ± 0,1 usando una solución 1 N de hidróxido de sodio. Para los cálculos del ensayo se preparó una muestra de blanco y se analizó. Se pipetearon 5 mililitros de solución de CTAB y se añadieron 55 mililitros de agua desionizada a un vaso de precipitados de 150 mililitros y se analizó en un valorador automático Metrohm 751 Titrimo. El valorador automático se programó para la determinación del blanco y de las muestras con los siguientes parámetros: densidad de puntos de medición = 2, deriva de señal = 20, tiempo de equilibrio = 20 segundos, volumen de inicio = 0 ml, volumen de parada = 35 ml, y punto final fijo = 150 mV. La punta de la bureta y la sonda del colorímetro se pusieron justo debajo de la superficie de la solución, situadas de un modo tal que la punta y la longitud de la trayectoria de la foto sonda estuvieran completamente sumergidas. Tanto la punta como la foto sonda estuvieron básicamente equidistantes del fondo del vaso de precipitado y no se tocaron entre sí. Con agitación mínima (ajustada a 1 en el agitador Metrohm 728, el colorímetro se ajustó a un 100 % de T antes de la determinación de cada blanco y cada muestra y se inició la valoración con la solución de Aerosol OT[®]. El punto final se registró como el volumen (ml) de patrón a 150 mV.

Para la preparación de la muestra de ensayo, se pesaron aproximadamente 0,30 gramos de la carga en polvo en un recipiente de 50 mililitros con un agitador. Las muestras de carga granuladas se dividieron (antes de molienda y pesada) para obtener una submuestra representativa. Se usó una trituradora de tipo molino de café para moler los materiales granulados. A continuación, se pipetearon 30 mililitros de la solución de CTAB de pH ajustado al recipiente de muestra con los 0,30 gramos de la carga en polvo. A continuación se mezclaron la carga y la solución de CTAB en un agitador durante 35 minutos. Cuando se completó la mezcla, la carga y la solución de CTAB se centrifugaron durante 20 minutos para separar la carga y el exceso de solución de CTAB. Cuando se completó la centrifugación, la solución de CTAB se pipeteó en un recipiente limpio menos los sólidos separados, denominados "centrifugado". Para la muestra de análisis, se pusieron 50 mililitros de agua desionizada en un vaso de precipitados de 150 mililitros con un agitador. A continuación, se pipetearon 10 mililitros del centrifugado de la muestra para análisis en el mismo vaso de precipitados. La muestra se analizó usando la misma técnica y el mismo procedimiento programado que se usó para la solución de blanco.

Para la determinación del contenido de humedad, se pesaron aproximadamente 0,2 gramos de sílice en el equipo Mettler Toledo HB43 mientras se determinaba el valor de CTAB. El analizador de humedad se programó a 105 °C con un corte de criterio de secado de 5. Se registró la pérdida de humedad en el punto más cercano a ± 0,1 %.

El área superficial externa se calculó usando la siguiente ecuación,

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

en la que,

V_o = volumen en ml de Aerosol OT[®] que se usa en la valoración del blanco.

V = volumen en ml de Aerosol OT[®] que se usa en la valoración de la muestra.

W = peso de la muestra en gramos.

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

En los siguientes Ejemplos, se midió la densidad aparente compactada (ATD) de acuerdo con el método de ensayo de densidad aparente compactada de la norma ISO 787/11, "General Method of Tests for Pigments and Extenders - Part 11: Determination of Tamped Volume and Apparent Density After Tamping", primera edición, 1981-10-1, con las siguientes excepciones: (1) la muestra no se secó antes de la medición de ATD, y (2) la muestra no se tamizó antes de la medición de ATD.

En los Ejemplos, se midió el área superficial BET de acuerdo con la norma ASTM D 1993-91.

El pH de la suspensión de carga se midió usando un medidor Oakton pH 100 Series o un equipo Orion Ross Combination pH Electrode con conector BNC fabricado por Thermo Electron Corporation y adquirido en Fisher Scientific. El electrodo en la preparación para análisis tiene el orificio de carga de electrodo abierto, y para mantener un caudal adecuado, se añadió solución Ross pH Electrode Fill (número de producto de Orion 8100073) solución de cloruro de potasio molar (KCl) para cubrir el extremo del alambre. El medidor de pH se preparó para análisis mediante la recalibración del medidor con tampones de pH de 4, 7 y 10 que son trazables por NIST o una agencia equivalente. Antes de la medición del pH de reacción, la temperatura de la reacción se introdujo manualmente en el medidor de pH Oakton. El electrodo se aclaró con agua desionizada y se sumergió en la mezcla de reacción dejando de 2 a 3 minutos para que el electrodo entrara en equilibrio. Se registró el valor de pH presentado. El electrodo se retiró y se aclaró exhaustivamente con agua desionizada y se secó suavemente con un tejido absorbente antes de la siguiente medición de pH.

El pH de la carga sin tratar y tratada se midió utilizando un medidor de pH Fisher Scientific Accumet AR50 que tiene una resolución de medición de 0,01 unidades de pH equipado con un electrodo de pH Orion Ross Combination con un conector BNC fabricado por Thermo Electron Corporation y adquirido en Fisher Scientific. El medidor de pH Accumet AR50 usó una sonda de compensación automática de temperatura (ATC) para la medición de la temperatura de solución. El electrodo en la preparación para análisis tenía el orificio de carga de electrodo abierto, y para mantener un caudal adecuado, se añadió solución Ross pH Electrode Fill (número de producto de Orion 8100073), solución de cloruro de potasio molar (KCl) para cubrir el extremo del alambre y estuvo al menos 2,54 cm (una pulgada) por encima del nivel de la muestra cuando se sumergió. Después de abrir el orificio de llenado y tras la adición de la solución de llenado de KCl, se dejó que el electrodo se equilibrara durante al menos 15 minutos en tampón de pH 7 antes de la recalibración y el análisis de pH. Para proteger al agitador del calentamiento del vaso de precipitado durante las mediciones, se insertó una pieza de material aislante entre el agitador magnético y el vaso de precipitados. El medidor de pH se preparó para análisis mediante la recalibración del medidor con tampones de pH 4, 7 y 10 que son trazables por NIST o una agencia equivalente.

Se puso una muestra de carga que pesaba aproximadamente 5,0 g +/- 0,1 g en un vaso de precipitados de 150 ml que contenía una barra de agitación redonda de teflón magnética, que tenía unas dimensiones de 3,175 cm (1,25 pulgadas) de longitud y 0,795 cm (0,313 pulgadas) de diámetro. La muestra de carga para la determinación de pH se molió hasta polvo con mortero y almirez antes de la medición. Se añadieron aproximadamente 100 ml de agua desionizada al vaso de precipitados que contenía la muestra de carga de 5,0 g +/- 0,1 g. La mezcla se mezcló usando un agitador Fisher Thermix modelo 120MR usando ajustes de intervalo doble entre 2 y 3. El electrodo se aclaró con agua desionizada y se secó suavemente con un tejido absorbente antes de sumergirlo en la solución de muestra con agitación. El valor de pH se registró en el punto más cercano a 0,01 unidades de pH cuando el medidor de pH obtuvo una lectura de valor de pH estable. El electrodo se retiró y se aclaró exhaustivamente con agua desionizada y se secó suavemente con un tejido absorbente antes del siguiente análisis.

Ensayo de dispersión CM10:

El siguiente procedimiento, conocido como ensayo de dispersión CM10, se usó para medir partículas sin dispersar en un compuesto de caucho como se describe a continuación. La medición de no dispersión se expresó en forma de un recuento de CM10 que fue la suma de todos los aglomerados sin dispersar mayores o iguales que una rejilla de 0,3 mm. Por ejemplo, si hay dos aglomerados en la rejilla de 0,3 mm y un aglomerado en la rejilla de 0,6 mm, entonces el recuento de CM10 fue igual a 3.

Se usó el siguiente compuesto de caucho en el ensayo de dispersión de CM10 para medir el recuento de CM10. El compuesto de caucho se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1

Tiempo, min	Velocidad del rotor de la mezcladora, RPM	Ingredientes	Peso, gramos
0	35	Polímero, SBR 1778 (100 phr de SBR y 37,5 phr de aceite naftalénico; Ameripol Synpol Corp.)	668
		Mezcla maestra de óxido de hierro rojo (Butil 365, 50 % de Rojo IQ MB 18255; Poly One, Inc.)	24,3

1,5	35	Carga tratada/sin tratar en ejemplos	243
2		Calsol 510 (R. E. Carrol Inc.) mezclado con 50 g de sílice	63,2
4		Descargar - Adquirir temperatura de trabajo	

Los ingredientes anteriores se introdujeron y se mezclaron en una mezcladora interna Kobelco Stewart Boiling modelo "00M" en el orden y con los pesos que se dan en la Tabla 1. La mezcladora se precalentó usando una unidad de control de temperatura automática hasta una temperatura de 37,7 °C antes de que se introdujeran los ingredientes. Se añadieron SBR 1778 y el óxido de hierro rojo y se mezclaron a 35 rpm durante 1,5 minutos comenzada la secuencia de mezcla. A esta mezcla se añadió la carga preparada de acuerdo con la presente invención y se mezcló durante otros 0,5 minutos a 35 rpm. A continuación, se introdujo el Calsol 510, mezclado con 50 gramos de sílice preparada de acuerdo con la presente invención, a la mezcla previa y se mezcló durante un periodo adicional de 2 minutos a 35 rpm. La solución de trabajo se descargó de la mezcladora al final de la secuencia de mezcla. La temperatura interna de la mezcladora al final de la secuencia de mezcla estuvo entre 70 y 85 °C.

Después de la finalización de la secuencia de mezcla en la mezcladora, la solución de trabajo se transfirió a un molino de dos rodillos (molino Ferrel 10") y se inició la operación de molienda. La materia prima de la secuencia de mezcla se situó en un molino de 2 rodillos enfriado a una temperatura de 15 a 20 °C. El espesor de la separación de los rodillos del molino se ajustó entre 0,20" y 0,25" (0,508 cm y 0,635 cm). Una vez estuvo la materia prima de las bandas de mezcladora interna en el molino, se llevaron a cabo dos cortes laterales de cada lado y cuatro rodillos finales en el caucho, respectivamente, mientras se molieron. Después de la molienda, la lámina de caucho se retiró del molino.

Se cortaron dos secciones de 2' x 10' (5,08 cm x 25,4 cm) usando una plantilla de metal de 2' x 10' (5,08 cm x 25,4 cm) de cada extremo de la lámina. Usando unas tijeras, se cortó una tira de 25,4 cm (10 pulgadas) de aproximadamente 0,635 cm (un cuarto de pulgada) de ancho de cada lado de las dos placas de ensayo de caucho de 5,08 cm (2") x 25,4 cm (10"). Resultaron cuatro tiras de 64,5 cm² (10 pulgadas cuadradas) de lámina total. El lado recién cortado de cada tira se examinó con un microscopio Unitron MSL. El campo de visión tuvo un aumento de 10x (W10X).

El aditivo de mezcla maestra de óxido de hierro rojo en este compuesto sirvió como colorante para ayudar en el análisis de dispersión. El fondo de color de caucho rojo resaltó la carga no dispersa. Dado que solo se usó un aditivo seco en este compuesto (carga) no hubo ninguna interferencia en los resultados de la dispersión de otros aditivos secos similares. Una lente del microscopio tenía una rejilla de 0,3 mm en el ocular. El área de cada cuadrado en esta rejilla fue de 0,30 mm y correspondió a 300 micrómetros, y de ese modo dos rejillas correspondieron a 0,60 mm o 600 micrómetros.

Los criterios para la observación de aglomerados de carga no dispersa en el intervalo de 300 a 600 micrómetros fueron los que siguen a continuación: si un aglomerado de carga tocó dos líneas opuestas de un cuadrado en la rejilla o llena el cuadrado (área de 0,3 mm), este se contó como un aglomerado no disperso que tenía 300 µm de tamaño. Cualquier aglomerado que toca dos líneas opuestas de dos cuadrados adyacentes en la rejilla o llena dos cuadrados de la rejilla (área de 0,6 mm) se contó como un aglomerado no disperso que tenía 600 micrómetros de tamaño. Si se observó un aglomerado de carga no dispersa mayor que un cuadrado en la rejilla pero no tan grande como dos cuadrados de la rejilla entonces su tamaño se contó considerando que estaba en el intervalo de 300 a 600 micrómetros y el recuento/observación se puso en el recuento de carga no dispersa de 300 micrómetros. Se usó un procedimiento similar para contar aglomerados de carga no dispersa que eran mayores que dos cuadrados de la rejilla. Estos datos se registraron en el intervalo de aglomerado no disperso de 600 micrómetros y mayor.

La viscosidad de Mooney se midió usando un viscosímetro automatizado de Mooney (MV 2000) con un rotor grande, fabricado por Alpha Technologies, Inc. Se cortaron dos piezas de caucho sin curar, cada una con unas dimensiones de 4 cm x 4 cm x 0,635 cm (un cuarto de pulgada) de grueso de la muestra maestra de caucho. Se cortó un orificio en una de las piezas para acelerar la carga del rotor. La pieza con el orificio se situó en una lámina de película de Mylar (0,05 mm (2 mil) de grosor, cortada en cuadrados de 4 cm por 4 cm) para prevenir que el compuesto se pegara a la cavidad de la boquilla. A continuación se puso el rotor grande entre las boquillas del viscosímetro de Mooney. A continuación se calentó la prensa de platina hasta una temperatura de 100 °C y se dejó que la temperatura se estabilizara. Cuando el viscosímetro de Mooney estuvo listo para el ensayo, se iluminó una luz de color verde. En ese momento, las platinas se abrieron y el brazo del rotor se insertó a través de la pieza de caucho con el orificio en ella. La segunda pieza de caucho se situó en la parte superior del rotor y el rotor se situó de nuevo en la cavidad de boquilla calentada y se cerraron las platinas. La protección y las platinas se abrieron cuando se completó el ensayo.

Se usó el siguiente procedimiento de ultrasonidos de sonda para el análisis de la friabilidad de un microgránulo de carga. Se usó un equipo Fisher Scientific Sonic Dismembrator, modelo 550 con un cuerno ahusado y una punta

plana (sonda) para la descomposición de los aglomerados en función del tiempo. El tamaño de partícula resultante se midió mediante un instrumento de tamaño de partícula por difracción láser, LS 230 fabricado por Beckman Coulter, capaz de medir diámetros de partícula tan pequeños como 0,04 micrómetros. Aproximadamente 2 g de equivalente de carga, ajustada para humedad, se pesaron en una botella de boca ancha de 59,14 ml (2 oz) que contenía una barra de agitación de 1" (2,54 cm), y a continuación se añadieron 50 ml de agua a la botella usando un cilindro graduado. Después de la agitación durante un minuto, la botella se puso en un baño de hielo y la sonda de ultrasonidos se insertó en la botella de un modo tal que hubiera una inmersión de sonda de 4 cm en la suspensión. La amplitud de los ultrasonidos se ajustó para la intensidad deseada de 6. La amplitud de ultrasonidos se relacionó con la energía de ultrasonidos en vatios y se calculó de acuerdo con el procedimiento que se describe en "Method 3051: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils," en la Sección 7: Calibration of Microwave Equipment, U.S. Environmental Protection Agency, SW-846, versión 2, diciembre de 1997.

El aparato de ultrasonidos se utilizó en el modo continuo en incrementos de 60 segundos hasta que se alcanzaron 420 segundos. Se retiró una alícuota de muestra y se midió el tamaño de partícula mediante dispersión de luz usando un equipo LS 230 (fabricado por Beckman Coulter, Inc.). Se consideró que un microgránulo de carga era más friable si tenía un diámetro de aglomerado medio menor después de someterse a ultrasonidos con un ajuste de amplitud y una duración de tiempo dados que antes de someterse a ultrasonidos. La friabilidad se define como el diámetro medio de partícula (micrómetros) después de someter a ultrasonidos durante 420 segundos.

Ejemplo 1

En un reactor de acero inoxidable de 185.485 l (49.000 galones) con un agitador central, se mezclaron 52.996 l (14.000 galones) de silicato de sodio con una concentración de Na_2O de 89 g/l con 102.206 l (27.000 galones) de agua para dar 155.201 l (41.000 galones) de solución de silicato de sodio que contenía 30,4 g/l de Na_2O . El agitador central se hizo girar a 45 rpm durante toda la reacción. Se usó vapor vivo para aumentar la temperatura de la mezcla a 142 °F (61 °C). La solución se carbonató durante 4 horas usando un ciclo de carbonatación rápido-lento-rápido o hasta que el pH de la suspensión del reactor alcanzó 9,3. Se introdujo CO_2 gaseoso al 100 % por debajo de la cuchilla de la turbina a través de un tubo de 6" (15,24 cm) y el flujo de CO_2 se controló usando un medidor de flujo de masa. Los caudales de CO_2 y la cantidad total de CO_2 que se usaron en la reacción se muestran a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2

Ciclo de carbonatación	Tiempo, horas	Caudales de CO_2 , m^3 (ft^3) STP/min
Rápido	0	310
Rápido	1	310
Lento	2	241
Rápido	3	400
Final	4	Detener el flujo de CO_2
	Consumo total de CO_2	2142,5 m^3 (75.660 ft^3) STP

La temperatura en el reactor se aumentó gradualmente a 153 °F (67 °C) después de 3,5 horas del inicio de la precipitación. En ese momento, los serpentines de vapor se abrieron completamente para aumentar la temperatura de la suspensión del reactor a 210 °F (99 °C). La temperatura de la suspensión alcanzó 99 °C (210 °F) después de 4,5 horas desde el inicio de la precipitación. La suspensión se dejó envejecer durante 5 minutos a 99 °C (210 °F). A continuación la suspensión se bombeó a un tanque de almacenamiento de suspensión en bruto (RST) con una capacidad de 567.810 l (150.000 galones). Esta precipitación se repitió de forma continua. La temperatura de la suspensión en el tanque de almacenamiento de suspensión en bruto fue por lo general aproximadamente 180 °F (82,2 °C).

Se bombearon 1135 l (300 galones)/min de suspensión desde el tanque de almacenamiento de suspensión en bruto, también conocido como suspensión de RST, se bombearon hasta una serie de tanques de decantación, a 125-150 °C (51,6-65,5 °C) para retirar el carbonato y el bicarbonato como productos formados en los precipitadores. El primer tanque de decantación tenía 5,7 millones de litros (1,5 millones de galones) de capacidad y estaba equipado con una rasqueta de tanque que realizó una revolución cada 45 minutos. La suspensión se introdujo cerca de la parte superior del primer tanque de decantación y la sílice en la suspensión tardó aproximadamente 8 horas en sedimentar en el fondo del tanque. El flujo superior del segundo tanque de decantación se mezcló con una solución de floculante catiónico (WT-40P con un 40 % en peso de floculante activo, adquirido en Ciba Specialty Chemicals), un 0,25 % en peso de sílice, y se introdujo en la parte superior del primer tanque de decantación. El contenido de sólidos de la suspensión sedimentada desde el fondo del tanque, también denominada suspensión de primer flujo inferior (1UF), fue de un 3,5 % en peso y su pH fue de aproximadamente 9,6. El agua de lavado de la parte superior de la primera decantación, 5564 l (1470 galones)/min, también denominada agua de primer flujo superior (1OF) se

bombeó al desagüe.

Se bombearon 3104 l (820 galones)/min de la suspensión de flujo inferior del primer tanque de decantación al segundo tanque de decantación con 5,7 millones de litros (1,5 millones de galones) de capacidad. La suspensión se introdujo cerca de la parte superior del tanque y la sílice en la suspensión tardó aproximadamente 8 horas en sedimentar en el fondo del tanque. El contenido de sólidos de la suspensión sedimentada del fondo del tanque, también denominada suspensión de segundo flujo inferior, fue de un 2,5 % en peso y su pH fue de aproximadamente 9,1. El agua de lavado de la parte superior de la segunda decantación, 7571 l (2000 galones)/min, también denominada agua de segundo flujo superior (2OF) se bombeó a la parte superior del primer tanque de decantación.

Se bombearon 4921 l (1300 galones)/min de la suspensión de segundo flujo inferior (2UF) desde el segundo tanque de decantación hasta un tanque de acidificación y se neutralizó con HCl 6 N. Por lo general, se usaron 30,3-37,9 l (8-10 galones)/min de HCl para neutralizar la suspensión de segundo flujo inferior. El pH en el tanque de acidificación fue de 3,5. La suspensión del tanque de acidificación se introdujo en el tercer tanque de decantación, también de 5,7 millones de litros (1,5 millones de galones) de capacidad. La suspensión se introdujo cerca de la parte superior del tanque, y la sílice en la suspensión tardó aproximadamente 8 horas en sedimentar en el fondo del tanque. El contenido de sólidos de la suspensión sedimentada del fondo del tanque, también denominada suspensión de tercer flujo inferior (3UF), fue de un 6,5 % en peso y su pH fue de aproximadamente 5,1. El agua de lavado de la parte superior del tercer tanque de decantación, 9350 l (2470 galones)/min, también denominada agua de tercer flujo superior (3OF) se bombeó a la parte superior del segundo tanque de decantación. Se introdujo agua reciente, con un caudal de 5867 l (1550 galones)/min en la parte superior del tanque para completar el ciclo de decantación.

Se hicieron pasar 1438 l (380 galones)/min de la suspensión de tercer flujo inferior (3UF) a través de un tamiz de Kason con una abertura de malla 120 (125 micrómetros de diámetro) para retirar los aglomerados de sílice mayores de 125 micrómetros de diámetro. La parte de la suspensión con aglomerados de sílice mayores de 125 micrómetros, también denominada suspensión de tamaño superior de Kason, se recicló de vuelta al segundo tanque de decantación. La parte de la suspensión que pasó a través del tamiz de Kason, también denominada suspensión de tamaño inferior de Kason, tenía un 5,5 % en peso de sílice. El pH de la suspensión fue de aproximadamente 5,3. Esta precipitación se repitió de forma continua.

Ejemplo 1a

Se usaron 681 l (180 galones) de la suspensión de tamaño inferior de Kason para preparar la muestra de control (carga sin tratar) que se usa en el Ejemplo 1. Estos 681 l (180 galones) de suspensión se dividieron en tres lotes de 227 l (60 galones). Cada 227 l (60 galones) de suspensión se filtraron usando una prensa de filtro de Perrin Pilot con 5 placas (modelo n.º: Perrin n.º 200; cámaras: 76,2 cm (30 pulgadas) x 19 placas). La presión de llenado de la prensa de filtro fue de 138 kPa (20 psi). La cantidad de agua de lavado que se usó fue de aproximadamente 946 l (250 galones). El % en peso de sílice en la torta de filtro resultante fue de un 16,5 %. La torta de filtro se introdujo directamente en una secadora giratoria oscilante de construcción a medida (dimensiones - 121,9 cm (48 pulgadas), longitud - 19 cm (7,5 pulgadas), flujo de aire - 20 LPM) que giraba a una velocidad de 35 rpm. Se usó una temperatura de 300 °F (149 °C) para secar la torta de filtro y se usó un flujo de aire para retirar el agua evaporada de la secadora. Después de aproximadamente 3 horas, se descargaron microgránulos de sílice secos con menos de un 1 % de humedad de la secadora giratoria. Los microgránulos secos se tamizaron a continuación a través de tamices de malla -7 a malla +28 para obtener una fracción de microgránulos entre 2800 y 600 micrómetros. Los microgránulos de sílice secos se acondicionaron en una sala de humedad controlada mantenida a una temperatura de 22 °C y una humedad relativa de un 50 % para aumentar el contenido de humedad a aproximadamente un 5-6 % en peso.

La suspensión de tamaño inferior de Kason se hizo reaccionar con una emulsión de estearato de amonio (AMS) para obtener los valores objetivo deseados de AMS en el producto final. Se usó una emulsión de AMS que contenía un 27 por ciento en peso de estearato de amonio activo (Geo Specialty Chemicals, Inc.) o un 33 por ciento en peso de estearato de amonio activo (Bradford Soaps, Inc.).

Ejemplo 1b

La carga tratada con AMS al 1 % en peso se preparó haciendo reaccionar 151 litros de la suspensión de tamaño inferior de Kason con 170 gramos de la emulsión de AMS al 27 % a 150 °F (65,5 °C). Después de la finalización de la adición del AMS, la suspensión que había reaccionado se dejó envejecer durante 15 minutos. Después del envejecimiento, la suspensión se neutralizó hasta un pH de 5,5 con ácido sulfúrico concentrado. La suspensión tratada se filtró en la prensa de filtro con 4 placas como se ha descrito anteriormente. El % en peso de sílice de la torta de filtro resultante fue de un 16,3 %. La torta de filtro se secó por rotación como se ha descrito anteriormente. Los microgránulos secos se tamizaron a continuación a través de tamices de malla -7 a malla +28 para obtener una fracción de microgránulos entre 2800 y 600 micrómetros. Los microgránulos de sílice secos se acondicionaron en una sala de humedad controlada mantenida a una humedad relativa de un 50 % para aumentar el contenido de humedad a aproximadamente un 5-6 % en peso.

Ejemplo 1c

La carga tratada con AMS al 3 % en peso se preparó haciendo reaccionar 151 litros de la suspensión de tamaño inferior de Kason con 1023 gramos de emulsión de AMS al 27 % como se ha descrito en el párrafo previo. Después del tratamiento, la suspensión se filtró en la prensa de filtro con 4 placas como se ha descrito anteriormente. El % en peso de sílice de la torta de filtro resultante fue de un 16,3 %. La torta de filtro se secó por rotación como se ha descrito anteriormente. Los microgránulos secos se tamizaron a continuación a través de tamices de malla -7 a malla +28 para obtener una fracción de microgránulos entre 2800 y 600 micrómetros. Los microgránulos de sílice secos se acondicionaron en una sala de humedad controlada mantenida a una humedad relativa de un 50 % para aumentar el contenido de humedad a aproximadamente un 5-6 % en peso.

Preparación de microgránulo comparativo:

La descarga de la secadora giratoria de la carga sin tratar se molió en un molino de martillos (tipo: SH, Mikro Pulverizer Company) para obtener un polvo con un diámetro de partícula mediana de 30 micrómetros. El polvo molido en el molino de martillos se alimentó a una mezcladora de varilla de tipo formación de microgránulos (modelo 8D32L, Woodward Inc.). El polvo de sílice molido con el molino de martillos se alimentó a la mezcladora de varillas usando un alimentador de tornillo (tornillo de Tecweigh). Se usó una tasa de alimentación de 7,5 libras por minuto. El porcentaje de humedad de la torta de filtro deseado en el producto fijó la cantidad de agua usada para convertir en microgránulos el polvo en la mezcladora de varillas. La presión de pulverización de agua y la velocidad del motor se ajustaron entre 55-207 kPa (8-30 libras por pulgada cuadrada) y 1400-1700 revoluciones por minuto, respectivamente, para obtener una torta húmeda formada por microgránulos con una buena consistencia, es decir básicamente el mismo % de humedad en peso. La cantidad de estearato de amonio añadida en peso de sílice en la mezcladora de varillas se varió mediante la adición de diferentes cantidades de emulsión de estearato de amonio al agua de la mezcladora de varillas. Se usó una bomba de recirculación para mantener el estearato de amonio de forma básicamente uniforme disperso en el agua de la mezcladora de varillas.

Ejemplo 1d

Para esta muestra comparativa sin tratar, se usaron 4,5 kg (10 libras) de agua para la formación de microgránulos del polvo en la mezcladora de varillas con una tasa de alimentación de polvo de 3,4 kg (7,5 libras) por minuto.

Ejemplo 1e

Para el tratamiento con AMS al 1 % en peso, se añadieron 0,14 kg (0,3 libras) de emulsión de AMS al 27 % en peso a 4,4 kg (9,7 libras) de agua usadas para la formación de microgránulos del polvo en la mezcladora de varillas con una tasa de alimentación de polvo de 3,4 kg (7,5 libras) por minuto.

Ejemplo 1f

Para el tratamiento con AMS al 3 % en peso, se añadieron 0,27 kg (0,6 libras) de emulsión de AMS al 27 % en peso a 4,3 kg (9,4 libras) de agua usadas para la formación de microgránulos del polvo en la mezcladora de varillas con una tasa de alimentación de polvo de 3,4 kg (7,5 libras) por minuto.

Para los Ejemplos 1d, 1e y 1f, la torta húmeda de la mezcladora de varillas se secó en un horno de convección de Despatch (modelo: LAC1-38B, Despatch Industries, Inc., Box 1320, Minneapolis, MN 55440) a una temperatura de 125 °C durante 8 horas para obtener microgránulos secos. Los microgránulos secos se tamizaron a continuación a través de tamices de microgránulo de malla -7 a malla +28 para obtener una fracción de microgránulos entre 2800 y 600 micrómetros.

Los Ejemplos 1a a 1f se sometieron a ensayo para área superficial BET de 5 puntos, área superficial CTAB, ATD, recuento de CM10, y viscosidad de Mooney de acuerdo con los métodos que se han descrito anteriormente. Los datos se enumeran en la Tabla 3.

Tabla 3

Descripción	BET de 5 puntos	CTAB	ATD	Recuento de CM10	Mooney
Ejemplo 1a	157	134	240	29	85
Ejemplo 1b	139	136	231	16	85
Ejemplo 1c	111	146	201	5	76
Ejemplo 1d	130	130	316	86	93
Ejemplo 1e	124	130	325	158	94,5

Ejemplo 1f	108	138	345	294	93
Cada punto de datos de recuento de CM10 y Mooney representa el promedio de dos lotes de caucho.					

La comparación de los datos de ATD de las cargas tratadas (1b, 1c) de acuerdo con la presente invención con ATD de los microgránulos comparativos (1e, 1f) realizada por reacción de la carga sin tratar secada por rotación y molida en molino de martillos con AMS en una mezcladora de varillas y a continuación secado en horno y tamizado de la

- 5 descarga de la mezcladora de varillas (mostrado en la Tabla 3) indica que las cargas tratadas de acuerdo con la presente invención tienen menor ATD que los microgránulos comparativos tratados. Además, ATD de las cargas tratadas de acuerdo con la presente invención disminuyó con el aumento de nivel de tratamiento en comparación con los microgránulos comparativos cuando ATD aumentó con el aumento de nivel de tratamiento.
- 10 Los resultados de la Tabla 3 demuestran que las cargas tratadas de acuerdo con la presente invención tienen menores recuentos de CM10 en comparación con los microgránulos preparados por reacción de carga sin tratar secada por rotación y molida en molino de martillos con AMS en una mezcladora de varillas y a continuación secado en horno y tamizado de la descarga de la mezcladora de varillas. Además, el recuento de CM10 de la carga tratada de acuerdo con la presente invención disminuyó con el aumento de nivel de tratamiento en comparación con los
- 15 microgránulos donde el recuento de CM10 aumentó con el aumento de nivel de tratamiento.

La viscosidad de Mooney de las cargas tratadas de acuerdo con la presente invención fue menor que los microgránulos comparativos preparados por reacción de carga sin tratar secada por rotación y molida en molino de martillos con AMS en una mezcladora de varillas y a continuación secado en horno y tamizado de la descarga de la

- 20 mezcladora de varillas.

Ejemplo 2

Los Ejemplos 2a y 2b se secaron por rotación; los Ejemplos 2c y 2d se secaron por pulverización y se granularon; y los Ejemplos 2e y 2f se secaron en un horno.

- 25

Ejemplo 2a

Se hicieron reaccionar 20 litros de suspensión RST de un proceso de precipitación llevado a cabo como en el Ejemplo 1 con 5 gramos de floculante catiónico (WT-40P) y se neutralizaron con ácido sulfúrico concentrado hasta un pH de 5,1. La suspensión neutralizada se filtró en dos embudos de Buchner. La torta de filtro de cada embudo se lavó a continuación con 10 litros de agua. La torta de filtro resultante, que tenía un 17 % en peso de sílice, se secó por rotación, se tamizó, y se acondicionó en una sala de control de humedad como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1.

- 30

Ejemplo 2b

Se hicieron reaccionar otros 20 litros de suspensión RST de un proceso de precipitación llevado a cabo como en el Ejemplo 1 con 5 gramos de floculante catiónico (WT-40P) y 68 gramos de solución de AMS al 33 % y a continuación se neutralizaron con ácido sulfúrico concentrado hasta un pH de 5,3. La suspensión neutralizada se filtró en dos embudos de Buchner. La torta de filtro de cada embudo se lavó a continuación con 10 litros de agua. La torta de filtro resultante, que tenía un 16,4 % en peso de sílice, se secó por rotación, se tamizó, y se acondicionó en una sala de control de humedad como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1.

- 40

Ejemplo 2c

Se neutralizaron 50 litros de suspensión RST de un proceso de precipitación llevado a cabo como en el Ejemplo 1 con ácido sulfúrico concentrado hasta un pH de 6,0 y se diluyeron con 100 litros de agua en un reactor de 150 litros de acero inoxidable y se calentaron hasta 150 °F (65,5 °C) con agitación. La agitación y el calentamiento se detuvieron y se dejó que la suspensión sedimentara durante una noche. El sobrenadante transparente se retiró por sifonado y se recogieron 80 litros de suspensión sedimentada.

- 50

Se filtraron 20 litros de los 80 litros de la suspensión sedimentada de la etapa previa usando dos embudos de Buchner. La torta de cada uno de los embudos se lavó con 10 litros de agua. La torta de filtro resultante, que tenía un 16,4 % en peso de sílice, se suspendió nuevamente con la cantidad de agua justo suficiente y con agitación para producir una suspensión bombeable que a continuación se secó por pulverización en una secadora de pulverización Niro (Utility modelo 5 con atomizador rotatorio de tipo FU-11, Niro Inc.).

- 55

Se prepararon gránulos de las muestras de polvo secadas por pulverización mediante compactación usando el granulador Alexanderwerck, Roller Compactor WP 120/40 (diámetro de rodillo de 120 mm, altura de rodillo de 40 mm, velocidad de rotación de los rodillos de 4-15 rpm). La presión de granulación aplicada por los rodillos del granulador fue de 25 bar.

- 60

Ejemplo 2d

Se trataron otros 20 litros de los 80 litros de la suspensión sedimentada del Ejemplo 2c con 143 gramos de solución de AMS al 33 % a 150 °F (65,5 °C), se dejaron envejecer durante 15 minutos, y se neutralizaron con ácido sulfúrico hasta un pH de 5,0. La suspensión tratada se filtró usando dos embudos de Buchner. La torta de filtro de cada uno de los embudos se lavó con 10 litros de agua. La torta de filtro resultante, que tenía un 16,10 % en peso de sílice, se suspendió nuevamente con la cantidad de agua justo suficiente y con agitación para producir una suspensión bombeable que a continuación se secó por pulverización en una secadora de pulverización Niro con un atomizador rotatorio. El polvo secado por pulverización se granuló en las condiciones que se han descrito en el Ejemplo 2c.

Ejemplo 2e

Se filtraron 20 litros de los 80 litros de la suspensión sedimentada del Ejemplo 2c usando dos embudos de Buchner. La torta de filtro de cada uno de los embudos se lavó con 10 litros de agua. La torta de filtro resultante, que tenía un 16,7 % en peso de sílice, se secó en un horno de convección Despatch (Modelo: LAC1-38B, Despatch Industries, Inc., Box 1320, Minneapolis, MN 55440) a una temperatura de 257 °F (125 °C) durante 12 horas para obtener microgránulos secos. Los microgránulos secos se tamizaron a continuación y se acondicionaron en una sala de control de humedad como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1.

Ejemplo 2f

Se trataron 20 litros de los 80 litros de la suspensión sedimentada del Ejemplo 2c con 143 gramos de solución de AMS al 33 % a 66 °C (150 °F), se dejaron envejecer durante 15 minutos, y se neutralizaron con ácido sulfúrico hasta un pH de 5,0. La suspensión tratada se filtró usando dos embudos de Buchner. La torta de filtro de cada uno de los embudos se lavó con 10 litros de agua. La torta de filtro resultante, que tenía un 16,10 % en peso de sílice, se secó en un horno de convección como se ha descrito en el párrafo previo. Los microgránulos secos se tamizaron a continuación y se equilibraron en una sala de control de humedad como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1.

Los Ejemplos 2a a 2f se sometieron a ensayo para área superficial BET de 5 puntos, área superficial CTAB, ATD, recuento de CM10, y viscosidad de Mooney de acuerdo con los métodos que se han descrito anteriormente.

Tabla 4

Ejemplo	SA de 5 puntos	CTAB	ATD	Recuento de CM10	Mooney
Ejemplo 2a	133	134	258	13	79
Ejemplo 2b	121	137	194	3	75
Ejemplo 2c	147	138	287	36	76
Ejemplo 2d	129	147	277	3	73,5
Ejemplo 2e	140	138	266	64	83
Ejemplo 2f	122	144	167	1	74

Los resultados de la Tabla 4 demuestran que las cargas tratadas (2b, 2d, 2f) de acuerdo con la invención exhibieron menor ATD que las carga sin tratar (2a, 2c, 2e) independientemente del método de secado empleado. Además, las cargas tratadas (2b, 2d, 2f) de acuerdo con la invención tuvieron un recuento de CM10 considerablemente menor y una viscosidad de Mooney menor en comparación con las cargas sin tratar (2a, 2c, 2e). Estos resultados indican que las cargas tratadas de acuerdo con la invención fueron más dispersables en comparación con las cargas sin tratar independientemente del método de secado empleado para preparar la carga tratada.

Ejemplo 3Ejemplo 3 a

Se neutralizaron 50 litros de suspensión 2UF de un proceso de precipitación llevado cabo como en el Ejemplo 1 con ácido sulfúrico concentrado hasta un pH de 6,0 y se tamizaron a través de un tamiz de malla 100 (Fisher Scientific Company, especificación de la norma ASTM E-11), y se diluyeron con 100 litros de agua y se decantaron. El sobrenadante transparente se retiró por sifonado y la suspensión sedimentada con un 6,5 % en peso de sílice se filtró en cinco embudos de Buchner. La torta de filtro de cada embudo se lavó con 5 litros de agua. La torta de filtro resultante se secó por rotación, se tamizó, y se acondicionó en una sala de control de humedad como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3b

Se neutralizaron otros 50 litros de suspensión 2UF de un proceso de precipitación llevado cabo como en el Ejemplo 1 con ácido sulfúrico concentrado hasta un pH de 6,0 y se tamizaron a través de un tamiz de 149 µm (malla 100) (Fisher Scientific Company, especificación de la norma ASTM E-11), y se diluyeron con 100 litros de agua y se decantaron. El sobrenadante transparente se retiró por sifonado y la suspensión sedimentada que pesó 49,4 kg (109 libras) y tenía un 6,5 % en peso de sílice, se hizo reaccionar con 109 gramos de solución de AMS al 33 % y se neutralizó con ácido sulfúrico concentrado hasta un pH de 5,5. La suspensión neutralizada se filtró en cinco embudos de Buchner. La torta de filtro de cada embudo se lavó con 7,5 litros de agua. La torta de filtro resultante se secó por rotación, se tamizó, y se acondicionó en una sala de control de humedad como se ha descrito en el Ejemplo 1.

Los Ejemplos 3a y 3b se sometieron a ensayo para área superficial BET de 5 puntos, área superficial CTAB, ATD, recuento de CM10, viscosidad de Mooney, y friabilidad de acuerdo con los métodos que se han descrito anteriormente.

Tabla 5

Ejemplo	SA de 5 puntos	CTAB	ATD	Recuento de CM10	Mooney	Friabilidad
Ejemplo 3a	148	138	260	26	78,98	7,5
Ejemplo 3b	115	141	236	9,5	76,28	3,6

Los resultados de la Tabla 5 demuestran que la carga tratada (3b) de acuerdo con la invención exhibieron menor ATD, tuvieron un recuento de CM10 considerablemente menor, y una viscosidad de Mooney menor que la carga sin tratar (3a). Además, la carga tratada (3b) de acuerdo con la invención fue más friable en comparación con la carga sin tratar (3 a) como se demuestra mediante el menor valor de friabilidad de la carga tratada (3b).

Ejemplos de separador de batería

En los Ejemplos 4-11, se incorporaron diversas cargas tratadas de la presente invención a separadores de batería. El material de separador resultante se evaluó para resistencia eléctrica y resistencia a la perforación. La disminución de la resistencia eléctrica del separador puede ser una mejora deseada. El aumento de la resistencia a la perforación puede ser otra mejora deseada. Cualquier mejora, sola o en combinación, puede permitir una mayor flexibilidad en la fabricación del separador o un mayor nivel de rendimiento.

Procedimientos de evaluación de separador de batería para los Ejemplos 4-11:

Se usaron las formulaciones de separador de batería que se enumeran en la Tabla 6 para evaluar el rendimiento de los separadores de batería preparados con las cargas tratadas de la presente invención y cargas sin tratar.

Tabla 6 - Formulaciones de separador de batería usadas en los Ejemplos

Ingrediente	Fabricante	Formula 1	Formula 2
		(g)	(g)
Sílice con un 5,0 % de humedad	5 PPG	2270	2270
UHMWPEGUR4150	Ticona	1081	841
Poliblak 3723	A. Schulman, Inc	108	84
Irganox B-215	Ciba Specialty Chemicals	18,38	14,3
Synpro 1580	Ferro Corporation	18,38	14,3
Aceite Calsol 580	Calumet Lubricants Co.	4634	—
Shellflex 3681	Shell Oil Company	—	4268

Los ingredientes secos se pesaron en una mezcladora de palas de arado Littleford con una pala de mezcla de estilo picadora de alta intensidad. El n.º de modelo de la mezcladora fue FM-130D. Los ingredientes secos se mezclaron previamente durante 15 segundos usando solo las palas de arado. El aceite de proceso, Calsol 580 o Shellflex 3681, se bombeó a continuación a través de una bomba de mano a través de una boquilla de pulverización en la parte superior de la mezcladora, solo con las palas de arado funcionando. El tiempo de bombeo para los ejemplos varió entre 45-60 segundos. Se conectó la pala de picadora de alta intensidad, junto con las palas de arado, y la mezcla se mezcló durante 30 segundos. La mezcladora se desconectó y los lados internos de la mezcladora se rasparon para asegurar que todos los ingredientes se mezclaran uniformemente. La mezcladora se conectó de nuevo con la

picadora de alta intensidad y las palas de arado conectadas, y la mezcla se mezcló durante un periodo adicional de 30 segundos. La mezcladora se desconectó y la mezcla se vertió en un recipiente de almacenamiento.

Las fórmulas mezcladas se extruyeron y se calandraron en láminas de separador de batería. El sistema de extrusión consistió en el sistema de alimentación, extrusión y calandrado que se describe a continuación.

Se usó una pérdida gravimétrica en el sistema de alimentación de peso (K-tron modelo n.º K2MLT35D5) para alimentar la mezcla a la extrusora. La extrusora era una extrusora de doble husillo de 27 mm. El n.º de modelo fue Leistritz Micro-27gg. El barril de la extrusora comprendía ocho zonas de temperatura y un adaptador calentado para la boquilla de lámina. El puerto de alimentación de mezcla de extrusión estaba situado justo antes de la primera zona de temperatura. Una purga atmosférica estaba situada en la tercera zona de temperatura. Una purga de vacío estaba situada en la séptima zona de temperatura.

El calandrado se consiguió usando un apilamiento de calandrado vertical de tres rodillos con un punto de separación entre rodillos y un rodillo de refrigeración. Las dimensiones de los rodillos fueron de aproximadamente 41 cm de longitud y 14 cm de diámetro. La temperatura del rodillo superior se mantuvo entre 140 °C y 145 °C y giró a una tasa nominal de 4 rpm. La temperatura del rodillo medio se mantuvo entre 150 °C y 152 °C y giró a una tasa nominal de 7 rpm. El rodillo inferior fue un rodillo de refrigeración en el que la temperatura se mantuvo entre 10-21 °C y la velocidad rotación fue nominalmente 7 rpm. Los rodillos tenían una superficie de cromo.

La mezcla se alimentó a la extrusora a una tasa nominal de 100 g/minuto. También se inyectó aceite de procesamiento Calsol® 580 adicional a la primera zona de temperatura durante la extrusión para llevar el contenido de aceite total en el producto extruido a un 65,5-66,5 por ciento en peso.

El extrudato del barril se descargó en una boquilla Masterflex® de lámina de 15 centímetros de ancho que tenía una abertura de descarga de 1,5 milímetros. La temperatura de fusión de extrusión fue de 203-210 °C. La producción fue de 7,5 kilogramos por hora. El extrudato se calandró en una lámina de 0,19-0,23 mm de grosor y 125 mm de ancho. La lámina extruida se hizo pasar a través de un rodillo enfriado con agua, se enrolló y se apartó como muestra.

Preparación de la muestra:

Se troquelaron muestras individuales (127 x 114 mm) de la muestra mayor, situada en una mezcla de un 12 por ciento en peso de aceite de procesamiento Calsol 580 y un 88 por ciento en peso de triclorometano, durante una hora, y a continuación se secaron al aire durante al menos 30 minutos a temperatura ambiente. Estas muestras se usaron para medir la resistencia eléctrica y la resistencia a la perforación de la lámina de separador de batería.

Ensayo de resistencia eléctrica:

Dos de las muestras extraídas y secas se cocieron en agua durante diez minutos, se empaparon en ácido sulfúrico (gravedad específica = 1,281 ± 0,005 @ 26,7 °C) durante 20 minutos, y se sometieron a ensayo para resistencia eléctrica usando un sistema de medición de baja resistencia Palico modelo 9100-2 (Palico Instrument Laboratories, Circle Pines, Minnesota) como sigue a continuación: la celda de ensayo de Palico se llevó a una temperatura de 26,7 °C. Dos de los separadores que se cocieron en agua y se empaparon en ácido sulfúrico se situaron en la rejilla abierta de la celda de ensayo de Palico en forma de una pareja. Todas las burbujas de aire que estaban pegadas a los separadores se retiraron dando unos golpecitos con una varilla de vidrio y se comprobaron los separadores para asegurar que estaban situados contra el fondo de la celda. Las mordazas de la celda de ensayo de Palico se cerraron exactamente contra los separadores y se puso a cero la resistencia de la celda. Los separadores se retiraron sin mover las mordazas de la celda y se leyó de nuevo la resistencia eléctrica. Este valor se diseñó como resistencia eléctrica en bruto (ERraw). La celda de ensayo tuvo una abertura de 5 in². El valor de resistencia eléctrica ER10 se calculó usando la fórmula $ER10 = (ER_{raw} \text{ (mohm)} * 5 \text{ in}^2) / (2 * \text{grosor medio del separador (mils)})$ para dar el valor de ER10 final con unas unidades de mohm*in² estandarizado para un grosor de 10 mil. Para unidades métricas, el valor de ER10 calculado se puede multiplicar por 6,45 para convertir los resultados en las unidades métricas de mohm*cm² estandarizadas para un grosor de 0,0254 cm. El resultado es una resistencia eléctrica con cocción de diez minutos estándar, abreviado "ER10". Dado que este valor se obtiene en condiciones estándar, es una característica de la carga usada en la formulación de separador de batería.

Ensayo de resistencia a la perforación:

En los Ejemplos 8 y 9, una de las muestras secas extraídas se midió para grosor (con 5 cifras decimales) en tres ubicaciones diferentes cerca del centro de cada muestra. Se calculó el grosor medio de las tres lecturas. Se usó un calibre de grosor electrónico Ono Sokki, modelo EG225, para medir el grosor. A continuación, esta muestra se sometió a ensayo de resistencia a la perforación en tres ubicaciones diferentes cerca de donde se tomaron las mediciones de grosor y los tres valores se promediaron para dar un valor medio de la resistencia a la perforación. En los Ejemplos 6 a 11, se midieron tres de las muestras secas extraídas para grosor en tres ubicaciones diferentes cerca del centro de cada muestra. Se calculó el grosor medio de las tres lecturas de cada muestra. Se usó un calibre de grosor electrónico Ono Sokki, modelo EG225, para medir el grosor.

Se usó un calibre de fuerza digital Chatillion, modelo TCD200, para medir la resistencia a la perforación. Se montó una sonda de metal inferior redondeada con un diámetro de 1,9 mm en el calibre de fuerza y se desplazó a 500 mm/min hasta que se perforó la muestra de separador. La fuerza requerida para perforar el separador se registró en libras y este valor de fuerza se dividió a continuación por el grosor de la muestra para dar la resistencia a la perforación en fuerza por unidades de grosor: onzas por mil, por ejemplo.

Cada muestra se sometió a ensayo para resistencia a la perforación en tres ubicaciones diferentes cerca de donde se tomaron las mediciones de grosor y los tres valores se promediaron para dar un valor medio de la resistencia a la perforación para cada una de las tres láminas. Estos tres valores se promediaron a continuación para dar un valor medio combinado para las tres muestras (es decir, resistencia a la perforación).

Métodos de valoración usados en los Ejemplos 4 a 10:

En la preparación de los Ejemplos 4 a 10, se usaron los siguientes métodos para determinar la concentración de Na_2O del fondo de precipitación y el índice de ácido del fondo de precipitación y de la suspensión durante la etapa de adición simultánea.

Valoración de Na_2O :

1. Pipetear 20 ml de la muestra que se va a someter a ensayo.
2. Descargar los contenidos de la pipeta en un vaso de precipitados equipado con una barra de agitación magnética.
2. Diluir la muestra en el vaso de precipitados con aproximadamente 100 ml de agua desionizada.
3. Poner el vaso de precipitados en una placa de agitación magnética y agitar la muestra moderadamente.
4. Añadir aproximadamente 10 gotas de indicador Metil Naranja de Xileno Cianol.
5. Valorar con HCl 0,645 N desde una bureta de 50 ml. El final de la valoración vendrá indicado cuando el color de la solución se vuelva púrpura.
6. Leer los mililitros de HCl 0,645 N añadidos. Este valor es los gramos por litro de Na_2O en la muestra.

Valoración del índice de ácido:

1. Pipetear 50 ml de los contenidos del reactor.
2. Descargar los contenidos de la pipeta en 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. Poner la muestra en una placa de agitación magnética y agitar moderadamente.
5. Añadir aproximadamente 6 gotas de indicador de fenolftaleína. El color de la solución en el vaso de precipitados se volverá rosa.
6. Valorar con HCl 0,645 N desde una bureta de 50 ml. El final de la valoración vendrá indicado cuando el color de la solución se vuelva transparente.
7. Leer los mililitros de HCl 0,645 N añadidos.
8. Índice de ácido = (ml de HCl 0,645 N) * (64,5) / 50

Equipo de precipitación usado en los Ejemplos 4 a 10:

El reactor fue un tanque de acero inoxidable de 150 litros de fondo redondo. El tanque tenía dos deflectores de 5 cm situados verticalmente en lados opuestos del interior del tanque para la mezcla añadida. El calentamiento fue a través de serpentines de vapor situados 46,4 cm por debajo de la parte superior del tanque. El tanque tenía dos agitadores. La agitación principal se consiguió a través de una pala de estilo Ekato MIG y se usó un agitador de alta velocidad secundario para la adición de ácido con una pala de estilo Cowles que giraba a 1750 rpm. El agitador de alta velocidad secundario se utilizó solo cuando se fue a añadir el ácido al tanque.

Materiales de partida habituales usados en los Ejemplos 4-10:

Silicato de sodio - 70 g/l de Na_2O con una proporción de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 3,2
Ácido sulfúrico - 96 %, 36 N

Ejemplo 4

Ejemplo 4a - (muestra tratada con estearato de amonio al 1 %):

Se añadieron 67,8 litros de agua al tanque de reactor de 150 litros y se calentaron a 82 °C a través de calor de serpentín de vapor indirecto. Se añadieron 2,2 litros de silicato de sodio a una tasa de 440,4 ml/min para conseguir una concentración objetivo de Na_2O de 2,2 g/l de Na_2O y un índice de ácido de 6,7. La concentración de Na_2O y el índice de ácido se confirmaron por valoración de la mezcla de silicato de sodio/agua usando el método de valoración de Na_2O y el método de valoración del índice de ácido que se han descrito anteriormente. La temperatura se ajustó,

si fue necesario, a 82 °C a través de calentamiento indirecto mediante serpentín de vapor y se inició la etapa de precipitación. El reactor de 150 litros se agitó a través del agitador principal del tanque.

El agitador principal se mantuvo conectado y se inició la etapa de precipitación de adición simultánea. Se añadieron 30,8 litros de silicato de sodio y 1,8 litros de ácido sulfúrico de forma simultánea durante un periodo de 70 minutos. El silicato de sodio se añadió a través de un tubo abierto cerca de la parte inferior del tanque a una tasa de 440 ml/min y el ácido sulfúrico se añadió directamente por encima de las palas de mezcla secundarias de alta velocidad. La tasa de adición de ácido promedió 25,7 ml/min durante el curso de la etapa de adición simultánea de 90 min.

Al final de la etapa de adición simultánea, se comenzó una etapa de envejecimiento de 90 minutos. Se midió un pH de lote de 9,0. Se añadieron 0,18 g de Agefloc, una solución de floculante catiónico (WT-40P con un 40 % en peso de floculante activo, adquirida en Ciba Specialty Chemicals), por litro de suspensión en el reactor. El agitador de alta velocidad secundario se desconectó después de la finalización de la adición del floculante, y se completó el resto de la etapa de envejecimiento de 90 minutos. Durante esta etapa de envejecimiento el agitador principal se mantuvo conectado y la temperatura se mantuvo en 82 °C.

Después de que se hubiera completado la etapa de envejecimiento, se añadieron 240 ml de ácido sulfúrico a una tasa de 25,7 ml/min para alcanzar un pH de lote final de 4,2. Después de alcanzar el pH de lote final, se vertieron 225 g de estearato de amonio, una emulsión de AMS activo y agua al 33 % de Bradford Soap Works (AMS), en la parte superior del reactor.

Se retiraron 50 litros de suspensión del reactor y se pusieron en cinco embudos de Buchner de 50 cm de ancho, 10 litros de suspensión por embudo y cada embudo se lavó con cuatro lavados de agua de 2,5 litros. Después de la filtración y el lavado de la suspensión en los embudos de Buchner, la suspensión estaba en forma de torta y se denominó torta de filtro. La torta de filtro resultante tenía un contenido de sólidos de un 16,9 % en peso.

Ejemplo 4b (muestra tratada con estearato de amonio al 3 %)

La muestra 4b se preparó usando el procedimiento que se ha descrito anteriormente para el Ejemplo 4a, con las siguientes excepciones. Durante la etapa de adición simultánea, el silicato de sodio se añadió a una tasa de 449 ml/min en lugar de 440 ml/min; el pH del lote medido al final de la etapa de adición simultánea fue de 9,1 en lugar de 9,0; y se añadieron 20 ml de ácido sulfúrico para llevar el pH a 9,0; después de que se ajustara el pH de lote final a 4,2, la cantidad de emulsión de estearato de amonio añadida fue de 686 g en lugar de 225 g para dar un nivel de tratamiento de un 3 % para el lote en lugar de un 1 %.

La torta de filtro de los Ejemplos 4a y 4b se secó de forma discontinua en una secadora rotatoria hecha a medida con unas dimensiones interiores de 122 cm de longitud y 19 cm de diámetro. Se pusieron 8 kg de la torta de filtro en la secadora por cada lote. La secadora se calentó eléctricamente, la temperatura objetivo de la carcasa interior fue de 150 °C durante el secado y la velocidad rotación fue de 5 rpm. Hubo una corriente de aire de 20 litros por minuto para retirar la humedad. El material se secó hasta que el contenido de humedad de carga alcanzó < 6,0 % en peso.

Después del secado, ambas muestras se molieron con un molino de martillos hasta un tamaño de partícula mediana en el intervalo de 19-20 micrómetros. Las muestras de carga tratada molidas con un molino de martillos secas (4a y 4b) se extruyeron en separadores de batería usando la formulación n.º 2 enumerada en la Tabla 6 y los separadores de batería resultantes se sometieron a ensayo para resistencia eléctrica y resistencia a la perforación usando los procedimientos que se han descrito anteriormente. Los resultados se dan en la Tabla 7.

Las muestras de carga tratada molidas con un molino de martillos secas (4a y 4b) se sometieron a ensayo para el área superficial BET de 5 puntos y el área superficial CTAB. El ensayo de ATD de ambos ejemplos se realizó en muestras de microgránulos. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Ejemplo 5

Se añadieron 67,5 litros de agua al tanque de reactor de 150 litros y se calentaron a 84 °C a través de calor de serpentín de vapor indirecto. Se añadieron 2,5 litros de silicato de sodio a una tasa de 391 ml/min para conseguir una concentración objetivo de Na₂O de 2,5 g/l de Na₂O y un índice de ácido de 7,5. La concentración de Na₂O y el índice de ácido se confirmaron por valoración de la mezcla de silicato de sodio/agua usando el método de valoración de Na₂O y el método de valoración del índice de ácido que se han descrito anteriormente. La temperatura se ajustó, si fue necesario, a 84 °C a través de calentamiento indirecto mediante serpentín de vapor y se inició la etapa de precipitación. El reactor de 150 litros se agitó a través del agitador principal del tanque.

El agitador principal se mantuvo conectado y se inició la etapa de precipitación de adición simultánea. Se añadieron 35,2 litros de silicato de sodio y 2,04 litros de ácido sulfúrico de forma simultánea durante un periodo de 90 minutos. El silicato de sodio se añadió a través de un tubo abierto cerca de la parte inferior del tanque a una tasa de 391 ml/min y el ácido sulfúrico se añadió directamente por encima de las palas de mezcla secundarias de alta

velocidad. La tasa de adición de ácido promedió 22,7 ml/min durante el curso de la etapa de adición simultánea de 90 min.

Al final de la etapa de adición simultánea, se comenzó una etapa de envejecimiento de 90 minutos. Se midió un pH de lote de 9,1 y se añadió una cantidad adicional de 19 ml de ácido sulfúrico a una tasa de 22,7 ml/min para alcanzar un pH de 9,0. El agitador de alta velocidad secundaria se desconectó. Se diluyeron 21 g de Ageloc, una solución de floculante catiónico (WT-40P con un 40 % en peso de floculante activo, adquirida en Ciba Specialty Chemicals), con 100 ml de agua y se vertieron en la suspensión de envejecimiento. A continuación se completó la etapa de envejecimiento de 90 minutos. Durante esta etapa de envejecimiento el agitador principal se mantuvo conectado y la temperatura se mantuvo a 84 °C.

Después de que se completara la etapa de envejecimiento, se añadieron 251 ml de ácido sulfúrico a una tasa de 22,7 ml/min para alcanzar un pH de lote final de 4,2.

Ejemplo 5a (control sin tratar):

Se retiraron 50 litros de suspensión del reactor (Ejemplo 5) y se pusieron en cinco embudos de Buchner de 50 cm de ancho, 10 litros de suspensión por embudo y cada embudo se lavó con cuatro lavados de 2,5 litros de agua. Después de la filtración y el lavado de la suspensión en los embudos de Buchner, la suspensión estaba en forma de torta y se denominó torta de filtro.

Ejemplo 5b (muestra tratada con 3-(N,N-dimetilmiristilamonio)propano sulfonato)

La suspensión restante del Ejemplo 5 se trató con un 3 % en peso de 3-(N,N-dimetilmiristilamonio)propano sulfonato obtenido en Sigma Aldrich (pureza > 98 %) basado en el peso de los sólidos de sílice. Se disolvieron 126 g de 3-(N,N-dimetilmiristilamonio)propano sulfonato en 1,2 litros de agua y se vertieron en la parte superior del reactor con el agitador principal conectado. El lote se dejó que se mezclara durante 10 minutos y el pH de lote se midió en 4,2. Se transfirieron 50 litros de la suspensión tratada a cinco embudos de Buchner de 50 cm, 10 litros por embudo, y cada embudo se lavó tres veces con 2,5 litros de agua. Después de la filtración y el lavado de la suspensión en los embudos de Buchner, la suspensión estaba en forma de torta y se denominó torta de filtro.

La torta de filtro de los Ejemplos 5a y 5b se secó en una secadora rotatoria hecha a medida. Se pusieron 19 kg de la torta de filtro en la secadora para cada lote. La secadora se calentó eléctricamente, el punto de ajuste de temperatura de la carcasa interior fue de 177 °C durante el secado y la velocidad de rotación fue de 8 rpm. Hubo una corriente de aire de 40 pies cúbicos estándar por hora (SCFH) para retirar la humedad. El material se secó hasta que el contenido de humedad de la carga alcanzó < 6,0 % en peso.

Después del secado, ambas muestras se molieron en un molino de martillos hasta un tamaño de partícula mediana dentro del intervalo de 15-18 micrómetros. La muestra de carga tratada molida en un molino de martillos seca (5b) y la muestra de control sin tratar (5a) se extruyeron en separadores de batería usando la formulación n.º 1 enumerada en la Tabla 6 y las muestras resultantes se sometieron a ensayo para resistencia eléctrica y resistencia a la perforación usando los procedimientos que se han descrito anteriormente. Los resultados se dan en la Tabla 7.

La muestra de carga tratada molida en un molino de martillos seca (5b) y la muestra de control sin tratar (5a) se sometieron a ensayo para el área superficial BET de 5 puntos y el área superficial CTAB. El ensayo de ATD de ambos ejemplos se realizó en muestras de microgránulos. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Ejemplo 6

Se añadieron 67,5 litros de agua al tanque de reactor de 150 litros y se calentaron a 84 °C a través de calor de serpentín de vapor indirecto. Se añadieron 2,5 litros de silicato de sodio a una tasa de 391 ml/min para conseguir una concentración objetivo de Na₂O de 2,5 g/l de Na₂O y un índice de ácido de 7,6. La concentración de Na₂O y el índice de ácido se confirmaron por valoración de la mezcla de silicato de sodio/agua usando el método de valoración de Na₂O y el método de valoración del índice de ácido que se han descrito anteriormente. La temperatura se ajustó, si fue necesario, a 84 °C a través de calentamiento indirecto mediante serpentín de vapor y se inició la etapa de precipitación. El reactor de 150 litros se agitó a través del agitador principal del tanque.

El agitador principal se mantuvo conectado y se inició la etapa de precipitación de adición simultánea. Se añadieron 35,3 litros de silicato de sodio y 2,01 litros de ácido sulfúrico de forma simultánea durante un periodo de 90 minutos. El silicato de sodio se añadió a través de un tubo abierto cerca de la parte inferior del tanque a una tasa de 392 ml/min y el ácido sulfúrico se añadió directamente por encima de las palas de mezcla secundarias de alta velocidad. La tasa de adición de ácido promedió 22,3 ml/min durante el curso de la etapa de adición simultánea de 90 min.

Al final de la etapa de adición simultánea, se comenzó una etapa de envejecimiento de 90 minutos. Se midió un pH de lote de 9,3 y se añadió una cantidad adicional de 60 ml de ácido sulfúrico a una tasa de 22,3 ml/min para alcanzar

un pH de 9,0. El agitador de alta velocidad secundario se desconectó. Se diluyeron 21 g de Agefloc, una solución de floculante catiónico (WT-40P con un 40 % en peso de floculante activo, adquirida en Ciba Specialty Chemicals) con 100 ml de agua y se vertieron en la suspensión de envejecimiento. A continuación se completó la etapa de envejecimiento de 90 minutos. Durante esta etapa de envejecimiento el agitador principal se mantuvo conectado y la temperatura se mantuvo a 84 °C.

Después de que se completara la etapa de envejecimiento, se añadieron 290 ml de ácido sulfúrico a una tasa de 22,3 ml/min para alcanzar un pH de lote final de 4,2.

10 Ejemplo 6a (control sin tratar):

Se retiraron 50 litros de suspensión del reactor (Ejemplo 6) y se pusieron en cinco embudos de Buchner de 50 cm de ancho, 10 litros de suspensión por embudo y cada embudo se lavó con cuatro lavados de 2,5 litros de agua. Después de la filtración y el lavado de la suspensión en los embudos de Buchner, la suspensión estaba en forma de torta y se denominó torta de filtro.

Ejemplo 6b (muestra tratada con bromuro de hexadeciltrimetilamonio, también denominado bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB))

20 La suspensión resultante del Ejemplo 6 se trató con un 3 % en peso de CTAB (Fisher Scientific Inc., calidad técnica) basado en el peso de sólidos de sílice. Se vertieron 15 litros de solución de CTAB al 0,55 % en peso en la parte superior del reactor con el agitador principal conectado. El lote se dejó que se mezclara durante cinco minutos y el pH de lote se midió en 4,6.

25 Se transfirieron 60 litros de la suspensión tratada a seis embudos de Buchner de 50 cm, 10 litros por embudo, y cada embudo se lavó tres veces con 2,5 litros de agua. Después de la filtración y el lavado de la suspensión en los embudos de Buchner, la suspensión estaba en forma de torta y se denominó torta de filtro.

30 La torta de filtro de los Ejemplos 6a y 6b se secó en una secadora de rotación hecha a medida. Se pusieron 19 kg de la torta de filtro en la secadora para cada lote. La secadora se calentó eléctricamente, el punto de ajuste de la temperatura de la carcasa interior fue de 177 °C durante el secado y la velocidad rotación fue de 8 rpm. Hubo una corriente de aire de 40 pies cúbicos estándar por hora (SCFH) para retirar la humedad. El material se secó hasta que el contenido de humedad de la carga alcanzó < 6,0 % en peso.

35 Después del secado, ambas muestras se molieron en un molino de martillos hasta un tamaño de partícula mediana dentro del intervalo de de 16-19 micrómetros. La muestra de carga tratada molida en un molino de martillos seca (6b) y la muestra de control sin tratar (6a) se extruyeron en separadores de batería usando la formulación n.º 1 enumerada en la Tabla 6 y las muestras resultantes se sometieron a ensayo para resistencia eléctrica y resistencia a la perforación usando los procedimientos que se han descrito anteriormente. Los resultados se dan en la Tabla 7.

40 La muestra de carga tratada molida en un molino de martillos seca (6b) y la muestra de control sin tratar (6a) se sometieron a ensayo para el área superficial BET de 5 puntos y el área superficial CTAB. El ensayo de ATD de ambos ejemplos se realizó en muestras de microgránulos. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

45 Ejemplo 7

Se añadieron 67,5 litros de agua a un tanque de reactor de 150 litros y se calentaron a 84 °C a través de calor de serpentín de vapor indirecto. Se añadieron 2,5 litros de silicato de sodio a una tasa de 393 ml/min para conseguir una concentración objetivo de Na₂O de 2,5 g/l de Na₂O y un índice de ácido de 7,5. La concentración de Na₂O y el índice de ácido se confirmaron por valoración de la mezcla de silicato de sodio/agua usando el método de valoración de Na₂O y el método de valoración del índice de ácido que se han descrito al principio de la sección de ejemplos. La temperatura se ajustó, si fue necesario, a 84 °C a través de calentamiento indirecto mediante serpentín de vapor y se inició la etapa de precipitación. El reactor de 150 litros se agitó a través del agitador principal del tanque.

55 El agitador principal se mantuvo conectado y se inició la etapa de precipitación de adición simultánea. Se añadieron 35,4 litros de silicato de sodio y 2,04 litros de ácido sulfúrico de forma simultánea durante un periodo de 90 minutos. El silicato de sodio se añadió a través de un tubo abierto cerca de la parte inferior del tanque a una tasa de 393 ml/min y el ácido sulfúrico se añadió directamente por encima de las palas de mezcla secundarias de alta velocidad. La tasa de adición de ácido promedió 22,7 ml/min durante el curso de la etapa de adición simultánea de 90 min.

65 Al final de la etapa de adición simultánea, se comenzó una etapa de envejecimiento de 90 minutos. Se midió un pH de lote de 9,3 y se añadió una cantidad adicional de 40 ml de ácido sulfúrico a una tasa de 22,7 ml/min para alcanzar un pH de 9,0. El agitador de alta velocidad secundario se desconectó. Se disolvieron 21 g de Agefloc, una solución de floculante catiónico (WT-40P con un 40 % en peso de floculante activo, adquirida en Ciba Specialty Chemicals) con 100 ml de agua y se vertieron en la suspensión de envejecimiento. A continuación se completó la etapa de

envejecimiento de 90 minutos. Durante esta etapa de envejecimiento el agitador principal se mantuvo conectado y la temperatura se mantuvo a 84 °C.

Después de que se completara la etapa de envejecimiento, se añadieron 280 ml de ácido sulfúrico a una tasa de 22,7 ml/min para alcanzar un pH de lote final de 4,2.

Ejemplo 7a (control sin tratar):

Se retiraron 50 litros de suspensión del reactor (Ejemplo 7) y se pusieron en cinco embudos de Buchner de 50 cm de ancho, 10 litros de suspensión por embudo y cada embudo se lavó con cuatro lavados de 2,5 litros de agua. Después de la filtración y el lavado de la suspensión en los embudos de Buchner, la suspensión estaba en forma de torta y se denominó torta de filtro. Los sólidos de la torta de filtro resultante fueron de un 16,6 % en peso.

Ejemplo 7b (muestra tratada con monoestearato de polioxietileno (40))

Los 53,5 litros restantes de suspensión del Ejemplo 7 se trataron con un 3 % en peso de monoestearato de polioxietileno (40) basado en el peso de sólidos de sílice. Monoestearato de polioxietileno (40) se obtuvo en Sigma Aldrich, n.º CAS 9004-99-3. Se mezclaron 126 g de monoestearato de polioxietileno (40) 1,2 litros de agua a 60 °C y se vertieron en la parte superior del reactor con el agitador principal conectado. El lote se dejó que se mezclara durante cinco minutos y el pH de lote se midió en 4,1.

Se transfirieron 50 litros de suspensión tratada a cinco embudos de Buchner de 50 cm, 10 litros por embudo, y cada embudo se lavó tres veces con cuatro lavados de 2,5 litros de agua. Después de la filtración y el lavado de la suspensión en los embudos de Buchner, la suspensión estaba en forma de torta y se denominó torta de filtro.

La torta de filtro de los Ejemplos 7a y 7b se secó en una secadora de rotación hecha a medida. Se pusieron 19 kg de torta de filtro en la secadora para cada lote. La secadora se calentó eléctricamente, la temperatura del punto de ajuste de la carcasa interior fue de 177 °C durante el secado y la velocidad rotación fue de 8 rpm. Hubo una corriente de aire de 40 pies cúbicos estándar por hora (SCFH) para retirar la humedad. El material se secó hasta que el contenido de humedad de la carga alcanzó < 6,0 % en peso.

Después del secado, ambas muestras se molieron en un molino de martillos hasta un tamaño de partícula mediana dentro del intervalo de 15-16 micrómetros. La muestra de carga tratada molida en un molino de martillos seca (7b) y la muestra de control sin tratar (7a) se extruyeron en separadores de batería usando la formulación n.º 1 enumerada en la Tabla 6 y las muestras resultantes se sometieron a ensayo para resistencia eléctrica y resistencia a la perforación usando los procedimientos que se han descrito anteriormente. Los resultados se dan en la Tabla 7.

La muestra de carga tratada molida en un molino de martillos seca (7b) y la muestra de control sin tratar (7a) se sometieron a ensayo para el área superficial BET de 5 puntos y el área superficial CTAB. El ensayo de ATD de ambos ejemplos se realizó en muestras de microgránulos. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Ejemplo 8

Se añadieron 67,5 litros de agua al tanque de reactor de 150 litros y se calentaron a 80 °C a través de calor de serpentín de vapor indirecto. Se añadieron 2,4 litros de silicato de sodio a una tasa de 444,4 ml/min para conseguir una concentración objetivo de Na₂O de 2,5 g/l de Na₂O y un índice de ácido de 7,5. La concentración de Na₂O y el índice de ácido se confirmaron por valoración de la mezcla de silicato de sodio/agua usando el método de valoración de Na₂O y el método de valoración del índice de ácido que se han descrito anteriormente. La temperatura se ajustó, si fue necesario, a 80 °C a través de calentamiento indirecto mediante serpentín de vapor y se inició la etapa de precipitación. El reactor de 150 litros se agitó a través del agitador principal del tanque.

El agitador principal se mantuvo conectado y se inició la etapa de precipitación de adición simultánea. Se añadieron 39,1 litros de silicato de sodio y 2,38 litros de ácido sulfúrico de forma simultánea durante un periodo de 90 minutos. El silicato de sodio se añadió a través de un tubo abierto cerca de la parte inferior del tanque a una tasa de 434,4 ml/min y el ácido sulfúrico se añadió directamente por encima de las palas de mezcla secundarias de alta velocidad. La tasa de adición de ácido promedió 26,4 ml/min durante el curso de la etapa de adición simultánea de 90 min.

Al final de la etapa de adición simultánea, se comenzó una etapa de envejecimiento de 48 horas. Se midió un pH de lote de 8,7 y se añadió una cantidad adicional de 40 ml de ácido sulfúrico a una tasa de 26,4 ml/min para alcanzar un pH de 8,5. El agitador de alta velocidad secundario se desconectó después del ajuste de pH y se completó el resto de la etapa de envejecimiento de 48 horas. Durante esta etapa de envejecimiento el agitador principal se mantuvo conectado y la temperatura se mantuvo a 80 °C. Después de que se completara la etapa de envejecimiento, el contenido de sólidos de la suspensión fue de un 14,0 % en peso.

Ejemplo 8a (control sin tratar):

- Se retiraron 48 litros de suspensión del reactor (Ejemplo 8) y se pusieron en cuatro embudos de Buchner de 50 cm, 12 litros de suspensión por embudo y cada embudo se lavó con cuatro lavados de agua de 2,5 litros. Después de la filtración y el lavado de la suspensión en los embudos de Buchner, la suspensión estaba en forma de torta y se denominó torta de filtro. La torta de filtro resultante tenía un contenido de sólidos de un 18,0 % en peso.

Ejemplo 8b (muestra tratada con estearato de amonio)

- Los 54 litros resultantes de suspensión del Ejemplo 8 se trataron con un 3 % en peso de estearato de amonio (AMS) basado en el peso de sólidos de sílice. El AMS se obtuvo en Bradford Soap Works en forma de una emulsión de AMS activo en agua al 33 %. Se vertieron 687 g de emulsión de AMS en la parte superior del reactor con el agitador principal conectado. El lote se dejó que se mezclara durante 10 minutos y el pH del lote se midió en 8,8. Se añadieron 30 ml de ácido sulfúrico a 26,4 ml/min, usando la mezcladora secundaria de alta velocidad, para llevar el pH a 6,1. Se transfirieron 48 litros de suspensión tratada a cuatro embudos de Buchner de 50 cm, 12 litros por embudo, y la suspensión de cada embudo se lavó cuatro veces con 2,5 litros de agua. Después de la filtración y el lavado de la suspensión en los embudos de Buchner, la suspensión estaba en forma de torta y se denominó torta de filtro. La torta de filtro resultante tenía un contenido de sólidos de un 16,5 % en peso.
- La torta de filtro de los Ejemplos 8a y 8b se secó de forma discontinua en una secadora de rotación hecha a medida con dimensiones interiores de 122 cm de longitud y 19 cm de diámetro. Se pusieron 8 kg de torta de filtro en la secadora para cada lote. La secadora se calentó eléctricamente, el punto de ajuste de la temperatura de la carcasa interior fue de 150 °C durante el secado y la velocidad rotación fue de 5 rpm. Hubo una corriente de aire de 20 litros por minuto para retirar la humedad. El material se secó hasta que el contenido de humedad de la carga alcanzó < 6,0 % en peso.

Después del secado, ambas muestras se molieron en un molino de martillos hasta un tamaño de partícula mediana dentro del intervalo de de 22-24 micrómetros.

- La muestra de carga tratada molida en un molino de martillos seca (8b) y la muestra de control sin tratar (8a) se extruyeron en separadores de batería que se sometieron a ensayo para resistencia eléctrica y resistencia a la perforación usando los procedimientos que se han descrito anteriormente. El separador de batería hecho a partir de la carga del Ejemplo 8a uso la formulación n.º 2 enumerada en la Tabla 6, y el separador de batería hecho a partir de la carga del Ejemplo 8b uso la misma fórmula, con la excepción de que se añadió más aceite (5490 g frente a 4668 g). Como resultado, se añadió menos aceite a la extrusora dando como resultado la consecución del % en peso de aceite objetivo de la muestra en el material extruido, un 65-67 % peso. Los resultados se dan en la Tabla 7.

- La muestra de carga tratada molida en un molino de martillos seca (8b) y la muestra de control sin tratar (8a) se sometieron a ensayo para el área superficial BET de 5 puntos y el área superficial CTAB. El ensayo de ATD de ambos ejemplos se realizó en muestras de microgránulos. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Ejemplo 9

- Se añadieron 67,5 litros de agua al tanque de reactor de 150 litros y se calentaron a 80 °C a través de calor de serpentín de vapor indirecto. Se añadieron 2,4 litros de silicato de sodio a una tasa de 444,4 ml/min para conseguir una concentración objetivo de Na_2O de 2,5 g/l de Na_2O y un índice de ácido de 7,4. La concentración de Na_2O y el índice de ácido se confirmaron por valoración de la mezcla de silicato de sodio/agua usando el método de valoración de Na_2O y el método de valoración del índice de ácido que se han descrito anteriormente. La temperatura se ajustó, si fue necesario, a 80 °C a través de calentamiento indirecto mediante serpentín de vapor y se inició la etapa de precipitación. El reactor de 150 litros se agitó a través del agitador principal del tanque.

- El agitador principal se mantuvo conectado y se inició una etapa de precipitación de adición simultánea. Se añadieron 40 litros de silicato de sodio y 2,44 litros de ácido sulfúrico de forma simultánea durante un periodo de 90 minutos. El silicato de sodio se añadió a través de un tubo abierto cerca de la parte inferior del tanque a una tasa de 444,4 ml/min y el ácido sulfúrico se añadió directamente por encima de las palas de mezcla secundarias de alta velocidad. La tasa de adición de ácido promedió 27,1 ml/min durante la etapa de adición simultánea de 90 min.

- Al final de la etapa de adición simultánea, se comenzó una etapa de envejecimiento de 100 minutos. Se midió un pH de lote de 8,8 y se añadió una cantidad adicional de 60 ml de ácido sulfúrico a una tasa de 27,1 ml/min para alcanzar un pH de 8,5. El agitador de alta velocidad secundario se desconectó al final del ajuste de pH y el resto de la etapa de envejecimiento de 100 minutos se completó. Durante esta etapa de envejecimiento el agitador principal se mantuvo conectado y la temperatura se mantuvo a 80 °C.

- Después de que se completara la etapa de envejecimiento, se añadieron 220 ml de ácido sulfúrico a una tasa de 26,4 ml/min para alcanzar un pH de lote final de 4,5. Los sólidos de la suspensión final fueron de un 13,1 % en peso.

Ejemplo 9a (control sin tratar):

Se retiraron 40 litros de suspensión del reactor (Ejemplo 9) y se pusieron en cuatro embudos de Buchner de 50 cm, 10 litros de suspensión por embudo y cada embudo se lavó con cuatro lavados de agua de 2,5 litros. Después de la filtración y el lavado de la suspensión en los embudos de Buchner, la suspensión estaba en forma de torta y se denominó torta de filtro. La torta de filtro resultante tenía un contenido de sólidos de un 16,9 % en peso.

Ejemplo 9b (muestra tratada con estearato de amonio)

La suspensión resultante del Ejemplo 9 se trató con un 3 % en peso de estearato de amonio (AMS) basado en el peso de sólidos de sílice. El AINE se obtuvo en Bradford Soap Works en forma de una emulsión de AMS activo en agua al 33 %. Se vertieron 858 g de la emulsión de AMS en la parte superior del reactor con el agitador principal conectado. El lote se dejó que se mezclara durante 10 minutos y el pH de lote se midió en 6,4. Se añadieron 20 ml de ácido sulfúrico a una tasa de 26,4 ml/min, usando la mezcladora secundaria de alta velocidad, para llevar el pH a 5,9.

Se transfirieron 60 litros de la suspensión tratada a cuatro embudos de Buchner de 50 cm, 15 litros de suspensión tratada por embudo, y cada embudo se lavó cuatro veces con 2,5 litros de agua. Después de la filtración y el lavado de la suspensión en los embudos de Buchner, la suspensión estaba en forma de torta y se denominó torta de filtro. La torta de filtro resultante tuvo unos sólidos de un 17,5 % en peso.

La torta de filtro de los Ejemplos 9a y 9b se secó de forma discontinua en una secadora de rotación hecha a medida con unas dimensiones interiores de 122 cm de longitud y 19 cm de diámetro. Se pusieron 8 kg de la torta de filtro en la secadora para cada lote. La secadora se calentó eléctricamente, el objetivo de temperatura de la carcasa interior fue de 150 °C durante el secado y la velocidad rotación fue de 5 rpm. Hubo una corriente de aire de 20 litros por minuto para retirar la humedad. El material se secó hasta que el contenido de humedad de la carga alcanzó < 6,0 % en peso.

Después del secado, ambas muestras se molieron en un molino de martillos hasta un tamaño de partícula mediana dentro del intervalo de de 17-21 micrómetros.

La muestra de carga tratada molida en un molino de martillos seca (9b) y la muestra de control sin tratar (9a) se extruyeron en separadores de batería usando la formulación n.º 2 enumerada en la Tabla 6 y las muestras resultantes se sometieron a ensayo para resistencia eléctrica y resistencia a la perforación usando los procedimientos que se han descrito anteriormente. Los resultados se dan en la Tabla 7.

La muestra de carga tratada molida en un molino de martillos seca (9b) y la muestra de control sin tratar (9a) se sometieron a ensayo para el área superficial BET de 5 puntos y el área superficial CTAB. El ensayo de ATD de ambos ejemplos se realizó en muestras de microgránulos. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Ejemplo 10

Se añadieron 67,5 litros de agua a un tanque de reactor de 150 litros y se calentaron a 84 °C a través de calor de serpentín de vapor indirecto. Se añadieron 2,5 litros de silicato de sodio a una tasa de 394 ml/min para conseguir una concentración objetivo de Na₂O de 2,5 g/l de Na₂O y un índice de ácido de 7,5. La concentración de Na₂O y el índice de ácido se confirmaron por valoración de la mezcla de silicato de sodio/agua usando el método de valoración de Na₂O y el método de valoración del índice de ácido que se han descrito anteriormente. La temperatura se ajustó, si fue necesario, a 84 °C a través de calentamiento indirecto mediante serpentín de vapor y se inició la etapa de precipitación. El reactor de 150 litros se agitó a través del agitador principal del tanque.

El agitador principal se mantuvo conectado y se inició la etapa de precipitación de adición simultánea. Se añadieron 35,5 litros de silicato de sodio y 2,1 litros de ácido sulfúrico de forma simultánea durante un periodo de 90 minutos. El silicato de sodio se añadió a través de un tubo abierto cerca de la parte inferior del tanque a una tasa de 394 ml/min y el ácido sulfúrico se añadió directamente por encima de las palas de mezcla secundarias de alta velocidad. La tasa de adición de ácido promedió 23,3 ml/min durante el curso de la etapa de adición simultánea de 90 min.

Al final de la etapa de adición simultánea, se comenzó una etapa de envejecimiento de 90 minutos. Se midió un pH de lote de 9,1 y se añadió una cantidad adicional de 40 ml de ácido sulfúrico a una tasa de 23,3 ml/min para alcanzar un pH de 9,0. El agitador de alta velocidad secundario se desconectó. Se diluyeron 21 g de Agfloc, una solución de floculante catiónico (WT-40P con un 40 % en peso de floculante activo, adquirida en Ciba Specialty Chemicals) con 100 ml de agua se vertieron en la suspensión de envejecimiento. La etapa de envejecimiento de 90 minutos se completó a continuación. Durante esta etapa de envejecimiento el agitador principal se mantuvo conectado y la temperatura se mantuvo a 84 °C.

Después de que se completara la etapa de envejecimiento, se añadieron 280 ml de ácido sulfúrico a una tasa de 23,3 ml/min para alcanzar un pH de lote final de 4,2.

Ejemplo 10a (control sin tratar):

Se retiraron 50 litros de suspensión del reactor (Ejemplo 10) y se pusieron en cinco embudos de Buchner de 50 cm de ancho, 10 litros de suspensión por embudo y cada embudo se lavó con cuatro lavados de 2,5 litros de agua. Después de la filtración y el lavado de la suspensión en los embudos de Buchner, la suspensión estaba en forma de torta y se denominó torta de filtro. Los sólidos de la torta de filtro resultante fueron de un 17,4 % en peso.

Ejemplo 10b - (muestra tratada con Prisavon 1866).

La suspensión resultante del Ejemplo 10 se trató con un 12 % en peso de Prisavon 1866 basado en el peso de sólidos de sílice. Prisavon 1866 fue un jabón de sebo/coco de sodio obtenido en Uniqema Inc. y fue una mezcla de sales de ácidos grasos de sodio con grupos alquilo C12-C18 (n.º CAS 67701-10-4 y 67701-11-5). El Prisavon 1866 contenía menos de un 1 % de grupos alquilo por debajo de C12 y aproximadamente un 1 % por encima de C18. Se mezclaron 504 g de Prisavon 1866 con 2,5 litros de agua y se vertieron en la parte superior del reactor con el agitador principal conectado. El lote se dejó que se mezclara durante cinco minutos y el pH de lote se midió en 6,6.

Se transfirieron 50 litros de la suspensión tratada a cinco embudos de Buchner de 50 cm, 10 litros por embudo, y cada embudo se lavó tres veces con cuatro lavados de 2,5 litros de agua. Después de la filtración y el lavado de la suspensión en los embudos de Buchner, la suspensión estaba en forma de torta y se denominó torta de filtro.

La torta de filtro de los Ejemplos 10a y 10b se secó en una secadora de rotación hecha a medida. Se pusieron 19 kg de la torta de filtro en la secadora para cada lote. La secadora se calentó eléctricamente, el punto de ajuste de la temperatura de la carcasa interior fue de 177 °C durante el secado y la velocidad rotación fue de 8 rpm. Hubo una corriente de aire de 40 pies cúbicos estándar por hora (SCFH) para retirar la humedad. El material se secó hasta que el contenido de humedad de la carga alcanzó < 6,0 % en peso.

Después del secado, ambas muestras se molieron en un molino de martillos hasta un tamaño de partícula mediana dentro del intervalo de de 17-20 micrómetros.

La muestra de carga tratada molida en un molino de martillos seca (10b) y la muestra de control sin tratar (10a) se extruyeron en separadores de batería usando la formulación n.º 1 enumerada en la Tabla 6 y las muestras resultantes se sometieron a ensayo para resistencia eléctrica y resistencia a la perforación usando los procedimientos que se han descrito anteriormente. Los resultados se dan en la Tabla 7.

La muestra de carga tratada molida en un molino de martillos seca (10b) y la muestra de control sin tratar (10a) se sometieron a ensayo para el área superficial BET de 5 puntos y el área superficial CTAB. El ensayo de ATD de ambos ejemplos se realizó en muestras de microgránulos. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 7 - Propiedades de los separadores de batería hechos a partir de las cargas de los Ejemplos 4-10

N.º de Ejemplo de carga	Tratamiento	% de tratamiento	Formulación (Tabla 6)	ER10*	Perforación oz/mil
4a	Estearato de amonio	1,0	1	16,3	4,1
4b	Estearato de amonio	3,0	1	13,5	4,0
5a	Ninguno	0,0	1	17,7	4,4
5b	3-(N,N-dimetilmiristilamino))propano sulfonato	3,0	1	16,0	4,8
6a	Ninguno	0,0	1	19,2	4,3
6b	CTAB	3,0	1	24,0	4,5
7a	Ninguno	0,0	1	18,9	4,3
7b	Monoestearato de polioxietileno (40)	3,0	1	20,3	4,6
8a	Ninguno	0,0	2	14,1	2,9
8b	Estearato de amonio	3,0	2	8,7	3,1
9a	Ninguno	0,0	2	9,8	3,0
9b	Estearato de amonio	3,0	2	8,8	3,2

10a	Ninguno	0,0	1	17,2	4,1
10b	Prisavon 1866	12,0	1	9,2	3,9

* Nota - los valores de ER10 se dan en unidades de mohm*in² y están normalizados para un grosor de 10 mil.

Tabla 8 - Propiedades físicas de la carga tratada de los Ejemplos 4-10

Ejemplo de carga	Tratamiento	% de tratamiento	Área superficial BET de 5 puntos (m ² /g)	Área superficial CTAB (m ² /g)	Densidad aparente compactada del microgránulo (g/l)
4a	Estearato de amonio	1,0	137	148	250
4b	Estearato de amonio	3,0	121	151	203
5a	Ninguno	0,0	146	130	268
5b	3-(N,N-dimetilmiristilamino))propano sulfonato	3,0	109	123	222
6a	Ninguno	0,0	148	124	240
6b	CTAB	3,0	110	116	211
7a	Ninguno	0,0	139	123	228
7b	Monoestearato de polioxietileno (40)	3,0	114	123	223
8a	Ninguno	0,0	111	123	283
8b	Estearato de amonio	3,0	103	143	212
9a	Ninguno	0,0	169	149	287
9b	Estearato de amonio	3,0	125	155	216
10a	Ninguno	0,0	150	129	244
10b	Prisavon 1866	12,0	77	144	209

Ejemplo 11 (Ejemplos de diversos tratamientos con tensioactivo aniónico)

5

Ejemplo 11a

Se neutralizaron 80 litros de 1UF de un proceso de precipitación llevado a cabo como en el Ejemplo 1 con ácido sulfúrico concentrado hasta un pH de 6,0 y se tamizaron a través de un tamiz de malla 100 y se diluyeron con 200 litros de agua en un reactor de acero inoxidable. Después de agitación, la suspensión se calentó a 70 °C (158 °F). Después de 15 minutos, la agitación y el calentamiento se desconectaron y la suspensión se dejó que decantara durante una noche. A la mañana siguiente, el sobrenadante transparente se retiró por sifonado y la suspensión sedimentada, que tenía un 5,3 % en peso de sílice, se recogió y se trató con un 2 % en peso de sílice con OP-100, un estearato de sodio de CPH Solutions Corporation. El material de tratamiento se disolvió en 2 litros de agua a 93,3 °C.

15

Ejemplos 11b-11f

Para los Ejemplos 11b a 11f, se usó el proceso del Ejemplo 11a con las siguientes excepciones; se usaron 90 litros de suspensión 1UF; se usaron 225 litros de agua para la dilución y los tratamientos fueron diferentes y se indican a continuación. Para las muestras 11c y 11d las soluciones no se diluyeron, sino que se calentaron a 70 °C y se añadieron a mano como tales.

20

El Ejemplo 11b se trató con OP-100, un estearato de sodio de CPH Solutions Corporation, hasta un nivel de tratamiento de un 6 % en peso de sílice.

25

El Ejemplo 11e se trató con un 2 % en peso de cocoato de amonio sobre sílice con Octosol 730, una solución al 15 % de cocoato de amonio suministrada por Tiarco Chemicals.

El Ejemplo 11d se trató con un 6 % en peso de cocoato de amonio sobre sílice con Octosol 730, una solución al 15 % de cocoato de amonio suministrada por Tiarco Chemicals.

30

El Ejemplo 11e se trató con Prisavon 1866, un jabón de sodio de ácidos grasos de sebo/coco (en su mayor parte

C12-C18) suministrada por Uniqema, Inc., hasta un nivel de tratamiento de un 2 % en peso de sílice.

El Ejemplo 11f se trató con Prisavon 1866, un jabón de sodio de ácidos grasos de sebo/coco (en su mayor parte C12-C18) suministrada por Uniqema, Inc., hasta un nivel de tratamiento de un 2 % en peso de sílice.

Ejemplos 11g - 11j

Se neutralizaron 90 litros de 2UF de un proceso de precipitación llevado a cabo como en el Ejemplo 1 con ácido sulfúrico concentrado hasta un pH de 6,0, se tamizaron a través de un tamiz de malla 100 y se diluyeron con 225 litros de agua en un reactor de acero inoxidable. Después de agitación, la suspensión se calentó a 70 °C (158 °F). Después de 15 minutos, la agitación y el calentamiento se desconectaron y la suspensión se dejó que decantara durante una noche. A la mañana siguiente, el sobrenadante transparente se retiró por sifonado y se recogió la suspensión sedimentada, que tenía un 5,3 % en peso de sílice. Para los Ejemplos 11g a 11j, el material de tratamiento se disolvió en 2 litros de agua a 93 °C (200 °F). Os tratamientos para los Ejemplos 11g a 11k se indican a continuación.

El Ejemplo 11g se trató con Perlstan C-30, que fue un cocoil sarcosinato de sodio de Stucktol Company, Stow, Ohio, hasta un nivel tratamiento de un 4 % en peso de sílice.

El Ejemplo 11h se trató con Perlstan L-30, que fue un lauroil sarcosinato de sodio de Stucktol Company, Stow, Ohio, hasta un nivel tratamiento de un 4 % en peso de sílice.

El Ejemplo 11i se trató con Perlstan M-30, que es un miristoil sarcosinato de sodio de Stucktol Company, Stow, Ohio, hasta un nivel tratamiento de un 4 % en peso de sílice.

El Ejemplo 11j se trató con Perlstan SCV, que es ácido estearoil sarcosínico de Stucktol Company, Stow, Ohio, hasta un nivel tratamiento de un 12 % en peso de sílice.

Las suspensiones tratadas en los Ejemplos 11a a 11j se neutralizaron con ácido sulfúrico concentrado hasta un pH de 6,0. La suspensión neutralizada se filtró en embudos de Buchner. El embudo de Buchner tenía una capacidad de 10 litros. La torta de filtro en cada embudo se lavó con 5 litros de agua. La torta de filtro resultante tenía un 16-17 % de sólidos y se secó por rotación, se tamizó, y se acondicionó en una sala de control de humedad como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1.

Los resultados para los separadores de batería hechos a partir de las cargas tratadas en el Ejemplo 11 se muestran en la Tabla 9. Las propiedades físicas determinadas de acuerdo con los métodos que se han descrito anteriormente para las cargas tratadas detalladas en el Ejemplo 11 se muestran en la Tabla 10.

Tabla 9 Propiedades de los separadores de batería hechos a partir de las cargas del Ejemplo 11

N.º de Ejemplo de carga	Tratamiento	% de tratamiento	Formulación (Tabla 6)	ER10*	Perforación oz/mil
11a	Estearato de sodio	2,0	1	13,3	4,0
11b	Estearato de sodio	6,0	1	13,6	4,3
11c	Cocoato de amonio	2,0	1	14,8	4,0
11d	Cocoato de amonio	6,0	1	13,1	4,3
11e	Prisavon 1866	2,0	1	13,7	4,2
11f	Prisavon 1866	6,0	1	12,5	4,3
11g	Perlstan C30	4,0	1	13,8	4,3
11h	Perlstan L30	4,0	1	13,6	4,3
11i	Perlstan M30	4,0	1	12,2	4,4
11j	Perlstan SCV	12,3	1	9,6	4,9

* Nota - los valores de ER10 se dan en unidades de mohm*in² y están normalizados para un grosor de 10 mil.

Tabla 10 - Propiedades físicas de la carga tratada para el Ejemplo 11

Ejemplo de patente	Tratamiento	% de tratamiento	Área superficial BET de 5 puntos (m ² /g)	Área superficial CTAB (m ² /g)	Densidad aparente compactada del microgránulo (g/l)
11a	Estearato de sodio	2,0	118	140	203
11b	Estearato de sodio	6,0	101	151	165
11c	Cocoato de amonio	2,0	120	138	188
11d	Cocoato de amonio	6,0	109	153	161
11e	Prisavon 1866	2,0	118	144	185
11f	Prisavon 1866	6,0	102	156	183
11g	Perlastan C30	4,0	118	141	174
11h	Perlastan L30	4,0	127	143	187
11i	Perlastan M30	4,0	116	144	167
11j	Perlastan SCV	12,3	92	160	166

Ejemplos 12-18

- 5 En los Ejemplos 12 a 18 se usó el siguiente equipo para la síntesis de las cargas tratadas, de acoplamiento, y sin tratar. Se usaron los siguientes métodos de valoración para determinar la concentración de Na₂O en el fondo de precipitación y el índice de ácido en el fondo de precipitación y durante la adición simultánea.

Equipo: tanque del reactor

- 10 Se construyó el tanque de reactor a partir de acero inoxidable 304 y tenía un volumen de 757 litros. El tanque tenía tres deflectores de 9 cm situados verticalmente alrededor del interior del tanque para la mezcla añadida. El calentamiento fue a través de una serie de calentadores de banda eléctrica situados a 5 cm desde el fondo del tanque hasta 53 cm del fondo del tanque. El tanque tenía dos agitadores. La agitación principal se consiguió a través de dos palas de estilo Ekato MIG de 60 cm de diámetro que giraban a 100 rpm y un agitador secundario de alta velocidad usado para la adición de ácido con una pala de estilo turbina de disco plano individual de 10 cm de diámetro que giraba a 1725 rpm. El agitador secundario de alta velocidad solo se conectó cuando se tuvo que añadir ácido al tanque. Ambas palas principales del agitador se unieron en un único eje con la pala inferior situada a 12 cm desde el fondo y la pala superior situada a 37 cm desde el fondo del tanque. El eje se situó en el centro del tanque.
- 20 La pala del agitador secundario se situó a 78 cm desde la parte superior y a 8 cm desde el fondo.

Métodos de valoración

- 25 Valoración de Na₂O: se usaron los métodos de valoración que se han descrito para los ejemplos 4 a 10 que se describen en el presente documento.

Ejemplo 12Precipitación

- 30 Se añadieron 492 litros (l) de agua al tanque de reactor que se ha descrito anteriormente y se calentaron a 171 °F (77 °C) con agitación a través del agitador del tanque principal. Mientras se agitaban, se añadieron 7,22 l de una solución de silicato de sodio que tenía una concentración Na₂O de 75 g/l y una proporción de SiO₂/Na₂O de 3,2 a una tasa de 2,09 l/min para conseguir una concentración objetivo de Na₂O de 1,09 g/l de Na₂O y un índice de ácido objetivo de 3,5. A concentración de Na₂O y el índice de ácido se confirmaron por valoración de la mezcla de silicato de sodio/agua usando los métodos de valoración de Na₂O y el índice de ácido que se han descrito anteriormente.

- 40 A esta solución, mientras se mantenía la agitación a través del agitador del tanque principal y a una temperatura de 171 °F (77 °C), se añadieron simultáneamente 187,78 l de una solución de silicato de sodio que tenía una concentración de Na₂O de 75 g/l y una proporción de SiO₂/Na₂O de 3,2 y 12,35 l de ácido sulfúrico concentrado (96 %, 36 N). Esta adición simultánea tuvo lugar durante un periodo de 90 minutos. Silicato de sodio se añadió a una tasa media de 2,09 l/min a través de un tubo abierto en la parte superior del tanque y el ácido sulfúrico se añadió a una tasa media de 0,137 l/min justo por encima de la pala de la mezcladora secundaria de alta velocidad que se ha descrito anteriormente. La mezcladora secundaria de alta velocidad se conecta solo durante la adición del ácido sulfúrico. Se tomaron muestras de forma periódica durante los primeros 60 minutos de la adición simultánea para confirmar que se mantenía el índice de ácido objetivo de 3,5, según se mide mediante el método de valoración del

índice de ácido que se ha descrito anteriormente. Se realizaron pequeños ajustes (+/- 0,005 l/min) en la tasa de adición de ácido sulfúrico para compensar cualquier desviación del valor de ácido objetivo de 3,5. La adición de ácido sulfúrico se ajustó después de este periodo de 60 minutos a la tasa requerida para mantener el índice de ácido objetivo de 3,5.

Al final de esta adición simultánea se detuvo la adición de silicato de sodio y el punto de ajuste de temperatura de solución se aumentó a 208 °F (97,8 °C). La adición de ácido sulfúrico concentrado se continuó a la tasa usada durante la adición simultánea para disminuir el pH de la suspensión a 8,5. A un pH de 8,5 se detuvieron tanto la adición de ácido sulfúrico como la mezcladora secundaria de alta velocidad. La suspensión se dejó envejecer durante un periodo total de 80 minutos después de que se detuviera la adición de silicato de sodio. La suspensión se agitó de forma continua durante todo este periodo de envejecimiento a través del agitador principal del tanque.

Al final de este periodo de envejecimiento de 80 minutos se reanudaron tanto la adición de ácido sulfúrico concentrado como el agitador de alta velocidad. La adición de ácido sulfúrico fue por encima de la pala de la mezcladora secundaria de alta velocidad. El ácido sulfúrico concentrado adicional se añadió a una tasa de 0,137 l/min para disminuir el pH a 4,2. La suspensión de carga sin tratar se agitó de forma continua durante toda la etapa de ajuste de pH final a través del agitador principal del tanque. A un pH de 4,2 se detuvieron tanto la adición de ácido sulfúrico concentrado como el agitador secundario de alta velocidad. Se procesaron adicionalmente 30 l de la suspensión de carga sin tratar como se indica posteriormente para formar el Ejemplo 13a. Se procesaron adicionalmente otros 40 l de esta suspensión de carga sin tratar como se indica posteriormente para formar el Ejemplo 13b. Se procesaron adicionalmente otros 40 l de esta suspensión de carga sin tratar como se indica posteriormente para formar el Ejemplo 14a. Se procesaron adicionalmente otros 40 l de esta suspensión de carga sin tratar como se indica posteriormente para formar el Ejemplo 14b.

Ejemplos 13-18

La evaluación de caucho de las cargas tratadas, de acoplamiento, y sin tratar en los Ejemplos 13 a 18 usaron los ingredientes de formación de compuestos, el procedimiento y el ensayo que se describen a continuación.

Ingredientes de formación de compuestos

Se usaron los siguientes ingredientes de formación de compuestos en el procedimiento de formación de compuestos que se describe posteriormente.

Solflex[®] 1216: solución de caucho de estireno-butadieno (sSBR), obtenida comercialmente en The Goodyear Tire & Rubber Co.

Budene[®] 1207: caucho de butadieno (BR), obtenido comercialmente en The Goodyear Tire & Rubber Co.

Kadox[®]: óxido de cinc tratado superficialmente, obtenido comercialmente en Zinc Corporation de America.

Sundex[®] 8125: aceite de procesamiento de hidrocarburo aromático, obtenido comercialmente en Sun Company, Inc., Refining and Marketing Division.

Wingstay[®] 100: antiozonante, una mezcla de diaril p-fenilendiaminas, obtenido comercialmente en The Goodyear Tire & Rubber Co.

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

Santo flex[®] 13: antiozonante, descrito como N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, obtenido comercialmente en Flexsys.

Okerin[®] 7240: mezcla de cera microcristalina/cera de parafina, obtenida comercialmente en Astor Corporation.

Azufre Rubber Makers (RM), 100 % activo, obtenido comercialmente en Taber, Inc.

N-terc-butil-2-benzotiazolsufenamida (TBBS), obtenida comercialmente en Monsanto.

Difenilguanidina (DPG), obtenida comercialmente en Monsanto.

Procedimiento de formación de compuestos y ensayo

Las composiciones de caucho se prepararon usando los ingredientes que se muestran en la Hoja de Formulación n.º 1 y el procedimiento que se describe posteriormente en el presente documento.

Preparación de la Parte A (una mezcla de ingredientes) que se usa en la preparación de la Parte B

Se añadieron los siguientes ingredientes en las cantidades de partes por 100 partes de caucho en peso (phr) en el orden que se enumera a una bolsa de polietileno mantenida vertical en una taza de plástico de 500 mililitros (ml) para crear la Parte A:

Material	Cantidad (phr)
Sundex 8125	30,0
Óxido de cinc	2,5
Wingstay 100	2,0
Ácido esteárico	1,0
Carga	12,5

Preparación de la Parte B (HOJA DE FORMULACIÓN 1)

Se usó una mezcladora Farrel B Banbury (Modelo "BR") de 1,89 litros (l) para la mezcla de los ingredientes durante el primer paso (Hoja de formulación 1 - primer paso de Banbury). Inmediatamente antes de la adición de los ingredientes del lote a la mezcladora, se pusieron 800 gramos (g) de caucho natural de calidad CV-60 a través de la mezcladora para limpiarla de cualquier residuo de procesos previos y aumentar la temperatura a 93 °C (200 °F). Después de la retirada del caucho, la mezcla se enfrió a 65 °C (150 °F) antes de que se añadieran los ingredientes para producir las muestras de ensayo de caucho.

El primer paso se inició mediante la adición del caucho, a saber, sSBR y BR, a la mezcladora y mediante la mezcla durante 0,5 minutos a 116 rpm. La velocidad del rotor se mantuvo a 116 rpm y se añadieron 57,5 phr de carga tratada o de acoplamiento o 52,5 phr de la carga sin tratar. Después de un periodo adicional de 1,5 minutos, la tapa se elevó y el canal de dosificación se barrió, es decir, la cubierta en la entrada del canal de dosificación se elevó y cualquier material que se descubrió en el canal de dosificación se barrió de vuelta hacia la mezcladora. Después de un minuto se añadió la Parte A. La adición inicial de carga tratada o de acoplamiento y la cantidad de carga tratada o de acoplamiento contenida en la parte A es igual a 70 phr. La adición inicial de carga sin tratar y la cantidad de carga sin tratar contenida en la parte A son iguales a 65 phr. Después de otro minuto, la tapa se subió y se barrió el canal de dosificación. Los contenidos en la mezcladora se mezclaron durante un periodo adicional de 2 minutos y se alcanzó una temperatura de 150 °C para completar el primer paso la mezcladora. La velocidad del rotor de la mezcladora se aumentó o se disminuyó para conseguir la temperatura máxima (150 °C) dentro del periodo de mezcla especificado.

El material retirado se pesó y se convirtió en láminas en un molino de caucho de dos rodillos de 30,5 cm (12 pulgadas) Farrel a 2,032 mm $\pm$ 0,127 mm (0,080 pulgadas $\pm$ 0,005 pulgadas). La mezcla de trabajo molida resultante se cortó en tiras en la preparación para el segundo paso en la mezcladora.

Transcurrió un mínimo de una hora entre la finalización del primer paso en la mezcladora y el comienzo del segundo paso para permitir que la mezcla de trabajo molida se enfriara. Según fue necesario, se completó el procedimiento de limpieza y calentamiento que se ha descrito anteriormente usando caucho natural de calidad CV-60 antes del inicio del segundo paso. La temperatura de la mezcladora se ajustó a 49 °C (120 °F). Con el agua de refrigeración corriendo, el segundo paso se inició por adición de las tiras de el material de trabajo del primer paso a la mezcladora operando a 77 rpm y la combinación pesada previamente de antiozonante Santo flex 13 y mezcla de cera microcristalina/cera de parafina Okerin® 7240. Después de 0,5 minutos, se añadió la combinación de azufre RM, TBBS y DPG. Después de un periodo adicional de 1,5 minutos, se levantó la tapa y se barrió el canal de dosificación. El segundo paso se completó mediante la mezcla del material de trabajo durante un periodo adicional de 2,0 minutos mientras se mantenía una temperatura objetivo de 125 °C (257 °F). Después de que se completara el segundo paso, la temperatura del material se determinó con un termopar para verificar que no había excedido de 125 °C.

HOJA DE FORMULACIÓN 1

Min	Temp	Banbury (1 ^{er} paso)	phr
0		Solflex 1216	70,0
"		Budene 1207	30,0
0,5		Carga tratada o de acoplamiento	57,5 o 0
"		Carga sin tratar	0 o 52,5
3		Parte A	48
5	150 °C	Vertido	
		MB TOTAL:	205,5

Min	Temp	BANBURY (2º paso)	phr
0		MEZCLA MAESTRA (MB)	205,5
"		Santo flex 13	2,0
"		Okerin 7240	1,5
0,5		Azufre RM	2,0
"		TBBS	3,0
"		DPG	0,5

4	125 °C	Vertido	
		SUBTOTAL:	9,0
		PARTES TOTALES:	214,5

Parte C (molienda y formación de láminas de la Parte B)

- Se calentó un molino de caucho de dos rodillos de 30,5 cm (12 pulgadas) Farrel a 60 °C (140 °F). A mezcla de trabajo del segundo paso de la Parte B se alimentó al molino en funcionamiento con un ajuste de distancia entre rodillos de 2,032 mm $\pm$ 0,127 mm (0,080 pulgadas $\pm$ 0,005 pulgadas). La lámina resultante se puso en una superficie plana hasta que la temperatura de la lámina alcanzó la temperatura ambiente. Después de eso, la lámina molida se alimentó al molino de caucho con un ajuste de distancia entre rodillos de 3,81 mm $\pm$ 0,51 mm (0,15 pulgadas $\pm$ 0,02 pulgadas). El banco de laminación se ajustó, según fue necesario, para mantener un grosor uniforme. El material resultante se sometió a 16 cortes laterales y a continuación a 8 pasos finales. La distancia entre rodillos del molino de caucho se ajustó para producir un grosor de lámina de 2,032 mm $\pm$ 0,127 mm (0,080 pulgadas $\pm$ 0,005 pulgadas). El material de trabajo de lámina recogido del molino se puso en una superficie limpia plana. Usando una plantilla, se cortó una muestra rectangular de 203,2 mm x 152,4 mm (8 pulgadas x 6 pulgadas) del material de trabajo de lámina. La muestra se acondicionó, es decir, se almacenó entre láminas de polietileno limpias y se mantuvo durante 15 a 18 horas a una temperatura de 23° $\pm$ 2° C, y a una humedad relativa de un 50 % $\pm$ 5 %.

Parte D (curado de la Parte C para preparar láminas delgadas)

- Después de condicionamiento, una parte de la parte C se puso en un molde de compresión de acero de máquina de marco 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. La muestra se curó en una prensa de compresión calentada eléctricamente de 4 postes de 890 kilonewtons (100 ton) de 61 cm x 61 cm (24 pulgadas x 24 pulgadas), durante T90 (es decir, el tiempo que tarda para que se produzca un 90 por ciento de la cura de acuerdo con la norma ASTM D-2084) más 5 minutos a 150 °C (302 °F) a una presión de 13,79 megapascals (2000 libras por pulgada cuadrada). La lámina de caucho curada resultante se retiró del molde y se mantuvo durante un periodo mínimo de 15 horas a una temperatura de 23 °C $\pm$ 2 °C (73,4 $\pm$ 3,6 °F), y una humedad relativa de un 50 % $\pm$ 5 %.

Parte E (curado de la Parte C para preparar botones gruesos)

- Una parte de la Parte C se molió nuevamente en el molino de caucho de dos rodillos de 30,5 cm (12 pulgadas) Farrel. Se prepararon botones de acuerdo con la norma ASTM D 1054-91 (2000). Los botones se curaron en una prensa de compresión calentada eléctricamente de 4 postes de 890 kilonewtons (100 ton) de 61 cm x 61 cm (24 pulgadas x 24 pulgadas), durante T90 (es decir, el tiempo que tarda para que se produzca un 90 por ciento de la cura de acuerdo con la norma ASTM D-2084) más 5 minutos a 150 °C (302 °F) a una presión de 13,79 megapascals (2000 libras por pulgada cuadrada). Los botones de caucho curados resultantes se retiraron del molde y se mantuvieron durante un periodo mínimo de 15 horas a una temperatura de 23 °C $\pm$ 2 °C (73,4 $\pm$ 3,6 °F), y una humedad relativa de un 50 % $\pm$ 5 %.

Parte F (ensayo de las Partes C, D, E)

- La Parte C se usó para determinar viscosidad de Mooney, los datos dinámicos de reometría, y TS2 y TS50.
- La viscosidad de Mooney (ML 1+4) se determina usando un viscosímetro de Mooney (MV 2000) con un rotor grande de acuerdo con la norma ASTM D 1646-00 parte A.
- Los datos relacionados con MDR 2000 (TS2 y TC50) se determinaron usando un reómetro Moving Die Rheometer (MDR 2000) de acuerdo con la norma ASTM D 5289-95 (2001).
- Los datos dinámicos de reometría (barrido de temperatura y de formación) se determinaron en condiciones de placa paralela en un equipo Rheometrics Dynamic Spectrometer 2 (RDS 2). Una muestra de elastómero compuesta, que se curó entre dos placas paralelas, se sometió a una deformación oscilatoria para evaluar las propiedades viscoelásticas tales como el módulo elástico (G'), el módulo viscoso (G''), y la amortiguación (tangente delta = G''/G'). Los barridos de temperatura se realizaron entre - 45 °C y 75 °C a 1 Hz y 2 % de deformación. Los barridos de deformación se realizaron entre 0,1 - 20 % de deformación a 1 Hz y 30 °C.
- La muestra para los datos dinámicos de reometría se prepararon a partir de una parte de la Parte C que se molió nuevamente a un grosor de 1,14 cm (0,450 pulgadas). Se cortó un bloque de 5 cm (dos pulgadas) por 5 cm (dos pulgadas) de la lámina. A continuación se cortaron dos muestras cilíndricas, de 11 mm de diámetro, del bloque usando un punzón de 11 mm y un regulador de boquilla. Las especies de caucho perforadas se recortaron a 0,86 $\pm$ 0,01 gramos. Las muestras se pusieron en una cavidad de 11 mm de diámetro en un molde de compresión entre placas paralelas que fueron cilindros de aluminio mecanizado con una plataforma cilíndrica elevada. Las placas

paralelas tenían un grosor total de 0,478 cm (0,188 pulgadas) y un diámetro de 2,50 cm (0,985 pulgadas). La parte de la plataforma cilíndrica elevada de las placas paralelas tenía un grosor de 0,318 cm (0,125 pulgadas) y un diámetro de 2,01 cm (0,793 pulgadas). Las placas se habían limpiado previamente con acetona y se habían imprimado con Chemlok 205. Las muestras se curaron a 150 °C durante T90 más 10 minutos a una presión de 15 toneladas.

La parte D se usó para el ensayo de esfuerzo/deformación. El ensayo de esfuerzo/deformación se llevó a cabo de acuerdo con la norma ASTM D 412-98a - Método de ensayo A. Se prepararon muestras de ensayo de mancuerna usando el troquel C. Se usó un equipo Instron modelo 4204 con un extensiómetro de contacto automatizado para medir la elongación. La velocidad del cabezal cruzado fue de 508 mm/min. Todos los cálculos que se realizaron usando el software Series IX Automated Materials Testing suministrado por el fabricante.

La parte E se usó para someter a ensayo el rebote de Zwick, la abrasión de DIN, y el área blanca de DisperGrader. El rebote de Zwick se determinó usando un equipo de ensayo de resiliencia de rebote Zwick 5109 de acuerdo con la norma ASTM D 1054-91 (2000). El índice de DIN (resistencia a la abrasión) se determinó siguiendo el método B de acuerdo con la norma ASTM n.º D 5963-97A (2001).

El % de área blanca de DisperGrader se determina usando un equipo 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 cortada recientemente. Las partículas de carga sin tratar o tratadas o de acoplamiento sin dispersar se manifiestan como "bultos" o "terrones" en la topografía. El software de análisis de imagen midió el tamaño de cada rasgo con un campo de visión de 40 micrómetros x 35 micrómetros con un aumento de 100 x. Los diámetros y los números de partículas se agruparon en distintos intervalos de tamaño y se calculó el % de área. El software permitió la comparación de la dispersión de carga tratada o de acoplamiento o sin tratar en bibliotecas internas de fotografías de referencia.

Preparación de los Ejemplos 13a y 13b

El Ejemplo 13a se produjo por calentamiento de 30 l de la suspensión producida en el Ejemplo 12 a 175 °F (79 °C) y filtración en tres embudos de Buchner. La torta de filtro de cada embudo se lavó con 10 litros de agua. La torta de filtro resultante se secó por rotación, se tamizó, y se equilibró en una sala de control de humedad como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1.

El Ejemplo 13b se produjo por calentamiento de 40 l de la suspensión producida en el Ejemplo 12 a 79 °C (175 °F) y se trató con 320 gramos de la emulsión que contenía un 33 por ciento en peso de estearato de amonio (Bradford Soaps, Inc.) con agitación. La suspensión de carga de no acoplamiento se dejó envejecer durante 10 min y se trató con 118,8 gramos de mercaptopropiltrimetoxisilano. La suspensión de carga tratada se dejó envejecer durante un periodo adicional de 15 min y se neutralizó a un pH de 4,6 usando ácido sulfúrico concentrado. Se filtraron 36 litros de la suspensión neutralizada en tres embudos de Buchner. La torta de filtro en cada embudo se lavó con 10 litros de agua. La torta de filtro resultante se secó por rotación, se tamizó, y se equilibró en una sala de control de humedad como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1.

La carga sin tratar del Ejemplo 13a y la carga tratada del Ejemplo 13b, se sometieron a formación de compuestos en caucho y se sometieron a ensayo para las propiedades que se enumeran en la Tabla 11 usando los ingredientes y los procedimientos que se han descrito anteriormente. Los resultados de formación de compuestos no curados y curados se resumen en la Tabla 11. Para el compuesto 6.2 se añadió el mercaptosilano líquido directamente a la mezcladora Banbury en el marco de 3' del primer paso (básicamente al mismo tiempo que la parte A que se ha descrito anteriormente). La cantidad del mercaptosilano líquido añadido directamente a la mezcladora Banbury para el compuesto 6.2 fue de un 4,5 % de la sílice añadida que fue igual a 3,15 phr.

La Tabla 11 compara el rendimiento de compuesto de una carga tratada producida mediante el proceso de la invención (compuesto 6.3) con respecto tanto a una carga sin tratar (compuesto 6.1) como a la práctica actual de la adición de cargas sin tratar y el mercaptosilano (MPS) por separado a la fórmula de compuesto (compuesto 6.2). Los resultados indican que un compuesto de caucho preparado con la carga tratada producida mediante el proceso de la invención proporcionó mejoras en viscosidad de Mooney, tiempo de prevulcanización, tiempo de curado, rebote, esfuerzo/deformación, dispersión (área blanca de Dispergrader), propiedades dinámicas, y abrasión de DIN en comparación con un compuesto de caucho preparado con la carga sin tratar o la práctica actual de la adición de la carga sin tratar y el MPS por separado a la fórmula de compuesto. Además, en la práctica habitual de la adición de la carga sin tratar y el MPS por separado a la fórmula de compuesto se produce un olor molesto distintivo que está generado por el MPS. El compuesto que usa el proceso de la invención no tuvo este olor molesto.

Tabla 11

N.º de compuesto	6.1	6.2	6.3
	Carga sin tratar	Práctica conocida	Ejemplo de la invención
Ejemplo	Ejemplo 13a	Ejemplo 13a	Ejemplo 13b
Viscosidad de Mooney			
ML 1+ 4 MU	142	90	94
MDR 2000			
Tiempo de prevulcanización (TS 2), minutos	2,3	2,1	3,4
Tiempo de curado (TC 50), minutos	13,3	8,9	8,0
Resiliómetro de Zwick			
Rebote a 23 °C	45	53	52
Rebote a 100 °C	58	69	70
REBDIFF	14	16	17
Esfuerzo/deformación			
Esfuerzo de ruptura, MPa	20,5	19,3	21,5
Elongación en la ruptura, %	850	571	575
Proporción 300 %/100 %	2,5	3,7	4,0
Dispergrader			
% De área blanca	5,4	8,1	2,7
Datos dinámicos de reometría			
Barrido de temperatura, 1 Hz, 2 % de deformación			
Tangente delta a 60 °C	0,103	0,097	0,075
Tangente delta a 0 °C	0,168	0,180	0,152
Delta Tangente d (0-60 °C)	0,065	0,083	0,077
Barrido de deformación, 30 °C, 1 Hz			
G* a 0,5 %, MPa	8,782	2,666	4,097
Delta G*, 0,5 %-16 %	5,678	0,965	2,092
Índice DIN	94	167	124

Ejemplo 14

- 5 El Ejemplo 14a se produjo por calentamiento de 40 litros de la suspensión producida en el Ejemplo 12 a 79 °C (175 °F) y tratamiento con 118,8 gramos de mercaptopropiltrimetoxisilano. La suspensión de carga de acoplamiento se dejó envejecer durante 15 min. El pH de la suspensión de carga de acoplamiento se aumentó a 5 usando una solución de hidróxido de sodio al 50 %. La suspensión neutralizada se filtró en cuatro embudos de Buchner. La torta del filtro en cada embudo se lavó con 10 litros de agua. La torta de filtro resultante, que tenía un 15,6 % en peso de carga de acoplamiento, se secó por rotación, se tamizó, y se equilibró en una sala de control de humedad como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1.

- 15 El Ejemplo 14b se produjo por calentamiento de 40 litros de la suspensión producida en el Ejemplo 12 a 79 °C (175 °F) y tratamiento con 320 gramos de una emulsión que contenía un 33 por ciento en peso de estearato de amonio (Bradford Soaps, Inc.) con agitación. La suspensión de carga de no acoplamiento se dejó envejecer durante 10 min y se trató con 118,8 gramos de mercaptopropiltrimetoxisilano. La suspensión de carga tratada se dejó envejecer durante un periodo adicional de 15 min y se neutralizó a un pH de 4,7 usando ácido sulfúrico concentrado. Se filtraron 36 litros de la suspensión neutralizada en tres embudos de Buchner. La torta del filtro en cada embudo se lavó con 10 litros de agua. La torta de filtro resultante, que tenía un 15,2 % en peso de la carga tratada, se suspendió nuevamente con agua para formar una suspensión bombeable y se secó por pulverización usando una secadora de pulverización Niro (Utility Modelo 5 con atomizador giratorio de tipo FU-11, Niro Inc.). El polvo secado por pulverización se granuló usando un compactador Alexanderwerk WP120X40 Roller con las siguientes condiciones: velocidad de husillo = 55 rpm, velocidad de rodillos = 4,5 rpm, velocidad de trituración = 55 rpm, presión

hidráulica = 2,5 MPa (25 bar) y tamaño de tamiz = 2830 µm (malla 7).

La carga de acoplamiento del Ejemplo 14a y la carga tratada del Ejemplo 14b, se sometieron a formación de compuestos en caucho y se sometieron a ensayo para las propiedades que se enumeran en la Tabla 12 usando los ingredientes y los procedimientos que se han descrito para los Ejemplos 13 a 18. Los resultados de formación de compuestos no curados y curados se resumen en la Tabla 12. La Tabla 12 muestra que un compuesto de caucho preparado con la carga tratada producida mediante el proceso de la invención usando una combinación de estearato de amonio (AMS) y mercaptosilano (MPS) (compuesto 7.2) proporcionó mejoras en viscosidad de Mooney, tiempo de prevulcanización, rebote, propiedades dinámicas, y abrasión DIN en comparación con un compuesto de caucho preparado con carga de acoplamiento que no se ha tratado con un material de no acoplamiento (compuesto 7.1).

Tabla 12

Tabla de resumen de datos	7.1	7.2
	Comparación	Ejemplo de la invención
Ejemplo	Ejemplo 14a	Ejemplo 14b
Mooney		
ML 1+ 4 MU	130	97
MDR 2000		
Tiempo de prevulcanización (TS 2), minutos	3,2	3,9
Tiempo de curado (TC 50), minutos	9,3	9,9
Resiliómetro de Zwick		
Rebote a 23 °C	47	51
Rebote a 100 °C	62	68
REBDIFF	15	16
Datos dinámicos de reometría		
Barrido de temperatura, 1 Hz, 2 % de deformación		
Tangente delta, 60 °C	0,099	0,093
Tangente delta, 0 °C	0,169	0,166
Delta Tangente delta (0-60 °C)	0,071	0,074
RDS -barrido de deformación, 30 °C, 1 Hz		
Delta G', 0,5 %-16 %	3,607	2,230
Índice DIN:	131	140

Ejemplo 15

El Ejemplo 15a se produjo por neutralización de 90 litros de 2UF de un proceso de precipitación llevado a cabo como en el Ejemplo 1 con ácido sulfúrico concentrado hasta a pH de 6,0, se tamizó a través de un tamiz de 149 µm (malla 100), y se diluyó con 225 litros de agua. Después de agitación, la suspensión se calentó a 70 °C (158 °F). Después de 15 minutos, la agitación y el calor se desconectaron y la suspensión se dejó decantar durante una noche. A la mañana siguiente, el sobrenadante transparente se retiró por sifonado y la suspensión sedimentada, que tenía un 5,3 % en peso de sílice, se filtró en embudos de Buchner. Cada embudo de Buchner contenía 10 litros de suspensión. La torta de filtro en cada embudo se lavó con 5 litros de agua. La torta de filtro resultante, que tenía un 16 % en peso de sílice, se secó por rotación, se tamizó, y se equilibró en una sala de control de humedad como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1.

El Ejemplo 15b se produjo por neutralización de 90 litros de 2UF de un proceso de precipitación llevado a cabo como en el Ejemplo 1 con ácido sulfúrico concentrado hasta a pH de 6,0, se tamizó a través de un tamiz de 149 µm (malla 100), y se diluyó con 225 litros de agua en un reactor de acero inoxidable. Después de agitación, la suspensión se calentó a 70 °C (158 °F). Después de 15 minutos, la agitación y el calor se desconectaron y la suspensión se dejó decantar durante una noche. A la mañana siguiente, el sobrenadante transparente se retiró por sifonado y la suspensión sedimentada, que tenía un 5,3 % en peso de sílice, se recogió.

Se calentaron 40,4 kg (89,1 libras) de esta suspensión a 70 °C (158 °F) y su pH se disminuyó a 5 por adición de ácido sulfúrico concentrado. Se añadieron 485,4 gramos de Octosol 730 a la suspensión de carga sin tratar con

agitación. La suspensión de carga de no acoplamiento se dejó envejecer durante 15 minutos. A esta suspensión de carga de no acoplamiento, se añadieron 81,9 gramos de mercaptopropiltrimetoxisilano. La suspensión de carga tratada se dejó envejecer durante 15 minutos y su pH se ajustó a 5,6 mediante la adición de ácido sulfúrico concentrado. La suspensión neutralizada se filtró en embudos de Buchner. Cada embudo de Buchner contenía 10 litros de suspensión tratada. La torta de filtro en cada embudo se lavó con 5 litros de agua. La torta de filtro resultante, que tenía un 17,5 % en peso de carga tratada, se secó por rotación, se tamizó, y se equilibró en una sala de control de humedad como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1.

El Ejemplo 15c se produjo por neutralización de 90 litros de 2UF de un proceso de precipitación llevado a cabo como en el Ejemplo 1 con ácido sulfúrico concentrado hasta a pH de 6,0, se tamizó a través de un tamiz de 149 μm (malla 100), y se diluyó con 225 litros de agua. Después de agitación, la suspensión se calentó a 70 °C (158 °F). Después de 15 minutos, la agitación y el calor se desconectaron y la suspensión se dejó decantar durante una noche. A la mañana siguiente, el sobrenadante transparente se retiró por sifonado y la suspensión sedimentada, que tenía un 5,3 % en peso de sílice, se recogió.

Se calentaron 40,7 kg (89,7 libras) de esta suspensión a 70 °C (158 °F) y su pH se disminuyó a 5,3 por adición de ácido sulfúrico concentrado. Se disolvieron 485,4 gramos de Prisavon 1866 en 1500 ml de agua a 93 °C (200 °F) y a continuación se añadieron a la suspensión de carga sin tratar con agitación. La suspensión de carga de no acoplamiento se dejó envejecer durante 15 minutos. A esta suspensión de carga de no acoplamiento, se añadieron 82,5 gramos de mercaptopropiltrimetoxisilano con agitación. La suspensión de carga tratada se dejó envejecer durante 15 minutos y su pH se ajustó a 6,0 mediante la adición de ácido sulfúrico concentrado. La suspensión neutralizada se filtró en embudos de Buchner. Cada embudo de Buchner contenía 10 litros de suspensión de carga tratada. La torta de filtro en cada embudo se lavó con 5 litros de agua. La torta de filtro resultante, que tenía un 17,5 % en peso de carga tratada, se secó por rotación, se tamizó, y se equilibró en una sala de control de humedad como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1.

El Ejemplo 15d se produjo usando 10 litros de suspensión de tamaño inferior de Kason como se ha descrito en el Ejemplo 1. La suspensión se calentó a 93 °C (200 °F) y se trató con 32,4 gramos de estearato de sodio disuelto en 200 ml de agua a 203 °F (95 °C) con agitación. Después de envejecimiento durante 10 min, se añadieron 36,4 gramos de mercaptopropiltrimetoxisilano con agitación. La suspensión de carga tratada se dejó envejecer durante 10 minutos. El pH de la suspensión de carga tratada se disminuyó a 5,0 mediante la adición de ácido sulfúrico. La suspensión neutralizada se filtró en un embudo de Buchner. La torta de filtro en el embudo se lavó con 10 litros de agua. La torta de filtro resultante, que tenía un 23 % en peso de carga tratada, se suspendió de nuevo con agua para formar una suspensión bombeable que se secó por pulverización usando una secadora de pulverización Niro como se ha descrito anteriormente. El polvo secado por pulverización se granuló usando un compactador Alexanderwerk WP120X40 Roller con las siguientes condiciones: velocidad de husillo = 55 rpm, velocidad de rodillo = 4,5 rpm, velocidad de trituración = 55 rpm, presión hidráulica = 2,5 MPa (25 bar) y tamaño de tamiz = 2830 μm (malla 7).

Ejemplo 15e

Se realizó otra precipitación usando el mismo procedimiento y las mismas cantidades que se han indicado en el Ejemplo 12. Al final del ajuste de pH final (de 8,5 a 4,2 en el Ejemplo 12), se mezclaron conjuntamente 600 kg de esta suspensión con 12,9 kg de una solución que era una mezcla de monometiltriclorosilano (11,0 kg) y mercaptopropiltrimetoxisilano (1,9 kg). La temperatura fue de 65 °C al principio de la mezcla conjunta y de 85 °C al final de este periodo de mezcla conjunta. La mezcla de suspensión y silano se mezcló conjuntamente en un proceso de flujo libre continuo usando una mezcladora dinámica (IKA® -Werke gmbh & Co., máquina piloto de proceso de tipo 2000/4). La mezcladora dinámica contenía dos generadores 2P y 2G apilados en un eje central. La velocidad de eje fue de 7900 rpm. La suspensión se alimentó a la mezcladora dinámica a una tasa de 8000 g/minuto. La mezcla de silano se inyectó a esta corriente de suspensión antes de los generadores a 173 g/minuto. La suspensión modificada con mezcla de silano se alimentó a un tanque de almacenamiento donde se dejó envejecer con agitación baja durante 15 minutos después de la última adición de suspensión modificada con mezcla de silano. El pH de esta suspensión fue < 1,0. Después del envejecimiento, el pH se ajustó a 3,5 por adición de 16,2 kg de NaOH al 50 % durante 75 minutos. La suspensión se filtró usando una prensa de filtro Perrin Pilot con 20 placas (modelo n.º: Perrin n.º 200; cámaras: 76,2 cm (30 pulgadas) x 20 placas). La torta de filtro se lavó hasta que la conductividad del agua de descarga fue < 1000 microohms. La torta de filtro se diluyó hasta un 13 % de sólidos y se licuó y se ajustó a un pH de 6,8 con cáustica 2 N. La torta del filtro licuada se secó por pulverización usando una secadora de pulverización de tipo boquilla diseñada por Spray Dry Systems Inc. Esta secadora tenía un diámetro de 4' y una altura de 40'. Se centró una boquilla individual en la parte superior de la secadora. La boquilla tenía un orificio de 0,030 pulgadas (0,0762 cm) y contenía una cámara de agitación con un orificio de 0,078 pulgadas (0,1981 cm). La suspensión se secó usando una temperatura de entrada en el intervalo de 800 °F a 1000 °F (427 °C a 538 °C) y una temperatura de salida de 240 °F (116 °C). El polvo secado por pulverización se compactó usando un granulador Alexanderwerk que tenía las siguientes condiciones: velocidad de trituración = 50 rpm, velocidad de rodillo = 9,0 rpm, velocidad de tamiz = 50 rpm y una presión hidráulica = 1,5 MPa (15 bar). El tamiz se retiró del granulador y el producto granulado se llevó a través de una unidad de clasificación que contenía un tamiz de 841 μm (malla 20).

La carga sin tratar del Ejemplo 15a y las cargas tratadas de los Ejemplos 15b a 15d, y el Ejemplo 13b, y el óxido inorgánico modificado con una práctica conocida del Ejemplo 15e, se formaron en compuestos en caucho y se sometieron a ensayo para las propiedades que se enumeran en la Tabla 13 usando los ingredientes y los procedimientos que se han descrito para los Ejemplos 13 a 18. Los resultados de formación de compuesto no curados y curados se resumen en la Tabla 13. Para el compuesto 8.1 se añadió el mercaptosilano líquido directamente a la mezcladora Banbury en la marca de 3' del primer paso (básicamente en el mismo momento que la parte A que se describe en el Ejemplo 17). La cantidad de mercaptosilano líquido añadido directamente a la mezcladora Banbury para el compuesto 8.1 fue de un 4,4 % de la sílice añadida que equivale a 3,8 phr.

La Tabla 13 compara el rendimiento de compuesto de las cargas tratadas producidas mediante el proceso de la invención (compuestos 8.2 a 8.5) con prácticas conocidas (compuestos 8.1 y 8.6). Estos resultados indican que los compuestos de caucho preparados con cargas tratadas producidas mediante el proceso de la invención usando diversas sales de ácido graso en combinación con mercaptosilano proporcionan mejoras en la viscosidad de Mooney, el tiempo de prevulcanización, el rebote, el esfuerzo/deformación, y la dispersión (área blanca de Dispergrader) en comparación con el compuesto de caucho preparado mediante la práctica conocida de la adición de carga sin tratar y el MPS por separado a la fórmula de compuesto (compuesto 8.1). Estos resultados también indican que los compuestos de caucho preparados con las cargas tratadas producidas mediante el proceso de la invención proporcionan mejoras en el tiempo de curado, el esfuerzo/deformación, y la dispersión (área blanca de Dispergrader) en comparación con un compuesto de caucho preparado con óxido inorgánico modificado mediante una práctica conocida (compuesto 8.6).

Tabla 13						
N.º de compuesto	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6
	Práctica conocida	Ejemplos de la invención				Práctica conocida
	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo
Ejemplo	15a	13b	15b	15c	15d	15e
Viscosidad de Mooney						
ML 1+ 4 MU	109	94	86	91	73	80
MDR 2000						
Tiempo de prevulcanización (TS 2), minutos	1,9	3,4	4,6	5,2	4,7	7,1
Tiempo de curado (TC 50), minutos	5,4	8,0	9,2	8,1	9,4	9,7
Resiliómetro de Zwick						
Rebote a 23 °C	58	52	52	50	58	55
REBDIFF	16	17	19	17	15	20
Esfuerzo/deformación						
Esfuerzo de ruptura, MPa	16,3	21,5	19,2	20,6	19,5	16,2
Elongación en la ruptura, %	342	575	412	507	537	382
Proporción 300 %/100 %	3,7	4,0	4,9	4,4	4,5	4,3
Dispergrader						
% De área blanca	5,4	2,7	1,2	1,3	1,9	6,1

Ejemplo 16

Se añadieron 473 l de agua al tanque de reactor que se ha descrito en el Ejemplo 12 y se calentaron a 175 °F (79 °C) con agitación a través del agitador del tanque principal. Mientras se encontraban en agitación, se añadieron 7,69 l de una solución de silicato de sodio que tenía una concentración de Na₂O de 75 g/l y una proporción de SiO₂/Na₂O de 3,2 a una tasa de 2,22 l/min para conseguir una concentración objetivo de Na₂O de 1,20 g/l de Na₂O. El índice de ácido se registró y se usó como se describe posteriormente durante la adición simultánea. La concentración de Na₂O y el índice de ácido se comprobaron mediante la valoración de la mezcla de silicato de sodio/agua usando los métodos de valoración de Na₂O e índice de ácido que se han descrito en el Ejemplo 12.

A esta solución, mientras se mantenía la agitación a través del agitador principal del tanque y a una temperatura de 175 °F (79 °C) a través de calentamiento eléctrico, se añadieron simultáneamente 199,97 l de una solución de silicato de sodio que tenía una concentración de Na_2O de 75 g/l y una proporción de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 3,2 y 12,64 l de ácido sulfúrico concentrado (96 %, 36 N). Esta adición simultánea tuvo lugar durante un periodo de 90 minutos. El silicato de sodio se añadió a una tasa media de 2,22 l/min a través de un tubo abierto en la parte superior del tanque y el ácido sulfúrico se añadió a una tasa media de 0,140 l/min por encima de la pala de la mezcladora secundaria de alta velocidad que se ha descrito en el Ejemplo 12. Esta mezcladora secundaria de alta velocidad solo se utilizó durante la adición de ácido sulfúrico. Se tomaron muestras periódicamente durante los primeros 60 minutos de la adición simultánea para confirmar que el índice del ácido estaba dentro de $\pm 0,5$ unidades del valor inicial determinado antes de esta etapa de adición simultánea. El índice de ácido se midió mediante el método de valoración del índice de ácido que se ha descrito en el Ejemplo 12. Se realizaron pequeños ajustes ($\pm 0,005$ l/min) en la tasa de adición de ácido sulfúrico para compensar cualquier desviación. La adición de ácido sulfúrico se ajustó después de este periodo de 60 minutos a la tasa requerida para mantener el índice de ácido dentro de $\pm 0,5$ unidades del valor inicial determinado antes de esta etapa de adición simultánea.

Al final de esta adición simultánea se detuvo la adición de silicato de sodio y el punto de ajuste de temperatura de la solución se aumentó a 203 °F (95 °C). La adición de ácido sulfúrico concentrado se continuó a la tasa usada durante la adición simultánea para disminuir el pH de la solución a 8,5. A un pH de 8,5 se detuvieron tanto la adición de ácido sulfúrico como la mezcladora secundaria de alta velocidad. La suspensión se dejó envejecer durante un total de 80 minutos después de que se detuviera la adición de silicato de sodio. La suspensión se agitó de forma continua en todo este periodo de envejecimiento completo a través del agitador principal del tanque.

Al final de este periodo de envejecimiento de 80 minutos se reanudaron tanto la adición de ácido sulfúrico concentrado como la agitación de alta velocidad. La adición de ácido sulfúrico concentrado fue por encima de la pala de la mezcladora secundaria de alta velocidad. El ácido sulfúrico concentrado adicional se añadió a una tasa de 0,140 l/min para disminuir al pH objetivo final de 4,5. La suspensión se agitó de forma continua durante toda esta etapa de ajuste del pH final completa a través del agitador principal del tanque. A un pH de 4,5 se detuvieron tanto la adición de ácido sulfúrico concentrado como el agitador secundario de alta velocidad. Esta suspensión se procesó adicionalmente para preparar los Ejemplos 17a a 17c posteriores.

Ejemplo 17a, 17b, y 17c

El Ejemplo 17a se produjo por calentamiento de 10 litros de la suspensión producida en el Ejemplo 16 a 180 °F (82 °C) y tratamiento con 78,8 gramos de una emulsión que contenía un 33 por ciento en peso de estearato de amonio (Bradford Soaps, Inc.) con agitación. La suspensión de carga de no acoplamiento se dejó envejecer durante 10 min y a continuación se trató con 26 gramos de mercaptopropiltrimetoxisilano. La suspensión de carga tratada se dejó envejecer durante un periodo adicional de 10 min y se neutralizó a un pH de 5,5 usando ácido sulfúrico concentrado. La suspensión neutralizada se filtró en un embudo de Buchner. La torta del filtro en el embudo se lavó con 10 litros de agua. La torta de filtro resultante se volvió a suspender con suficiente agua para formar una suspensión bombeable que se secó por pulverización usando una secadora de pulverización Niro como se ha descrito anteriormente. El polvo secado por pulverización se granuló usando un compactador Alexanderwerk WP120X40 Roller con las siguientes condiciones: velocidad de husillo = 55 rpm, velocidad de rodillo = 4,5 rpm, velocidad de trituración = 55 rpm, presión hidráulica = 2,5 MPa (25 bar) y tamaño de tamiz = 2830 μm (malla 7).

El Ejemplo 17b se produjo por calentamiento de 20 litros de la suspensión producida en el Ejemplo 16 a 82 °C (180 °F) y tratamiento con 236,4 gramos de una emulsión que contenía un 33 por ciento en peso de estearato de amonio (Bradford Soaps, Inc.) con agitación. La suspensión de carga de no acoplamiento se dejó envejecer durante 10 min y a continuación se trató con 52 gramos de mercaptopropiltrimetoxisilano. La suspensión de carga tratada se dejó envejecer durante un periodo adicional de 10 min y se neutralizó a un pH de 5,5 usando ácido sulfúrico concentrado. La suspensión neutralizada se filtró en un embudo de Buchner. La torta del filtro en el embudo se lavó con 10 litros de agua. La torta de filtro resultante se volvió a suspender con suficiente agua para formar una suspensión bombeable que se secó por pulverización usando una secadora de pulverización Niro como se ha descrito anteriormente. El polvo secado por pulverización se granuló usando un compactador Alexanderwerk WP120X40 Roller con las siguientes condiciones: velocidad de husillo = 55 rpm, velocidad de rodillo = 4,5 rpm, velocidad de trituración = 55 rpm, presión hidráulica = 2,5 MPa (25 bar) y tamaño de tamiz = 2830 μm (malla 7).

El Ejemplo 17c se produjo por calentamiento de 20 litros de la suspensión producida en el Ejemplo 16 a 82 °C (180 °F) y tratamiento con 472,8 gramos de una emulsión que contenía un 33 por ciento en peso de estearato de amonio (Bradford Soaps, Inc.) con agitación. La suspensión de carga de no acoplamiento se dejó envejecer durante 10 min y a continuación se trató con 52 gramos de mercaptopropiltrimetoxisilano. La suspensión de carga tratada se dejó envejecer durante un periodo adicional de 10 min y se neutralizó a un pH de 5,5 usando ácido sulfúrico concentrado. La suspensión neutralizada se filtró en un embudo de Buchner. La torta del filtro en el embudo se lavó con 10 litros de agua. La torta de filtro resultante se volvió a suspender con suficiente agua para formar una suspensión bombeable que se secó por pulverización usando una secadora de pulverización Niro como se ha descrito anteriormente. El polvo secado por pulverización se granuló usando un compactador Alexanderwerk WP120X40 Roller con las siguientes condiciones: velocidad de husillo = 55 rpm, velocidad de rodillo = 4,5 rpm,

velocidad de trituración = 55 rpm, presión hidráulica = 2,5 MPa (25 bar) y tamaño de tamiz = 2830 μm (malla 7).

Las cargas tratadas de los Ejemplos 17a a 17c y el óxido inorgánico modificado mediante una práctica conocida del Ejemplo 15e se sometieron a formación de compuesto en caucho y se sometieron a ensayo para las propiedades que se enumeran en la Tabla 14 usando los ingredientes y los procedimientos que se han descrito en el Ejemplo 13. Los resultados de la formación de compuestos no curados y curados se resumen en la Tabla 14.

La Tabla 14 compara el rendimiento de compuesto de compuestos de caucho preparados con las cargas tratadas producidas mediante el proceso de la invención usando diversas cantidades de estearato de amonio (compuestos 9.2 a 9.4) con respecto las propiedades del compuesto de caucho preparado con óxido inorgánico modificado mediante una práctica conocida (compuesto 9.1). Estos resultados indican que las cargas tratadas de la invención producidas usando un intervalo de un 4 % de AMS/SiO₂ a un 12 % de AMS/SiO₂ produjeron mejoras en la dispersión (área blanca de Dispergrader), delta G', y abrasión de DIN en comparación con el óxido inorgánico modificado mediante una práctica conocida.

N.º de compuesto	Tabla 14			
	9.1	9.2	9.3	9.4
	Práctica conocida	Ejemplos de la invención		
Ejemplo	Ejemplo 15e	Ejemplo 17a	Ejemplo 17b	Ejemplo 17c
Dispergrader				
% de área blanca	7,5	1,8	2,1	3,4
Datos dinámicos de reometría (RDS), barrido de deformación, 30 °C, 1 Hz				
Delta G* (0,5 - 16 %), MPa	1,456	1,003	0,701	1,104
Índice DIN:	114	140	149	126

Ejemplo 18

Se añadieron 473 l de agua al tanque de reactor que se ha descrito en el Ejemplo 12 y se calentaron a 179 °F (82 °C) con agitación a través del agitador principal del tanque. Mientras se mantenían en agitación, se añadieron 7,69 l de una solución de silicato de sodio que tenía una concentración de Na₂O de 75 g/l y una proporción de SiO₂/Na₂O de 3,2 a una tasa de 2,22 l/min para conseguir una concentración objetivo de Na₂O de 1,20 g/l de Na₂O. El índice de ácido se registró y se usó como se describe posteriormente durante la adición simultánea. El índice de ácido fue de 4,1. La concentración de Na₂O y el índice de ácido se comprobaron mediante la valoración de la mezcla de silicato de sodio/agua usando los métodos de valoración de Na₂O e índice de ácido que se han descrito en el Ejemplo 12.

A esta solución, mientras se mantenía la agitación a través del agitador principal del tanque y a una temperatura de 1759 °F (82 °C), se añadieron simultáneamente 199,97 l de una solución de silicato de sodio que tenía una concentración de Na₂O de 75 g/l y una proporción de SiO₂/Na₂O de 3,2 y 12,64 l de ácido sulfúrico concentrado (96 %, 36 N). Esta adición simultánea tuvo lugar durante un periodo de 90 minutos. El silicato de sodio se añadió a una tasa media de 2,22 l/min a través de un tubo abierto en la parte superior del tanque y el ácido sulfúrico se añadió a una tasa media de 0,140 l/min por encima de la pala de la mezcladora secundaria de alta velocidad que se ha descrito en el Ejemplo 12. La mezcladora secundaria de alta velocidad solo se utilizó durante la adición de ácido sulfúrico. Se tomaron muestras periódicamente durante los primeros 60 minutos de la adición simultánea y el índice de ácido se midió mediante el método de valoración del índice de ácido que se ha descrito en el Ejemplo 12. El intervalo del índice de ácido derivó a la baja de 4,1 a 3,3 durante este periodo. Se realizaron pequeños ajustes (+/- 0,005 l/min) en la tasa de adición de ácido sulfúrico para minimizar la deriva del índice de ácido. La tasa de adición de ácido sulfúrico se ajustó después de este periodo de 60 minutos.

Al final de esta adición simultánea se detuvo la adición de silicato de sodio. La temperatura de la suspensión se mantuvo a 179 °F (82 °C). La adición de ácido sulfúrico concentrado se continuó a la tasa usada durante la adición simultánea para disminuir el pH de la solución a 8,5. A un pH de 8,5 se detuvieron tanto la adición de ácido sulfúrico como la mezcladora secundaria de alta velocidad. La suspensión se dejó envejecer durante un total de 80 minutos después de que se detuviera la adición de silicato de sodio. La suspensión se agitó de forma continua en todo este período de envejecimiento completo a través del agitador principal del tanque.

Al final de este periodo de envejecimiento de 80 minutos se reanudaron tanto la adición de ácido sulfúrico concentrado como la agitación de alta velocidad. La adición de ácido sulfúrico concentrado fue por encima de la pala de la mezcladora secundaria de alta velocidad. El ácido sulfúrico concentrado adicional se añadió a una tasa de 0,140 l/min para disminuir al pH objetivo final de 4,2. La suspensión se agitó de forma continua durante toda esta

etapa de ajuste del pH final completa a través del agitador principal del tanque. A un pH de 4,2 se detuvieron tanto la adición de ácido sulfúrico concentrado como el agitador secundario de alta velocidad. Esta suspensión se retiró por bombeado y se almacenó en tambores para su uso posterior.

- 5 Se bombearon 379 litros de la suspensión anterior de vuelta al tanque de reactor que se ha descrito en el Ejemplo 12 y se calentaron a 160 °F (71 °C) con agitación a través del agitador principal del tanque. Tras reposo, el pH había aumentado a 4,7. El pH se redujo a 4,2 mediante la adición de ácido sulfúrico concentrado (96 %, 36 N). Se añadieron 3211,5 gramos de una emulsión que contenía un 33 por ciento en peso de estearato de amonio (Bradford Soaps, Inc.) a esta suspensión mientras se mantenía la agitación. La emulsión de estearato de amonio se añadió por
- 10 vertido en la parte superior de la suspensión durante 5 minutos. El pH era ahora de 6,6. La suspensión de carga de no acoplamiento se dejó envejecer durante 10 minutos mientras se mantenía la agitación. Se conectó la mezcladora secundaria de alta velocidad que se ha descrito en el Ejemplo 12 y se bombearon 1192,3 gramos de mercaptopropiltrimetoxisilano a la suspensión de carga de no acoplamiento por encima de la pala de la mezcladora secundaria de alta velocidad. El mercaptopropiltrimetoxisilano se bombeó a una tasa de 100 ml por minuto. Se
- 15 tardaron 12 minutos en añadir el mercaptopropiltrimetoxisilano. Se desconectó la mezcladora secundaria de alta velocidad tras la finalización de la adición del mercaptopropiltrimetoxisilano. La suspensión de carga tratada se dejó envejecer durante 10 minutos mientras se mantenía la agitación. Se volvió a comprobar el pH y se descubrió que era de 6,6. El pH se redujo a 5,0 a través de la adición de ácido sulfúrico concentrado (96 %, 36 N). Esta suspensión tratada se filtró usando una prensa de filtro Perrin Pilot con 10 placas (modelo n.º: Perrin n.º 200; cámaras: 76,2 cm
- 20 (30 pulgadas) x 20 placas). La torta de filtro se lavó hasta que la conductividad del agua de descarga fue < 1000 microohms. La torta de filtro se diluyó hasta un 13 % de sólidos y se licuó y se ajustó a un pH de 6,0 con cáustica 2 N. La torta del filtro licuada se secó por pulverización usando una secadora de pulverización de tipo boquilla diseñada por Spray Dry Systems Inc. Esta secadora tenía un diámetro de 4' y una altura de 40'. Se centró una boquilla individual en la parte superior de la secadora. La boquilla tenía un orificio de 0,030 pulgadas
- 25 (0,0762 cm) y contenía una cámara de agitación con un orificio de 0,078 pulgadas (0,1981 cm). La suspensión tratada se secó usando una temperatura de entrada en el intervalo de 800 °F a 1000 °F (427 °C a 538 °C) y una temperatura de salida de 240 °F (116 °C). El polvo tratado secado por pulverización se granuló usando un compactador Alexanderwerk WP120X40 Roller con las siguientes condiciones: velocidad de husillo = 55 rpm, velocidad de rodillo = 4,5 rpm, velocidad de trituración = 55 rpm, y una presión hidráulica = 2,4 MPa (15 bar) y
- 30 tamaño de tamiz = 2830 µm (malla 7). Este polvo tratado granulado fue el Ejemplo 18.

La carga tratada del Ejemplo 18 y el óxido inorgánico modificado mediante una práctica conocida del Ejemplo 15e se sometieron a formación de compuesto en caucho y se sometieron a ensayo para las propiedades que se enumeran en la Tabla 15 usando los ingredientes y los procedimientos que se han descrito en el Ejemplo 13. Los resultados de

35 la formación de compuesto no curado y curado se resumen en la Tabla 15.

La Tabla 15 compara el rendimiento de un compuesto de caucho preparado con la carga tratada producida mediante el proceso de la invención (compuesto 10.2) con el rendimiento de un compuesto de caucho preparado con óxido inorgánico modificado mediante una práctica conocida (compuesto 10.1). Los resultados indican que la carga de la

40 invención proporciona mejoras en la Tangente de Delta a -30 °C, lo que podría predecir una tracción en hielo mejorada, para propiedades de esfuerzo/deformación equivalentes.

Tabla 15		
N.º de compuesto	10.1	10.2
	Práctica conocida	Ejemplo de la invención
Ejemplo	Ejemplo 15e	Ejemplo 18
Esfuerzo/deformación		
Esfuerzo de ruptura, MPa	16,6	16,3
Elongación en la ruptura, %	442	429
Módulo al 300 %, MPa	9,2	9,1
Proporción 300 %/100 %	4,7	4,8
Datos dinámicos de reometría, barrido de temperatura, 1 Hz, 2 % de deformación		
Tangente delta, -30 °C	0,488	0,520

45 Ejemplo 19

El Ejemplo 19a fue una sílice precipitada comercial comercializada con el nombre comercial Hi-Sil® 170 G-M.

El Ejemplo 19b se preparó mezclando físicamente una sílice precipitada amorfa comercial, Hi-Sil® 170G-D, con Si-69®. La cantidad de Si-69® usada fue de un 8 % en peso de la cantidad de sílice usada. Si-69® es el nombre

50

comercial para el producto comercializado por Degussa Corporation que se informa que es una mezcla de 3,3'-bis(trietoxisililpropil)monosulfuro, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)disulfuro, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)trisulfuro, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro y homólogos de sulfuro superiores que tienen un promedio de sulfuro de 3,5. Una carga de un 8 % en peso, en peso de sílice, es una cantidad habitual de Si-69® añadida a un compuesto de caucho

El Ejemplo 19c se preparó mezclando físicamente una sílice precipitada amorfa comercial, Hi-Sil® 170G-D, con mercaptopropiltrimetoxisilano. La cantidad de mercaptopropiltrimetoxisilano usada fue de un 3 % en peso de la cantidad de sílice usada.

Se analizaron cantidades iguales de la carga tratada del Ejemplo 18, el óxido inorgánico modificado mediante una práctica conocida del Ejemplo 15e, la carga sin tratar del Ejemplo 19a, y los materiales mezclados físicamente de los Ejemplos 19b y 19c mediante análisis de cámara de aire por GC/MS usando las siguientes condiciones: horno de cámara de aire: 150 °C, tiempo de equilibrado del vial: 20 minutos, columna: 30M x 0,53 mm ID DB-Wax (película de 1,0 mm), programa de temperatura: 35 °C - 5 minutos -10 °C/min - 220 °C - 8,5 minutos. Temperatura del puerto de inyección = 200 °C. Los resultados se resumen en la Tabla 16.

Los resultados indicaron que la carga tratada producida mediante el proceso de la invención, el Ejemplo 18, desprende una cantidad de alcohol considerablemente menor que las prácticas conocidas de mezclar físicamente silano y sílice, los Ejemplos 19b y 19c, respectivamente. Estos resultados también indican que la carga tratada producida mediante el proceso de la invención, el Ejemplo 18, desprende básicamente la misma cantidad de alcohol que una sílice sin tratar, el Ejemplo 19a. Finalmente, estos resultados indican que la carga tratada producida mediante el proceso de la invención, el Ejemplo 18, desprende la misma cantidad de alcohol que un óxido inorgánico modificado mediante una práctica conocida, el Ejemplo 15e.

Tabla 16: Resultados de GC/MS de cámara de aire

Ejemplo	Descripción	Metanol (ppm)	Etanol (ppm)	Total (ppm)
18	Proceso de la invención	16	2	18
19a	Sílice sin tratar	1	6	7
19b	Proceso conocido	0	27204	27204
19c	Proceso conocido	12779	42	12821
15e	Proceso conocido	9	16	25

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de carga tratada, que comprende:

- 5 a. tratar una suspensión que comprende carga sin tratar, en donde dicha carga sin tratar no ha sido secada previamente, con material de tratamiento elegido entre tensioactivos catiónicos, aniónicos, no iónicos y anfóteros y las mezclas de los mismos, en donde el material de tratamiento está presente en una cantidad de más de un 1 % a un 25 % en peso de carga sin tratar, para producir una suspensión de carga tratada; y
- 10 b. secar dicha suspensión de carga tratada.

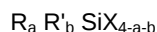
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la carga sin tratar en (a) se trata además con un material de acoplamiento.

3. El proceso de la reivindicación 1 en el que dicha carga sin tratar se elige entre silicato de aluminio, gel de sílice, sílice coloidal, sílice precipitada y las mezclas de los mismos.

4. El proceso de la reivindicación 1 en el que dicha carga sin tratar es sílice preparada por combinación de una solución acuosa de silicato metálico soluble con ácido para formar una suspensión de sílice.

5. El proceso de la reivindicación 1 en el que dicho material de tratamiento se elige entre sales de ácidos grasos, ácidos alquil sarcosínicos, sales de ácidos alquil sarcosínicos y las mezclas de los mismos.

6. El proceso de la reivindicación 2, en el que el material de acoplamiento comprende un organosilano de fórmula general



en la que R es cada uno independientemente un radical hidrocarburo organofuncional que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, en donde el grupo organofuncional es vinilo, alilo, hexenilo, epoxi, glicidoxi, (met)acriloxi, sulfuro, isocianato, polisulfuro o mercapto; R' es cada uno independientemente un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono o hidrógeno, X es cada uno independientemente halógeno o un radical alcoxi que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, a es 0, 1, 2, o 3; b es 0, 1, o 2; a + b es 1, 2 o 3; con la condición de que cuando b es 1, a + b es 2 o 3.

7. El proceso de la reivindicación 4 en el que dicho silicato metálico comprende silicato de aluminio, silicato de litio, silicato de sodio, silicato de potasio, y/o las mezclas de los mismos.

8. El proceso de la reivindicación 4 en el que dicho ácido comprende ácidos minerales, ácidos gaseosos o las mezclas de los mismos.

9. El proceso de la reivindicación 8 en el que dicho ácido comprende ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido sulfuroso, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido acético, dióxido de carbono, dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno, cloro o las mezclas de los mismos.

10. El proceso de la reivindicación 1 en el que dicha carga sin tratar es sílice precipitada.

11. El proceso de la reivindicación 1 en el que dicha carga tratada se caracteriza por un área superficial CTAB mayor que su área superficial BET de 5 puntos.

12. El proceso de la reivindicación 1 en el que dicho material de tratamiento está presente en una cantidad de un 2 a un 12 % en peso de dicha carga sin tratar.

13. El proceso de la reivindicación 1 en el que dicha carga tratada es secada por rotación.

14. El proceso de la reivindicación 5 en el que la ATD (densidad aparente compactada) de dicha suspensión de carga tratada es menor que la ATD de dicha carga sin tratar.

15. Un material de carga tratada producido mediante el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

16. Un compuesto de caucho que comprende la carga tratada de la reivindicación 15.

17. El compuesto de caucho de la reivindicación 16 que es un neumático.

18. Un separador de batería que comprende la carga tratada de la reivindicación 15.