(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 784 531**

(21) Número de solicitud: 202090015

(51) Int. CI.:

C08J 3/20 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
C08K 3/00 (2008.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A2

(22) Fecha de presentación:

08.11.2018

(30) Prioridad:

10.11.2017 US 62/584,588

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

28.09.2020

(71) Solicitantes:

CABOT CORPORATION (100.0%)
Two Seaport Lane, Suite 1300
02210 Boston MA Massachusetts US

(72) Inventor/es:

REYNOLDS, David;
ADLER, Gerald D. y
GREEN, Martin C.

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

(54) Título: **MÉTODOS PARA PRODUCIR UN COMPUESTO DE ELASTÓMERO Y COMPUESTOS DE ELASTÓMERO**

(57) Resumen:

Métodos para producir un compuesto de elastómero y compuestos de elastómero.

Se describen métodos para preparar compuestos de elastómeros que incluyen mezclar en seco al menos un aditivo con una mezcla madre de material compuesto de elastómero a bajas temperaturas durante un ciclo de mezcla acortado con un consumo de energía reducido. La mezcla madre de material compuesto de elastómero se produce en un proceso de mezcla madre líquida. Los compuestos de elastómero resultantes se describen adicionalmente, así como las mejoras de propiedades que se pueden lograr.

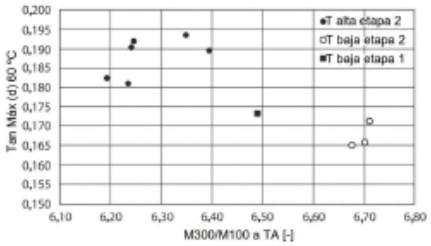

FIG. 1

ES 2 784 531 A2

DESCRIPCIÓN

MÉTODOS PARA PRODUCIR UN COMPUESTO DE ELASTÓMERO Y COMPUESTOS DE ELASTÓMERO

La presente invención se refiere a métodos para hacer o preparar compuestos de elastómero a partir de mezclas madre de materiales compuestos de elastómero.

Numerosos productos de importancia comercial están formados por composiciones elastoméricas en las que el relleno particulado se dispersa en cualquiera de los diversos elastómeros sintéticos, mezclas de caucho natural o elastómero. El negro de carbono (abreviado aquí como CB por sus siglas en inglés), por ejemplo, es ampliamente utilizado como agente de refuerzo en caucho natural y otros elastómeros. Es común producir una mezcla madre, es decir, una premixtura de relleno, elastómero y varios aditivos opcionales, tal como aceite extensor, y, a continuación, en algunos casos mezclar tal mezcla madre con elastómero adicional en un paso de mezcla posterior.

La mezcla madre de negro de carbono, se prepara con diferentes grados de negro de carbono disponible en el mercado que varían tanto en superficie como por unidad de peso y estructura, lo que describe el tamaño y la complejidad de los agregados de negro de carbono formados por la fusión de partículas primarias de negro de carbono entre sí. Se forman numerosos productos de importancia comercial a partir de tales composiciones elastoméricas de relleno particulado de negro de carbono dispersado en caucho. Dichos productos incluyen, por ejemplo, neumáticos de vehículos en los que se pueden usar diferentes composiciones elastoméricas para la parte de la banda de rodadura, flancos, malla del alambre y carcasa. Otros productos incluyen, por ejemplo, bujes de montaje de motor, burletes, mangueras, limpiaparabrisas y otros componentes de automóviles; elementos de rodadura de vehículos todoterreno; componentes aeroespaciales que comprenden compuestos de caucho; bujes, juntas y componentes antivibraciones para vehículos, edificios, instalaciones marinas, barcos y aviones; sellos, juntas, mangueras, cintas, revestimientos, zapatas, ruedas, cintas transportadoras y otros sistemas industriales, por ejemplo, para transportar menas de minerales durante el procesamiento, y similares.

La buena dispersión del negro de carbono en los compuestos de caucho ha sido reconocida durante algún tiempo como uno de los objetivos más importantes para lograr una buena calidad y un rendimiento constante del producto, y se ha dedicado un

esfuerzo considerable al desarrollo de procedimientos para evaluar la calidad de la dispersión en el caucho. Las operaciones de mezcla tienen un impacto directo en la eficiencia de la mezcla y en la macrodispersión. En general, se logra una mejor macrodispersión del negro de carbono en una mezcla madre mezclada en seco mediante una mezcla más prolongada y una mezcla más intensiva. Desafortunadamente, sin embargo, al lograr una mejor macrodispersión durante más tiempo, una mezcla más intensa degrada el elastómero en el que se dispersa el negro de carbono. Esto es especialmente problemático en el caso del caucho natural, que es altamente susceptible a la degradación mecánica/térmica, y en el caso de CB de área superficial más alta, particularmente aquellos que tienen una estructura relativamente baja. Una mezcla más larga e intensiva, utilizando técnicas y aparatos de mezcla conocidos, tal como una mezcladora interna, reduce el peso molecular de la composición de mezcla madre de caucho natural. Por tanto, se sabe que la macrodispersión mejorada del negro de carbono en caucho natural se logra con una reducción correspondiente, generalmente indeseable en el peso molecular del caucho.

Además de las técnicas de mezcla seca, se sabe que alimenta continuamente látex y una suspensión de negro de carbono a un tanque de coagulación agitado. Tales técnicas "húmedas" a menudo se usan con elastómero sintético, como el caucho de estireno butadieno (SBR). El tanque de coagulación contiene un coagulante tal como la sal o una solución ácida acuosa que típicamente tiene un pH de aproximadamente 2,5 a 4. La suspensión de látex y negro de carbono se mezclan y se coagulan en el tanque de coagulación en pequeñas perlas (generalmente de unos pocos milímetros de diámetro) que se denominan miga húmeda. La miga y el efluente ácido se separan, típicamente por medio de un tamiz vibratorio o similar. La miga se vuelca en un segundo tanque agitado donde se lava para lograr un pH neutro o casi neutro. Posteriormente, la miga se somete a tamiz vibratorio adicional y pasos de secado y similares. Se han sugerido variaciones en este método para la coagulación de elastómeros naturales y sintéticos, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n.º 4.029.633 de propiedad común de Hagopian y en la patente de EE.UU. n.º 3.048.559 de Heller. Se describen métodos adicionales de mezcla madre húmeda en, por ejemplo, la Patente de EE.UU. n.º 6.841.606, la publicación de PCT WO 2006/068078, y la publicación de PCT WO 2006/080852. Tal y como se usa en el presente documento, las técnicas de "mezcla húmeda" o "mezcla madre húmeda" se refieren a métodos en los que el látex de elastómero o la solución de caucho sintético se combinan en forma líquida con fluido de suspensión de relleno particulado para producir un material compuesto de elastómero.

El material compuesto de elastómero resultante se denomina material compuesto de mezcla húmeda o mezcla madre húmeda. En cambio, los materiales compuestos de mezcla seca se preparan mediante métodos de mezcla seca en los que el relleno particulado seco se combina con caucho seco.

Un método de mezcla alternativo se divulga en las patentes de EE. UU. de propiedad común n.º 6.048.923 y 6.929.783, que divulgan un proceso de mezcla madre húmeda en el que se combinan corrientes separadas de una suspensión de negro de carbono y un látex elastómero en condiciones en las que el látex elastómero se coagula sin el uso de coagulantes agregados. La mezcla madre se deshidrata a aproximadamente 15 % a 25 % de contenido de agua y luego se pasa a través de una mezcla continua y, opcionalmente, un molino abierto. Un método adicional de desecación y secado de una mezcla madre húmeda para optimizar la microdispersión del material compuesto de elastómero resultante se describe en la publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos n.º US 2011/0021664.

La masticación de mezcla madre seca (por ejemplo, después de que se produce por un proceso de mezcla seca o por un proceso de mezcla madre húmeda, seguido de secado) puede emplearse para ajustar la viscosidad de Mooney y mejorar la procesabilidad a la vez que incorpora aditivos tales como aceites, antioxidantes y óxido de zinc. También se pueden agregar agentes vulcanizantes (agentes de curado) o se pueden agregar en un segundo paso de masticación. Sin embargo, el paso de mezcla realizada con los agentes de vulcanización presentes puede necesitar realizarse a temperaturas más bajas (por ejemplo, por debajo de 120 ^{O}C) para evitar el precurado. Además, la sobremezcla puede ser perjudicial para las propiedades viscoelásticas y puede aumentar la floculación durante el almacenamiento, lo que puede aumentar el endurecimiento por almacenamiento y degradar aún más el rendimiento del caucho (Wang, et al., KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe, Vol. 7-8, 2002, págs. 388-396). Por tanto, es deseable tener métodos para combinar agentes de vulcanización con materiales compuestos de elastómero producidos por un método de mezcla madre húmeda que no comprometan las propiedades mecánicas del vulcanizado resultante.

Para algunas aplicaciones, es deseable emplear mezclas de elastómeros para optimizar las propiedades mecánicas de la mezcla madre y/o un producto de caucho vulcanizado de la mezcla madre. Se pueden producir mezclas cocoagulando una mixtura de tramas de elastómero (véase, por ejemplo, la patente de EE. UU n.º 4.271.213) o mediante la recuperación de una mezcla de polímeros a partir de una mixtura de látex de elastómero y una solución que contiene un segundo polímero

(véase, por ejemplo, la Patente de EE.UU. n.º 5.753.742. Como alternativa, se pueden producir mezclas de elastómeros mezclando en seco dos elastómeros juntos. Es conocido mezclar materiales compuestos de elastómero mixto seco con elastómero adicional para reducir la histéresis.

la Patente de EE. UU. n.º 7.105.595 B2, de Mabry et al., incorporada al presente documento por referencia en su totalidad, describe mezclas compuestas de elastómero preparadas por métodos y aparatos de mezcla húmeda/seca. En el paso de mezcla húmeda, por ejemplo, el material compuesto de elastómero se prepara por el método de mezcla madre húmeda descrito en el documento US 6048923. El coágulo producido por tal paso de mezcla húmeda, con o sin pasos intermedios de procesamiento, luego se mezcla con elastómero adicional en un paso de mezcla seca, por ejemplo, durante la composición para formar mezclas compuestas de elastómero. El elastómero adicional combinado con el coágulo puede ser el mismo o diferente del o de los elastómero(s) utilizado(s) en el paso de mezcla húmeda.

La mezcla seca (composición) de mezclas madre de material compuesto de elastómero producidas por técnicas de mezcla madre en húmedo introduce todos los riesgos para las propiedades del material que originalmente se evitaron mediante la mezcla húmeda de la mezcla madre de material compuesto de elastómero; sin embargo, la mezcla seca de uno o más aditivos con una mezcla madre es beneficiosa por una gran cantidad de razones que incluyen, pero sin limitación, introducir elastómero(s) adicional(es), relleno(s), antioxidante(s), aceites, agente(s) de curado y similares. Generalmente, esta etapa de mezcla seca se realiza en una mezcla en dos etapas o mezcla en una etapa. La creencia común en general en la industria del caucho es que esta mezcla seca de aditivos adicionales en el material compuesto de elastómero para formar un compuesto de elastómero debe realizarse a temperaturas de al menos 130 grados C y durante una duración suficiente para generar una buena dispersión del relleno en el material compuesto de elastómero o compuesto de elastómero, para generar una buena interacción química con el elastómero y el relleno, y/o generar caucho unido. Esta creencia común se mantuvo para las mezclas madre compuestas de elastómero formadas por métodos de mezcla madre seca o húmeda. Sin embargo, para mezclas madre húmedas, esta mezcla seca posterior de uno o más aditivos a temperaturas de al menos 130 grados C puede ser innecesario y/o perjudicial para el rendimiento del producto, ya que tales temperaturas pueden degradar las propiedades del compuesto de caucho y/o el rendimiento del producto. La presente invención aborda este problema con un método eficaz de mezcla seca de aditivos en materiales

compuestos de elastómero formados por métodos de mezcla madre húmeda.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Esta invención aborda el o los problema(s) descrito(s) anteriormente en vista del descubrimiento de que las altas temperaturas, tales como 130 grados C o superiores, deben evitarse durante la mezcla seca de la mezcla madre del material compuesto de elastómero con uno o más aditivos para formar un compuesto de elastómero. El uso de temperaturas inferiores a 130 grados C durante el paso o proceso de mezcla seca puede evitar la degradación de una o más propiedades del compuesto de elastómero y/o preferiblemente, mejora una o más de estas propiedades, mientras que inesperadamente permite el uso de ciclos de mezcla más cortos y un menor consumo de energía para lograr propiedades del compuesto de elastómero y del artículo de caucho equivalentes, o superiores.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un método para producir un compuesto de elastómero, en donde el método incluye la preparación de una mezcla madre de material compuesto de elastómero a partir de un método de mezcla madre húmeda (por ejemplo, a partir de una suspensión de látex de elastómero y suspensión de relleno particulado), y luego mezclar en seco (en una mezcla en una etapa o en una mezcla en dos o más etapas) la mezcla madre de material compuesto de elastómero con al menos un aditivo para obtener un compuesto de elastómero tal que durante la mezcla seca, la temperatura del proceso para la mezcla de una etapa se mantiene a una temperatura del proceso de menos de 130 grados C, y para la mezcla en dos etapas, se mantiene a una temperatura de proceso de menos de 130 grados C en la etapa uno de la mezcla en dos etapas y no excede los 120 grados C en la etapa dos de la mezcla en dos etapas cuando se usa al menos un curativo en la etapa dos. Si no se usa curativo en la etapa dos, entonces la etapa dos de la mezcla en dos etapas se puede mantener opcionalmente a una temperatura de menos de 130 grados C.

La presente invención se refiere además a compuestos de elastómero y a compuestos de elastómero vulcanizados elaborados a partir de los procesos de la presente invención.

Además, la presente invención se refiere a artículos que incorporan o están fabricados a partir de los compuestos de elastómero de la presente invención, incluyendo, pero sin limitación, bandas de rodadura de neumáticos de vehículos, flancos, malla de alambre y carcasa; elementos de rodadura de vehículos todoterreno; bujes de montaje de motor, cintas transportadoras, limpiaparabrisas y otros componentes de automóviles que comprenden compuestos de caucho; componentes

aeroespaciales que comprenden compuestos de caucho, componentes antivibraciones para vehículos, edificios, instalaciones marinas y aeronaves; sellos, juntas, mangueras, cintas, revestimientos, zapatas, ruedas y transportadores para transportar menas de minerales y similares.

Ventajosamente, en algunas de las implementaciones divulgadas en el presente documento, atributos del producto tales como las propiedades de refuerzo mecánico y/o de histéresis del compuesto de elastómero, se mantienen o mejoran con los métodos de la presente invención, en relación con los estándares de la industria, mientras que los métodos de la presente invención conservan inesperadamente el tiempo y la energía del proceso.

En la alternativa, o además, las propiedades de refuerzo, como la relación de los módulos de tracción a 300 % y 100 % de deformación, se mantienen o mejoran con respecto a los compuestos de elastómero preparados de acuerdo con la presente invención.

Ciertos compuestos de elastómero de la presente invención pueden tener propiedades superiores tales como, por ejemplo, con respecto a la histéresis y/o refuerzo, en comparación con los compuestos de elastómero producidos por la misma técnica de mezcla madre húmeda pero con mezcla seca del aditivo de manera que la temperatura del proceso sea de al menos 130 grados C durante la etapa de mezcla seca inicial, no productiva.

Las características anteriores y otras de la invención incluyen diversos detalles de construcción y combinaciones de piezas, y otras ventajas, ahora se describirá más particularmente con referencia a los dibujos adjuntos y se indicará en las reivindicaciones. Se entenderá que el método particular y el dispositivo que materializan la invención se muestran a modo de ilustración y no como una limitación de la invención. Los principios y características de esta invención pueden emplearse en diversas y numerosas implementaciones sin apartarse del alcance de la invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las figuras 1 - 3 son gráficos que representan los resultados logrados para la mezcla seca a baja temperatura (la presente invención) y la mezcla seca a alta temperatura (comparativo) como se expone en el ejemplo 1. La figura 1 es un gráfico que muestra una comparación de propiedades, es decir, Tan Máx delta a 60 grados C frente a los datos del módulo M300/M100. La figura 2 es un gráfico que muestra Tan Máx delta a 60 grados C en función de la temperatura del proceso utilizada en la primera etapa de la mezcla seca. La figura 3 es un gráfico que muestra las propiedades de

M300/M100 en función de la temperatura del proceso utilizada en la primera etapa de la mezcla seca.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

La presente invención generalmente se refiere a métodos para producir compuestos de elastómero y a los compuestos de elastómero resultantes.

En los métodos de la presente invención para producir un compuesto de elastómero, en general, los métodos comprenden, consisten esencialmente en, consiste en, o incluye preparar o proporcionar una mezcla madre de material compuesto de elastómero y después mezclar en seco (en una etapa o dos o más etapas) la mezcla madre de material compuesto de elastómero con al menos un aditivo para obtener un compuesto de elastómero de modo que durante la mezcla seca, la temperatura del proceso para la mezcla en una etapa está a una temperatura inferior a 130 grados C y para la mezcla en dos etapas, está por debajo de 130 grados C en la etapa uno de la mezcla en dos etapas y no excede los 120 grados C en la etapa 2 de la mezcla en dos etapas cuando se incluye al menos un curativo en la etapa 2. Si no se usa curativo en la etapa 2 (es decir, un paso de mezcla no productivo), entonces la etapa 2 de la mezcla en dos etapas opcionalmente puede ser inferior a 130 grados C. Si la mezcla seca se realiza en más de dos etapas, como la mezcla seca de tres etapas, entonces generalmente, para cualquier etapa de mezcla seca antes de la última etapa, la temperatura de proceso de la mezcla seca es inferior a 130 grados C y la temperatura de proceso de la mezcla seca de la última etapa (productiva) generalmente no excede los 120 grados C. Si no se usa curativo en la última etapa, entonces todas las etapas de la mezcla en múltiples etapas opcionalmente se pueden mantener a una temperatura inferior a 130 grados C. Cuando se usan dos o más etapas de mezcla seca, solo tiene que suceder la adición de al menos un aditivo en al menos una de las etapas. Por tanto, cuando se usan dos o más etapas, una de las etapas de mezcla seca puede ser una mezcla seca de la mezcla madre de material compuesto de elastómero o el material obtenido de una etapa de mezcla seca previa sin aditivo agregado. Como alternativa, cuando se usan dos o más etapas de mezcla seca, dos o más etapas de la mezcla seca pueden tener un aditivo agregado durante cada etapa de mezcla seca, donde el aditivo puede ser igual o diferente de una etapa previa de mezcla seca. Para los fines de la presente invención, las etapas o pasos de mezcla seca se llevan a cabo a una temperatura inferior a 130 grados C, y si al menos una etapa de mezcla seca alcanza una temperatura de proceso de 130 grados C, entonces se considera mezcla seca a alta temperatura y no forma parte de la presente invención.

Con más detalle, y tal y como se usa en el presente documento, la mezcla madre de material compuesto de elastómero es una mezcla madre obtenida mediante técnicas de "mezcla húmeda" o "mezcla madre húmeda" o "mezcla madre líquida". La mezcla madre de material compuesto de elastómero se refiere a las mezclas madre formadas a partir de métodos en los que el látex de elastómero o la solución de caucho sintético se combinan en forma líquida con fluido de suspensión de relleno particulado para producir el material compuesto de elastómero, y otros procesos que emplean líquido o disolvente para dispersar más fácilmente los materiales de refuerzo en un fluido que contiene elastómero para formar una mezcla madre de material compuesto de elastómero. El material compuesto de elastómero resultante puede denominarse un material compuesto de mezcla húmeda o mezcla madre húmeda. En cambio, las mezclas madre o materiales compuestos de "mezcla seca" se preparan mediante métodos de mezcla seca en los que el relleno particulado seco se combina con caucho seco, o una mezcla madre seca de elastómero y el relleno se combina con elastómero y/o relleno adicional, y/o una segunda mezcla madre seca para fabricar un compuesto.

La mezcla madre de material compuesto de elastómero utilizada en los métodos de la presente invención puede caracterizarse además por tener suficiente caucho unido presente antes de cualquier mezcla o procesamiento en seco. La formación de caucho unido generalmente se refiere a la adsorción de cadenas de polímeros en la superficie de relleno (por ejemplo, la adsorción de cadenas de polímeros de un látex de elastómero en negro de carbono u otro relleno particulado). Cuando está presente suficiente caucho unido en un material compuesto elastomérico reforzado, dichos materiales se caracterizan por valores de viscosidad de Mooney favorables (por ejemplo, un valor de Mooney objetivo de aproximadamente 70 a 80 (ML 1+4 @ 100 °C) para materiales que comprenden aproximadamente 50 phr de relleno; con valores aceptables de aproximadamente 65 a 90, dependiendo de la formulación del material). Dichos valores de Mooney se correlacionan con beneficios que incluyen floculación de relleno insignificante, menor endurecimiento del almacenamiento y buena procesabilidad de mezclas madre en operaciones de fabricación posteriores. Por tanto, la cantidad de energía aplicada para trabajar dichos materiales durante la producción de la mezcla madre de material compuesto de elastómero se selecciona para crear caucho unido y producir materiales que tengan valores de Mooney tan favorables en un estado no curado.

La mezcla madre de material compuesto de elastómero (antes del paso de mezcla seca) utilizado en los métodos de la presente invención puede, además, o como

alternativa, caracterizarse además por tener un porcentaje de áreas de relleno no dispersas del 10 % o menos, tal como 7 % o menos, o 5 % o menos, o 3 % o menos, o 2 % o menos, o 1 % o menos, o 0,5 % o menos, tal como de aproximadamente 0 % a 10 %, 0,001 % a 10 %, 0,01 % a 10 %, o 0,01 % a 5 %; o mayor o igual que 1 % y menor que 10 %, o mayor o igual que 1 % y menor que 8 %. Esto se puede medir mediante un método de microscopía óptica para cuantificar la macrodispersión de relleno en elastómero, tal como el método y la ecuación descritos en la columna 3 del documento US6048923B1, para cuantificar las partículas de relleno de negro de carbono no dispersas de al menos 10 micrómetros en una dimensión mayor, o mediante métodos de imagen óptica alternativos para cuantificar el relleno no disperso en caucho, tal como el método para medir áreas dispersas de relleno (es decir, dispersión de valor Z; expresado como el área porcentual de relleno disperso), como se divulga en Otto, et al., *New Reference Value for the Description of Filler Dispersion with the Dispergrader 1000 NT*, KGK Kautschuk Gummi Kunstoffe 58. Jahrgang, n. 7-8/2005; o en la ISO 11345, segunda edición, 2006-02-01, Método de evaluación de la dispersión.

El compuesto de elastómero de la presente invención, tal y como se usa en el presente documento, es un compuesto de elastómero que es el resultado de la composición por mezcla seca de una mezcla madre de material compuesto de elastómero obtenida mediante técnicas de "mezcla húmeda" o "mezcla madre húmeda" o "mezcla madre líquida" con al menos un aditivo (por ejemplo, un o unos elastómero(s), relleno(s) y/u otros aditivos).

Más detalles, incluidos detalles opcionales de la mezcla madre de material compuesto de elastómero y el compuesto resultante se proporcionan en el presente documento.

En cuanto a la mezcla seca, esta puede ser una o múltiples etapas o pasos. Tal como se indica, la mezcla seca de la mezcla madre de material compuesto de elastómero y el al menos un aditivo se produce de tal manera que la temperatura del proceso durante la mezcla seca de la mezcla madre de material compuesto de elastómero se mantiene por debajo de 130 grados C cuando no se usa o no está(n) presente(s) curativo(s). Cuando se usa un curativo en una etapa de mezcla productiva, entonces la temperatura del proceso generalmente no excede una temperatura del proceso de 120 grados C durante esa etapa de mezcla seca o cualquier etapa de mezcla seca posterior. La temperatura del proceso es una referencia a una lectura de temperatura del instrumento proporcionada por el equipo de mezcla de caucho. En general, la temperatura máxima del proceso objetivo se conoce como "temperatura de

volcado". La lectura de la temperatura del instrumento generalmente se basa en un termopar instalado en la pared de la cámara de mezcla que registra continuamente la temperatura en la pared de la cámara de mezcla. Por tanto, la temperatura del proceso, tal y como se usa en el presente documento, es una referencia a esta lectura de temperatura del instrumento a la temperatura máxima de volcado del instrumento. La temperatura se puede medir usando un termopar o termistor, termómetro de resistencia (RTD), un pirómetro, o cualquier otro dispositivo de lectura de temperatura utilizado en la industria que tiende a ser un accesorio en una mezcladora de caucho. La temperatura del proceso durante la mezcla seca de la invención se mantiene por debajo de 130 ºC. Los intervalos de temperatura del proceso más específicos y la combinación de los intervalos de temperatura del proceso con el número de etapas pueden ser los siguientes:

A: Para la mezcla seca en una etapa de la mezcla madre de material compuesto de elastómero con al menos un aditivo y con la condición de que el aditivo no sea un agente curativo o de curado: Una temperatura de proceso inferior a 130 grados C o no superior a 120 grados C, tal como permaneciendo en un intervalo de temperatura de proceso de aproximadamente 80 grados C a 129 grados C, o aproximadamente 90 grados C a 129 grados C, o 100 grados C a 125 grados C, o 90 grados C a 127 grados C, u 80 grados C a 120 grados C, o 90 grados C a 120 grados C, o 100 grados C a aproximadamente 120 grados C.

B: Para la mezcla seca en una etapa de la mezcla madre de material compuesto de elastómero con al menos un aditivo donde al menos uno de los aditivos es un agente curativo o de curado: una temperatura de proceso que no exceda los 120 grados C, o que no exceda los 115 grados C, tal como permaneciendo en un intervalo de temperatura de proceso de aproximadamente 80 grados C a 120 grados C, o aproximadamente 90 grados C a 120 grados C, u 80 grados C a 120 grados C, o 90 grados C a 115 grados C, o 100 grados C a aproximadamente 115 grados C, u 80 grados C a 110 grados C.

C: Para la mezcla seca en dos etapas de la mezcla madre de material compuesto de elastómero con al menos un aditivo en una o ambas etapas (con el aditivo siendo el mismo o diferente por etapa si se usa) y con la condición de que el aditivo no sea un agente curativo o de curado en cualquiera de las etapas. Etapa 1 de la mezcla seca: una temperatura de proceso es inferior a 130 grados C, o no superior a 125 grados C, o no superior a 120 grados C, tal como permaneciendo en un intervalo de temperatura del proceso de aproximadamente 80 grados C a 129 grados C, o aproximadamente 80

grados C a 125 grados C, o aproximadamente 90 grados C a 129 grados C, u 80 grados C a 120 grados C, o 90 grados C a 120 grados C, o 100 grados C a aproximadamente 120 grados C;

y, Etapa 2 de la mezcla seca: una temperatura de proceso es inferior a 130 grados C, o no superior a 120 grados C, tal como permaneciendo en un intervalo de temperatura de proceso de aproximadamente 80 grados C a 129 grados C, o aproximadamente 90 grados C a 129 grados C, o 125 grados C, u 80 grados C a 120 grados C, o 90 grados C a 120 grados C, o 100 grados C a aproximadamente 120 grados C.

D: Para la mezcla seca en dos etapas de la mezcla madre de material compuesto de elastómero con al menos un aditivo en una o ambas etapas (con el aditivo siendo el mismo o diferente por etapa si se usa) y donde se usa el aditivo en la etapa 2 y uno de los aditivos en la etapa 2 incluye o es un agente curativo o de curado, y la etapa 1 no incluye un agente curativo o de curado. Después, Etapa 1 de la mezcla seca: una temperatura de proceso es inferior a 130 grados C, o no superior a 125 grados C, o no superior a 120 grados C, tal como permaneciendo en un intervalo de temperatura del proceso de aproximadamente 80 grados C a 129 grados C, o aproximadamente 80 grados C a 125 grados C, o aproximadamente 90 grados C a 129 grados C, u 80 grados C a 120 grados C, o 90 grados C a 120 grados C, o 100 grados C a aproximadamente 120 grados C; y, Etapa 2 de la mezcla seca: una temperatura de proceso que no exceda los 120 grados C, o que no exceda los 115 grados C, tal como permaneciendo en un intervalo de temperatura de proceso de aproximadamente 80 grados C a 120 grados C, o aproximadamente 90 grados C a 120 grados C, u 80 grados C a 120 grados C, o 90 grados C a 115 grados C, o 100 grados C a aproximadamente 115 grados C, u 80 grados C a 110 grados C.

E: Para la mezcla seca en múltiples etapas (3 o más etapas de mezcla seca) de la mezcla madre de material compuesto de elastómero con al menos un aditivo en una de las etapas (con el aditivo siendo el mismo o diferente por etapa si se usa en 2 o más etapas) y donde uno de los aditivos en la última etapa incluye o es un agente curativo o de curado, y las etapas anteriores no incluyen un agente curativo o de curado. Después, cualquier etapa anterior a la última etapa de la mezcla seca (la etapa de producción): una temperatura de proceso es inferior a 130 grados C, o no superior a 120 grados C, tal como permaneciendo en un intervalo de temperatura de proceso de aproximadamente 80 grados C a 129 grados C, o aproximadamente 90 grados C a 129 grados C, u 80 grados C a 125 grados C, o 90 grados C a 125 grados C, u 80 grados C

a 120 grados C, o 90 grados C a 120 grados C, o 100 grados C a aproximadamente 120 grados C; y, la última etapa de la mezcla seca: una temperatura de proceso que no exceda los 120 grados C, o que no exceda los 115 grados C, tal como permaneciendo en un intervalo de temperatura de proceso de aproximadamente 80 grados C a 120 grados C, o aproximadamente 90 grados C a 120 grados C, u 80 grados C a 120 grados C, o 90 grados C a 115 grados C, o 100 grados C a aproximadamente 115 grados C, u 80 grados C a 110 grados C.

El agente curativo o de curado, por ejemplo, puede ser azufre y/o un acelerador.

Para lograr la mezcla seca, se puede utilizar cualquier mezcladora en seco o técnica de mezcla seca disponible comercialmente. El equipo de mezcla de caucho adecuado incluye mezcladoras o extrusoras cerradas o internas equipadas con rotores intercalados o tangenciales y mezcladoras abiertas como laminadoras, y la operación del equipo y el proceso puede realizarse en modo discontinuo, modo continuo o modo semicontinuo. Por ejemplo, la mezcladora utilizada para la mezcla seca puede ser de cualquier diseño tangencial o intercalado o una combinación de los mismos, una mezcladora continua, una mezcladora interna, una extrusora de doble tornillo, una extrusora de un solo tornillo, o una laminadora. Los dispositivos adecuados son bien conocidos y están disponibles comercialmente, incluyendo, por ejemplo, una mezcladora continua Unimix y una máquina MVX (Mixing, Venting, eXtruding) de Farrel Corporation de Ansonia, Conn., una mezcladora larga y continua de Pomini, Inc., una mezcladora continua Pomini, extrusoras de doble rotor con intercalamiento y con rotación, extrusoras contrarrotativas de doble rotor sin intercalamiento, mezcladoras Banbury, mezcladoras Brabender, mezcladoras internas de tipo con intercalamiento, mezcladoras internas de tipo amasadora, extrusoras de composición continuas, la extrusora de molienda biaxial producida por Kobe Steel, Ltd., y una mezcladora continua Kobe.

Se puede controlar la temperatura de la mezcla madre de material compuesto de elastómero durante la mezcla seca con al menos un aditivo, para que la mezcla maestra de material compuesto de elastómero no alcance la temperatura de proceso de 130 grados C (u otra temperatura de proceso más alta) durante la mezcla seca, estableciendo o ajustando uno o más de los siguientes parámetros: las rpm o la velocidad de mezcla de la mezcladora utilizada, el tiempo de mezcla, utilizando una camisa de enfriamiento en la mezcladora o parte de la misma, utilizando disipadores de calor u otros dispositivos de extracción de calor, ajustando el volumen de la mezcla madre de material compuesto de elastómero que se está mezclando, o cualquier

combinación de estos parámetros. Por ejemplo, una rpm más baja (o la disminución de las rpm) de la mezcladora o paleta mezcladora o rotor(es) da como resultado temperaturas más bajas del material compuesto. El uso de tiempos de mezcla más cortos o el uso de mezclas escalonadas (por ejemplo, mezcla, parada, mezcla, parada, etc.) controlará la temperatura. Como una opción, se puede conectar una sonda de temperatura u otro dispositivo de monitoreo de temperatura a una caja de control de manera que uno o más de los parámetros mencionados en el presente documento se puedan controlar para evitar exceder la temperatura máxima deseada. Por ejemplo, dicha caja de control se puede configurar de modo que las rpm de la mezcladora se reduzcan al alcanzar una temperatura máxima o una temperatura cercana a la temperatura máxima.

Para los fines del o de los paso(s) de mezcla seca, el o los aditivo(s) puede(n) agregarse a la mezcla madre de material compuesto de elastómero en la mezcladora, o la mezcla madre de material compuesto de elastómero puede agregarse al aditivo en la mezcladora, o tanto el aditivo como la mezcla madre de material compuesto de elastómero pueden agregarse a la mezcladora al mismo tiempo o casi al mismo tiempo. Se puede usar cualquier secuencia u orden y no es crítico para lograr el o los beneficio(s) de la presente invención. La mezcla o la mezcladora se pueden iniciar con la mezcla madre de material compuesto de elastómero solo y/o el aditivo, y después, el otro componente agregado a continuación.

En cuanto a los tipos de aditivos, se pueden usar uno o más aditivos. Si se usan dos o más aditivos, los aditivos se pueden agregar al mismo tiempo, o en secuencia o en cualquier orden durante la mezcla seca. Se puede usar más de una etapa de mezcla (y/o dispositivo o técnica de mezcla) para agregar diferentes aditivos. Los aditivos usados con los materiales compuestos de elastómero son bien conocidos por los expertos en la técnica e incluyen, por ejemplo, uno o más de: rellenos (por ejemplo, negro de carbono, sílice, rellenos de sílice de carbono de doble fase, negro de carbono recubierto de sílice, óxidos metálicos), elastómeros, antioxidantes, antiozonizantes, plastificantes, auxiliares de procesamiento (por ejemplo, polímeros líquidos, aceites y similares), resinas, retardantes de llama, aceites extendedores, lubricantes, agentes de curado, o cualquier combinación de cualquiera de ellos. Los aditivos ejemplares incluyen, pero no se limitan a, caucho natural, caucho de butadieno, caucho sintético, relleno adicional, óxido de zinc, o ácido esteárico, o cualquier combinación de los mismos. Las cantidades de los aditivos utilizados varían según el tipo de aditivo utilizado. Por ejemplo, si el aditivo es un relleno, la cantidad puede ser de

aproximadamente 1 phr a aproximadamente 65 phr o más. Si el aditivo es un elastómero, la cantidad puede ser de aproximadamente 5 phr a aproximadamente 80 phr o más. Si el aditivo es un antioxidante, antiozonizante, plastificante, auxiliar de procesamiento (por ejemplo, polímeros líquidos, aceites y similares), resina, retardante de llama, aceite extensor, lubricante, relleno adicional y/o agente de curado, las cantidades individuales pueden ser de aproximadamente 0,1 phr a aproximadamente 5 phr o las cantidades combinadas pueden ser de aproximadamente 0,1 phr a aproximadamente 20 phr o más, tal como de aproximadamente 0,1 phr a aproximadamente 30 phr (phr puede ser una referencia al material compuesto de mezcla madre de elastómero). Si el al menos un aditivo agregado para la mezcla seca es un o unos relleno(s) adicional(es), el relleno adicional (por ejemplo, un segundo relleno, o una mixtura de rellenos) puede ser igual o diferente del primer relleno presente en la mezcla madre de material compuesto de elastómero.

Si el al menos un aditivo añadido para la mezcla seca es un o unos elastómero(s), el elastómero adicional (por ejemplo, el segundo elastómero) puede ser igual o diferente del elastómero (por ejemplo, el primer elastómero) presente en la mezcla madre de material compuesto de elastómero. Tal y como se usa en el presente documento, el "primer elastómero" o el "segundo material de elastómero o adicional" puede ser un elastómero individual o una mixtura de elastómeros. El segundo material de elastómero puede incluir ingredientes adicionales, tal como relleno o antioxidante u otros aditivos. Para los fines de la presente invención, la mezcla madre de material compuesto de elastómero en la que está dispuesto el relleno particulado en el primer elastómero se puede denominar "mezcla madre de material compuesto de elastómero puro". La mixtura de la mezcla madre de material compuesto de elastómero puro con el segundo material de elastómero opcional se puede denominar "combinación de material compuesto de elastómero" durante el procesamiento o "compuesto de elastómero" en forma final.

Como ejemplo específico y como opción, un proceso para producir un compuesto de elastómero de la presente invención puede incluir la preparación de una mezcla madre de material compuesto de elastómero que comprende caucho natural y una primera carga de relleno de relleno agregado carbonáceo (por ejemplo, un negro de carbono semirreforzado o de refuerzo que tiene un STSA de al menos 25 m2/g, o al menos 90 m^2/g, o al menos 120 m2/g), con la opción de que la primera carga de relleno sea de al menos aproximadamente 20 phr, o de aproximadamente 20 phr a aproximadamente 150 phr, por un método de mezcla madre húmeda; y mediante la

mezcla o composición por mezcla seca, la mezcla madre de material compuesto de elastómero con un segundo material compuesto de elastómero que comprende un elastómero y un relleno particulado opcional para producir un compuesto de elastómero que tiene una segunda carga de relleno opcional, la segunda carga de relleno es de al menos aproximadamente 5 phr.

Como una opción, el compuesto de elastómero de la presente invención puede tener un M300/M100 del compuesto de elastómero vulcanizado que sea al menos 0,09, o al menos 0,2 o al menos 0,5 mayor que el M300/M100 para un compuesto de elastómero vulcanizado de la misma composición pero preparado donde el paso de mezcla seca (o uno de los pasos de mezcla seca) ocurrió a una temperatura igual o superior a 130 grados C, tal como 140 grados C o 150 grados C.

Los compuestos de elastómero de la presente invención pueden ser composiciones sin curativos, composiciones que tienen curativo, o materiales de caucho vulcanizado y productos formados de tales composiciones. Las propiedades mecánicas se miden en composiciones vulcanizadas; por tanto, tras la formación de la mezcla madre húmeda y la mezcla seca con al menos un aditivo, el compuesto de elastómero resultante se vulcaniza para medir las propiedades de tensión e histéresis.

En ciertas implementaciones, la presente invención se refiere a un compuesto de elastómero en el que la mezcla madre de material compuesto de elastómero y/o el compuesto de elastómero contienen relleno particulado, por ejemplo, negro de carbono, en una cantidad de al menos aproximadamente 10 phr, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 30 phr a aproximadamente 75 phr, de aproximadamente 35 phr a aproximadamente 60 phr, de aproximadamente 40 phr a aproximadamente 80 phr. Un experto en la materia reconocerá que la carga de negro de carbono deseada dependerá del área superficial y de la estructura del negro de carbono. Por ejemplo, la carga deseada para un negro de carbono que tiene un área superficial, medido por STSA, mayor de 120 m^2/g puede ser mucho menor que la carga deseada para un negro de carbono que tiene un área superficial mucho más baja, como un negro de carbono de tipo N774 (STSA = 29 m^2/g) en algunos materiales compuestos, mientras que lo contrario puede desearse en otros materiales compuestos. La presente invención mejora la dispersión y el uso de negros de carbono que tienen un área superficial mayor, como los grados N100 y N200 de negros de carbono de refuerzo, que tienden a ser difíciles de dispersar en elastómeros utilizando procesos de mezcla industriales estándares, y permite o mejora la dispersión y el uso de negros de carbono que tienen un área superficial alta en combinación con una estructura relativamente baja, por

ejemplo, negros de carbono con un área superficial STSA en el intervalo de 110 a 230 m2/g y una estructura COAN en el intervalo de 55 a 95 ml/100 g.

En ciertas implementaciones, la presente invención se refiere a un compuesto de elastómero, y a un proceso de composición de elastómero, en donde se compone una primera mezcla madre de material compuesto de elastómero hecha por un proceso de mezcla madre líquida, en un proceso de mezcla seca, con un segundo aditivo mezcla madre de elastómero, o con múltiples aditivos de mezcla madre, a una temperatura de menos de 130 grados C. El segundo aditivo de mezcla madre de elastómero puede ser una mezcla madre hecha por un proceso de mezcla madre líquida, o puede ser una mezcla madre hecha por un proceso de mezcla madre seca. El segundo aditivo de mezcla madre de elastómero puede comprender el mismo o diferente(s) relleno(s), y el mismo o diferente(s) elastómero(s) que los empleados en la primera mezcla madre de material compuesto de elastómero. Por ejemplo, la primera mezcla madre de material compuesto de elastómero puede comprender caucho natural y negro de carbono, mientras que el segundo aditivo de mezcla madre puede comprender caucho de butadieno y negro de carbono, o caucho de butadieno y sílice, o caucho natural y sílice, y/o sílice y negro de carbono, fabricados por un proceso de mezcla madre líquida, o combinaciones de los mismos. El segundo aditivo de mezcla madre puede comprender caucho natural (NR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de butadieno (BR) o caucho de isopreno (IR), o modificaciones o combinaciones de los mismos, en cualquier combinación de relleno, pequeños y elastómeros, y se pueden hacer en cualquier proceso de mezcla madre seca o líquida. Cualquier combinación de dos mezclas madre, una de las cuales se realiza mediante un proceso de mezcla madre líquida, se pueden mezclar juntos en el proceso de composición de la invención para lograr un compuesto final deseado. Por ejemplo, un compuesto fabricado de dos o más mezclas madre puede contener 20 a 75 phr de relleno, o 30 a 60 phr de relleno, o 30 a 50 phr de relleno, o 10 a 60 phr de relleno, o 10 a 40 phr de relleno, y una proporción de dos o más elastómeros, por ejemplo, NR:BR o NR:SBR, o NR/BR+SBR, o NR:IR, o BR:NR, o SBR: NR o IR:NR u otras combinaciones de elastómeros, de 50:50, o 40:60, o 30:70, o 20:80, o 10:90, o 5:95, o cualquier relación dentro de estos intervalos.

Ya sea combinando mezcla madre de material compuesto de elastómero "puro" con curativos, antioxidantes y/u otros aditivos de pequeño volumen ("pequeños"), o si se usa una mayor cantidad de aditivo, como un elastómero adicional, o un segundo relleno de refuerzo, o ambos, o un segundo aditivo de mezcla madre, en el proceso de composición a temperatura reducida de la invención, la mezcla de la mezcla madre de

material compuesto de elastómero con dichos aditivos se puede llevar a cabo mezclando en tiempos reducidos y con un aporte de energía reducido, y/o con una masticación mínima previa de la mezcla madre de material compuesto de elastómero puro. Al mantenerse no productivo, las temperaturas de la etapa de mezcla de compuesto por debajo de 130 grados C, el tiempo de mezcla de la etapa uno puede reducirse significativamente, por ejemplo, en 10-60 %, o 10-50 %, o 15-40 %, o 10-30 %, o 15-20 %, y la energía aplicada puede reducirse, por ejemplo, en 10-50 %, o 10-30 %, o 10-40 %, o 15-40 %, mientras se logran al menos propiedades equivalentes, y en algunos casos, mejoradas, mecánicas y dinámicas en el compuesto mixto que comprende la mezcla madre de material compuesto de elastómero obtenida por un proceso de mezcla madre líquida. En una implementación, la mezcla en una etapa se selecciona para incorporar todos los ingredientes del paquete curativo, incluidos los curativos mismos, en un solo paso de mezcla. Esto puede ser seguido por cantidades limitadas de masticación del compuesto, por ejemplo, por laminación o extrusión.

Ciertas implementaciones de la mezcla madre de elastómero, mezclas y compuestos, métodos y aparatos para producirlos se divulgan a continuación. Si bien varias implementaciones preferidas de la invención pueden emplear una variedad de diferentes rellenos y elastómeros, ciertas partes de la siguiente descripción detallada de los aspectos del método y aparato de la invención, en algunos casos, por conveniencia, describen materiales compuestos de elastómero que comprenden caucho natural y negro de carbono y/o sílice. Estará dentro de la capacidad de los expertos en la materia, dado el beneficio de esta divulgación, emplear el método y el aparato divulgados en el presente documento de acuerdo con los principios de operación descritos en el presente documento para producir materiales compuestos de elastómero puros y mezclas de materiales compuestos de elastómero que comprenden diversos elastómeros alternativos o adicionales, rellenos y otros materiales.

Tal como se indica, la mezcla madre de material compuesto de elastómero se prepara mediante un método de mezcla madre húmeda (por ejemplo, a partir de un elastómero que contiene fluido, como un látex o un polímero en solución y una suspensión de relleno particulado).

Ejemplos de procesos de mezcla madre húmeda que se pueden usar en el presente documento, incluyen los divulgados en las patentes de los Estados Unidos n.º 6.048.923; 6.929.783 y 8.586.651, cuyos contenidos se incorporan en el presente documento como referencia y se describen a continuación. En tales procesos, el negro de carbono u otro relleno se mezcla con fluido acuoso para formar una suspensión que

tiene una concentración del 10-25 % en peso de relleno y la suspensión se alimenta a una zona de mezcla de un reactor de coágulo a presión de manera que la suspensión se introduce como un chorro dentro de la zona de mezcla a una velocidad ajustada para alcanzar los niveles finales de carga de relleno en un elastómero y lograr la velocidad de producción deseada. El látex de caucho natural que tiene un contenido de caucho seco de aproximadamente 20 - 35% se alimenta a la zona de mezcla. El caudal de látex se ajusta para alcanzar los niveles finales de carga de relleno. La suspensión de relleno y el látex se mezclan arrastrando el látex a la suspensión de relleno en la zona de mezcla del reactor de coágulo. Durante el proceso de arrastre, el relleno se mezcla íntimamente con el látex y la mixtura se coagula a medida que sale de la zona de mezcla en un proceso continuo o semicontinuo. Una miga de mezcla madre o coágulo continuo se descarga del reactor de coágulo y se deseca a aproximadamente 10-20 % en peso de humedad con una extrusora de desecación. El coágulo desecado se alimenta a una mezcladora continua y se mastica para lograr un contenido de humedad inferior al 5 % en peso, seguido de una masticación adicional, enfriamiento y secado en una laminadora abierta, enfriamiento adicional, corte en tiras pequeñas comprimidas para formar una bala y empaque de producto "flojo". Otros ejemplos de procesos de mezcla madre húmeda que se pueden usar en el presente documento incluyen los divulgados en, por ejemplo, las patentes de EE. UU. n.º 5.763.388, 6.841.606, 6.646.028, 7.101.922, 3.335.200 y 3.403.121, y las publicaciones US2009/062428, WO2011/034589, WO2011/034587 y las publicaciones de patente de los Estados Unidos n.º 2011/00221664, WO2012/037244 y WO2017/011548 (cuyo contenido se incorpora en el presente documento como referencia) y otros procesos de mezcla madre húmeda conocidos por los expertos en la materia. En general, un fluido que contiene elastómero y un fluido en suspensión particulado se combinan, y el fluido que contiene elastómero se coagula para formar una miga de mezcla madre. La miga de mezcla madre puede desecarse para formar un coágulo desecado, y luego trabajarse para formar una mezcla madre de material compuesto de elastómero seco con propiedades de caucho adecuadas para su posterior procesamiento en compuestos y artículos de caucho acabados. En ciertos casos, aditivos tales como curativos, antioxidantes y otros "pequeños" se pueden agregar a una temperatura controlada de menos de 120 grados C de manera continua o semicontinua a una mezcla madre de material compuesto de elastómero en proceso después de que dicho material intermedio se haya desecado, y durante o después del secado, pero antes del empaque, por ejemplo, los aditivos se pueden mezclar en dicho material intermedio en una laminadora y/o con una extrusora

o mezcladora de baja velocidad ubicada aguas abajo de una operación de desecación. Como consecuencia de tales adiciones a los materiales intermedios, el endurecimiento por almacenamiento de la mezcla madre de material compuesto de elastómero sin curar puede minimizarse, y la mezcla posterior de la mezcla madre con el aditivo de relleno y/o el aditivo de elastómero o mezcla madre para hacer un compuesto final puede llevarse a cabo a una temperatura inferior a 130 grados C en una etapa, o en un número reducido de etapas en relación con los estándares de la industria, en menos tiempo de mezcla y con menor aporte de energía. De esta manera, se puede lograr una dispersión más uniforme de tales aditivos en el compuesto final, un proceso de composición más eficaz y mejores cualidades del producto. Dicha introducción de aditivos a materiales intermedios es particularmente útil en los procesos de mezcla madre líquida descritos en las patentes de los Estados Unidos n.º 6.048.923; 6.929.783 y 8.586.651.

Los ejemplos de otros productos procesados de mezcla madre húmeda que pueden beneficiarse de esta invención incluyen los mencionados en el documento WO 2017/103519A1, WO 2017/103518A1, WO2017/103495A1, WO2017/021219A1, WO2016/106408A1, WO2016/166483A1, WO2016/180693A1, WO2012/080109A1, WO2012/080111A1, WO2013/060857A1, WO2013/087657A1, Patentes de los Estados Unidos n.º 9.611.380, 9.670.332, 9.751.992, 7.960.466, 9.758.627, 9.834.658 y 7.932.307, y las publicaciones de Solicitud de Patente de los Estados Unidos n.º US2018/0179343A1, US2018/0179303, US2018/0230276A1, US2016/0185921A1 y US2016/0289398A1, cuyo contenido se incorpora en el presente documento como referencia.

Como una técnica alternativa de mezcla madre húmeda, las mezclas madre húmedas de caucho se hacen en un proceso que tiene una etapa (α) de dispersión del negro de carbono en el disolvente de dispersión para producir una solución de suspensión que contiene negro de carbono, un paso (β) de mezcla de la solución de suspensión que contiene negro de carbono con la solución de látex de caucho para producir una solución de látex de caucho que contiene negro de carbono, y un paso (γ) de solidificación/secado de la solución de látex de caucho que contiene negro de carbono. Cuando el negro de carbono se dispersa en el disolvente dispersante, al menos una parte de la solución de látex de caucho se agrega a la misma, produciendo así la solución de suspensión que contiene negro de carbono en la cual las partículas de látex de caucho se adhieren al negro de carbono, y el paso (β) es un paso (β– (a)) de mezcla de la solución de suspensión que contiene negro de carbono, en la que las partículas de látex de caucho se adhieren al negro de carbono, con el resto de la solución de látex

de caucho para producir la solución de látex de caucho que contiene negro de carbono en la que las partículas de látex de caucho se adhieren al negro de carbono. En el paso (β– (a)), la solución de la suspensión se mezcla con el resto de la solución de látex de caucho para producir una solución de látex de caucho que contiene negro de carbono en la que las partículas de látex de caucho se adhieren al negro de carbono. El método para la mezcla de la solución de suspensión con el resto, de la solución de látex de caucho no está particularmente limitado, y puede ser un método para mezclar la solución de suspensión con el resto de la solución de látex de caucho, utilizando una máquina de dispersión ordinaria, como una mezcladora de alto cizallamiento, una mezcladora de alto cizallamiento, una homomezcladora, un molino de bolas, un molino de perlas, un homogeneizador de alta presión, un homogeneizador ultrasónico o un molino coloidal. Según sea necesario, la totalidad de la máquina de dispersión o algún otro sistema de mezcla puede calentarse en el momento de la mezcla. Después, la solución de látex de caucho que contiene negro de carbono se solidifica. El método para la solidificación puede ser un método para agregar un solidificador a la solución de látex de caucho que contiene negro de carbono, en la que las partículas de látex de caucho se adhieren al negro de carbono, para producir un producto solidificado. El solidificador puede ser una sustancia utilizada normalmente para solidificar una solución de látex de caucho, por ejemplo, un ácido como el ácido fórmico o ácido sulfúrico, o una sal como el cloruro de sodio. Después de la etapa de solidificación, la solución que contiene el producto solidificado se seca para producir cada una de las mezclas madre húmedas de caucho A y B. El método para secar la solución que contiene el producto solidificado puede ser un método que utiliza una máquina de secado que puede ser de varios tipos, como un horno, una secadora de vacío o una secadora de aire.

En otro proceso alternativo para hacer la mezcla madre húmeda o la mezcla madre de material compuesto de elastómero, el método puede incluir una etapa de mezcla de mezcla de un látex de caucho natural con una suspensión que comprende agua y un negro de carbono disperso en el mismo. Se mezclan de diez a 100 partes en peso del negro de carbono con 100 partes en peso de un componente de caucho natural en el látex de caucho natural. Por ejemplo, un látex de campo de caucho natural puede diluirse hasta un contenido de caucho del 20 % u otra cantidad con agua desionizada. Al látex de campo de caucho natural diluido, se le puede agregar un tensioactivo aniónico y una proteasa alcalina. La mixtura se puede agitar, por ejemplo a 40 °C durante ocho horas, con lo cual se cortaron los enlaces amida en el latex de campo de caucho natural. Para la suspensión de negro de carbono, se puede usar un molino

coloidal y agua desionizada y se puede cargar uno de varios negros de carbono en la suspensión. La mixtura se agita para formar la suspensión. Para la coagulación, la suspensión de látex y negro de carbono se cargan en una homomezcladora. Mientras se agita cada mixtura, se agrega un ácido como el ácido fórmico a la mixtura hasta que la mixtura alcanzó pH 4,5 u otro pH. A continuación, se recupera una mezcla madre coagulada de la mixtura, se limpia con agua y se deseca hasta que se reduce su contenido de agua, por ejemplo, a aproximadamente el 40 %. A continuación, se seca la mezcla madre.

Los fluidos que contienen elastómeros adecuados incluyen látex de elastómero natural y sintético y mezclas de látex. El látex debe ser apropiado para el proceso de mezcla madre húmeda seleccionado y el propósito o aplicación del producto de caucho final. Está dentro de la capacidad de los expertos en la materia seleccionar el látex de elastómero adecuado o una combinación adecuada de látex de elastómero para usar en los métodos y aparatos descritos en el presente documento, dado el beneficio de esta divulgación.

Los elastómeros ejemplares para el látex de elastómero y/o como un aditivo opcional incluyen, pero sin limitación, cauchos, polímeros (por ejemplo, homopolímeros, copolímeros y/o terpolímeros) de 1,3-butadieno, estireno, isopreno, isobutileno, 2,3-dialquil-1,3-butadieno, donde el alquilo puede ser metilo, etilo, propilo, etc., acrilonitrilo, etileno, propileno y similares. El elastómero puede tener una temperatura de transición vítrea (Tg), tal como se mide mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC), que va desde aproximadamente -120ºC. a aproximadamente 0ºC. Los ejemplos incluyen, pero sin limitación, caucho de estireno-butadieno, caucho de butadieno, caucho natural y sus derivados, como el caucho natural epoxidado, caucho clorado, polibutadieno, poliisopreno, poli(estireno-co-butadieno) y sus derivados, y las composiciones de aceite extendido que comprenden cualquiera de ellos. También se pueden usar mezclas de cualquiera de los anteriores. El látex puede estar en un líquido portador acuoso. Los cauchos sintéticos particularmente adecuados incluyen: copolímeros de aproximadamente 10 a aproximadamente 70 por ciento en peso de estireno y de aproximadamente 90 a aproximadamente 30 por ciento en peso de butadieno tal como copolímero de 19 partes de estireno y 81 partes de butadieno, un copolímero de 30 partes de estireno y 70 partes de butadieno, un copolímero de 43 partes de estireno y 57 partes de butadieno y un copolímero de 50 partes de estireno y 50 partes de butadieno; polímeros y copolímeros de dienos conjugados tales como polibutadieno, poliisopreno, policloropreno, y similares, y copolímeros de tales dienos conjugados con

un monómero que contiene un grupo etilénico copolimerizable con ellos, tal como estireno, metil estireno, cloroestireno, acrilonitrilo, 2-vinilpiridina, 5-metil-2-vinilpiridina, 5-etil-2-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, acrilatos sustituidos con alilo, cetona de vinilo, metil isopropenil cetona, metil vinil éter, ácidos alfametilen carboxílicos y sus ésteres y amidas como el ácido acrílico y la amida del ácido dialquilacrílico. Además, son adecuados para su uso en la presente invención los copolímeros de etileno y otras alfa olefinas altas tales como propileno, 1-buteno y 1-penteno. Como se señala además a continuación, las composiciones de caucho pueden contener, además del elastómero y el relleno, un agente de acoplamiento y, opcionalmente, diversos auxiliares de procesamiento, extendedores de aceite y antidegradantes.

Los ejemplos de tramas de caucho natural incluyen, pero no se limitan a, látex de campo, concentrado de látex (producido, por ejemplo, por evaporación, centrifugación o cremado), látex skim (por ejemplo, el sobrenadante que queda después de la producción de concentrado de látex por centrifugación) y mezclas de dos o más de estos en cualquier proporción. El látex debe ser apropiado para el proceso de mezcla madre húmeda seleccionado y el propósito o aplicación del producto de caucho final. El látex se proporciona típicamente en un vehículo líquido acuoso. La selección de un látex adecuado o una combinación de tramas estará dentro de la capacidad de los expertos en la materia dado el beneficio de la presente divulgación y el conocimiento de los criterios de selección generalmente bien reconocidos en la industria.

El látex de caucho natural también puede modificarse química o enzimáticamente de alguna manera. Por ejemplo, puede tratarse para modificar o reducir químicamente diversos componentes que no sean de caucho, o las moléculas de caucho pueden modificarse con varios monómeros u otros grupos químicos como el cloro. Métodos ejemplares de modificación química del látex de caucho natural se divulgan en las publicaciones de patentes europeas n.º 1489102, 1816144 y 1834980, en las publicaciones de patentes japonesas n.º 2006152211, 2006152212, 2006169483, 2006183036, 2006213878, 2006213879, 2007154089 y 2007154095, en las patentes de los Estados Unidos n.º 6841606 y 7312271, y en la publicación de patente de los Estados Unidos n.º 2005-0148723. También se pueden emplear otros métodos conocidos por los expertos en la materia.

El relleno particulado presente en la mezcla madre de material compuesto de elastómero y/o usado como aditivo durante la mezcla seca puede ser partículas agregadas carbonáceas, por ejemplo, negro de carbono, negros de carbono recubiertos con silicona o tratados con silicona, sílice, o cualquier combinación o mixtura de dos o

más de estos. Los negros de carbono ejemplares incluyen la serie ASTM N100 - negros de carbono de la serie N900, por ejemplo, negros de carbono de la serie N100, negros de carbono de la serie N200, negros de carbono de la serie N300, negros de carbono de la serie N500, negros de carbono de la serie N600, negros de carbono de la serie N700, negros de carbono de la serie N800 o negros de carbono de la serie N900. Negros de carbono vendidos bajo las marcas registradas Regal®, Black Pearls®, Spheron®, Sterling® y Vulcan® disponibles de Cabot Corporation, las marcas comerciales Raven®, Statex®, Furnex® y Neotex® y las líneas de CD y HV disponibles de Birla Carbon (Columbian Chemicals,) y las marcas registradas Corax®, Durax®, Ecorax®, y Purex® y la línea CK disponible de Evonik (Degussa) Industries, y otros rellenos adecuados para su uso en aplicaciones de caucho o neumáticos, también pueden ser explotados para su uso con diversas implementaciones. Los negros de carbono funcionalizados químicamente adecuados incluyen los descritos en los documentos WO 96/18688 y US2013/0165560, cuyas divulgaciones se incorporan en el presente documento como referencia. Se pueden emplear mixturas de cualquiera de estos negros de carbono.

Las mezclas madre de materiales compuestos de elastómero o el compuesto de elastómero pueden contener negros de carbono que tienen un área de superficie de espesor estadístico (STSA, ASTM Standard D6556) de al menos aproximadamente 15 m^2/g, por ejemplo, desde unos 15 m^2/g a unos 240 m^2/g, por ejemplo, desde unos 35 m^2/g a unos 230 m^2/g, desde unos 50 m^2/g a unos 200 m^2/g, desde unos 60 m^2/g a unos 180 m^2/g, desde unos 100 m^2/g a unos 200 m^2/g.

Los negros de carbono que tienen cualquiera de las áreas de superficie anteriores también pueden tener una estructura, según el número de adsorción de aceite para el negro de carbono comprimido (COAN, ASTM D3493), de aproximadamente 50 a aproximadamente 115 ml/100 g, por ejemplo, de aproximadamente 65 a aproximadamente 75 ml/100 g, de aproximadamente 60 a 95 ml/100 g, de aproximadamente 75 a aproximadamente 85 ml/100 g, de aproximadamente 85 a aproximadamente 95 ml/100 g, de aproximadamente 95 a aproximadamente 105 ml/100 g, o de aproximadamente 105 a aproximadamente 115 ml/100 g.

Los materiales descritos en el presente documento como negros de carbono tratados con silicio no se limitan a los agregados de negro de carbono que han sido recubiertos o modificados de otra manera. También pueden ser un tipo diferente de agregado que tiene dos fases. Una fase es carbono, que todavía estará presente como cristalito grafito y/o carbono amorfo, mientras que la segunda fase es sílice (y posiblemente otras especies que contienen silicio). Por tanto, la fase de especie que

contiene silicio del negro de carbono tratado con silicio es una parte intrínseca del agregado; se distribuye en al menos una parte del agregado. Cabot Corporation ofrece una variedad de negros tratados con silicio bajo el nombre Ecoblack™ y se describen con más detalle en el documento US6028137. Se apreciará que los agregados multifásicos son bastante diferentes de los negros de carbono recubiertos de sílice mencionados anteriormente, que consisten en agregados de negro de carbono monofásicos preformados que tienen especies que contienen silicio depositadas en su superficie. Tales negros de carbono pueden tratarse en la superficie para colocar una funcionalidad de sílice en la superficie del agregado de negro de carbono como se describe en, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos n.º 6.929.783, 6.541.113 y 5.679.728.

Como se ha indicado anteriormente, pueden usarse aditivos, y a este respecto, los agentes de acoplamiento útiles para el acoplamiento de sílice o negro de carbono pueden ser útiles con los negros de carbono tratados con silicio. Negros de carbono y muchos otros rellenos particulados adecuados para su uso en composiciones de elastómero, tales como sílice, óxido de zinc, óxido de aluminio, otros óxidos metálicos, carbonato de calcio y otros materiales particulados, están disponibles comercialmente y son conocidos por los expertos en la materia. Por ejemplo, relleno de sílice precipitado en cualquier forma, tales como gránulos altamente dispersables (HDS), gránulos no HDS, agregados de sílice y partículas de sílice; sílice coloidal; sílice pirógena; y cualquier combinación de los mismos, pueden usarse, con o sin agentes de acoplamiento presentes, en composiciones de mezcla madre húmeda y/o como un relleno adicional en el proceso de mezcla seca. Este dióxido de silicio o partículas recubiertas con dióxido de silicio pueden haber sido tratadas químicamente para incluir grupos funcionales unidos (fijados (por ejemplo, fijados químicamente) o adheridos (por ejemplo, adsorbidos)) a la superficie de sílice. Ejemplos de grados adecuados de HDS incluyen sílice Perkasil® GT 3000GRAN de WR Grace & Co, Sílice Ultrasil® 7000 de Evonik Industries, sílice Zeosil® 1165 MP y 1115 MP de Solvay SA, sílice Hi-Sil® EZ 160G de PPG Industries, Inc., y sílice Zeopol® 8741 u 8745 de JM Huber Corporation. Ejemplos de calidades adecuadas de sílice precipitada convencional (no HDS) incluyen sílice Perkasil® KS 408 de WR Grace & Co, sílice Zeosil® 175GR de Solvay SA, sílice Ultrasil® VN3 de Evonik Industries, sílice Hi-Sil® 243 de PPG Industries, Inc. y sílice Hubersil® 161 de JM Huber Corporation. Ejemplos de calidades adecuadas de sílice precipitada hidrófoba incluyen sílice Agilon®400, 454 o 458 de PPG Industries, Inc. y sílices Coupsil® de Evonik Industries, por ejemplo, sílice Coupsil® 6109.

Uno o más aditivos también pueden mezclarse previamente, si es adecuado, con la suspensión particulada o con el fluido que contiene elastómero, o como se indica puede combinarse con la mezcla madre de material compuesto de elastómero durante la etapa de mezcla seca de la presente invención. Se pueden usar otras premixturas. En una implementación, una mezcla madre líquida de material compuesto de elastómero que comprende negro de carbono se combina en forma seca con una segunda mezcla madre de elastómero, es decir, una que comprende relleno de sílice. Al introducir relleno de sílice en una mezcla madre producida por separado, el relleno de sílice puede mezclarse en seco con un elastómero, por ejemplo, NR, BR, SBR o IR, hasta una temperatura de al menos 130 °C, para optimizar las propiedades de refuerzo dinámico y mecánico del relleno de sílice en el segundo material compuesto de elastómero. Posteriormente, la composición a baja temperatura de la mezcla madre de material compuesto de elastómero con una mezcla madre de sílice de este tipo permite la optimización de las propiedades de refuerzo dinámico y mecánico de la sílice y otros rellenos en el compuesto fabricado con estas dos mezclas madre. Estos pasos de mezcla son más beneficiosos en compuestos que comprenden al menos 10 phr de relleno de sílice y al menos 30 phr de negro de carbono. Como alternativa, el segundo material compuesto de elastómero que contiene relleno de sílice puede producirse en un proceso de mezcla madre líquida, tales como los procesos divulgados en los documentos US10.000.612, US9.260.594 y US9.988.502, que se incorporan en el presente documento por referencia.

En una implementación, la miga de la mezcla maestra húmeda o coágulo se pasa de un reactor de coágulo del tipo descrito en el documento US6.929.783 a una extrusora de desecación a través de una simple caída de gravedad u otro aparato adecuado conocido por los expertos en la técnica. La extrusora de desecación puede traer el material compuesto de elastómero de, por ejemplo, aproximadamente 70-85 % de contenido de agua, a un contenido de agua deseado, por ejemplo, aproximadamente 1 % a 25 % de contenido de agua, por ejemplo, de aproximadamente 8 a aproximadamente 25 % de contenido de agua o de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 % de contenido de agua. El contenido de agua óptimo puede variar con el elastómero empleado, el tipo de relleno y el procedimiento de procesamiento aguas abajo deseado. Extrusoras de desecación adecuadas son bien conocidas y están disponibles comercialmente en, por ejemplo, el French Oil Mill Machinery Co. (Piqua, Ohio, Estados Unidos).

Como un sumario ejemplar, la mezcla madre de material compuesto de

elastómero puede comprender:

i) combinar un primer fluido que comprende látex de elastómero con un segundo fluido que comprende relleno particulado;

ii) hacer que el látex de elastómero se coagule, formando así una miga de mezcla madre; y

iii) secar la mezcla madre de material compuesto de elastómero (por ejemplo, para obtener la miga de mezcla madre).

El secado, como una opción, puede comprender reducir el contenido de agua de la miga de mezcla madre formando así un coágulo deshidratado; sometiendo el coágulo desecado a energía mecánica, haciendo que el coágulo desecado se caliente como resultado de la fricción, permitiendo a la vez que el coágulo desecado, por ejemplo, alcance una temperatura de aproximadamente 130 ºC a aproximadamente 190 ºC, en donde el contenido de agua se reduce a aproximadamente 0,5 % hasta aproximadamente 3 % y en donde sustancialmente toda la disminución en el contenido de agua se logra por evaporación, produciendo así una mezcla madre masticada; y sometiendo la mezcla madre masticada a al menos 0,3 MJ/kg adicionales de energía mecánica mientras se reduce aún más el contenido de agua como se describe en el documento US 8.586.651.

La mezcla madre de material compuesto de elastómero puede incluir además, antes de mezclar en seco, masticar el material compuesto de mezcla madre de elastómero, tal como durante 30-60 segundos. Como ejemplo, la masticación puede comprender mezclar el material compuesto de mezcla madre de elastómero en una mezcladora interna, tal como un factor de llenado del 70-85 % durante 30 hasta aproximadamente 60 segundos.

Tal como se indica, el al menos un aditivo puede ser un paquete curativo o al menos un agente de curado. Para vulcanizar el compuesto de elastómero, el paquete curativo agregado puede incluir un agente de reticulación, los activadores y aceleradores necesarios, antioxidantes y aditivos opcionales adicionales, tales como diversos auxiliares tecnológicos, extensores de aceite, cera y antidegradantes adicionales. Cuando se usa azufre como agente de reticulación, los aceleradores típicos incluyen óxido de zinc y/o ácido esteárico, y los activadores típicos incluyen sulfenamidas tales como N-*terc*-butil-2-benzotiazol sulfenamida (TBBS) y N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfonamida (CBS). Los antioxidantes incluyen N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-*p*-fenilendiamina (6PPD) y los que se enumeran en el documento WO2012/037244. Otros curativos utilizados en el procesamiento del caucho son los peróxidos,

reticuladores de uretano, óxidos metálicos, compuestos de acetoxisilano, y así sucesivamente. Los componentes adecuados adicionales para sistemas de reticulación basados en azufre y otros son bien conocidos por los expertos en la materia.

Como ejemplo, en una etapa de composición (que puede ser la etapa de mezcla seca), los aditivos, con la excepción del azufre u otro agente de reticulación y acelerador, se combinan con el material compuesto de elastómero puro en un aparato de mezcla (los no curativos a menudo se denominan colectivamente "pequeños"). El aparato de mezcla más común es la mezcladora interna, por ejemplo, la mezcladora Banbury o Brabender, con tecnología intercalada o tangencial, pero otras mezcladoras, tales como extrusoras, también pueden ser empleadas. Después de eso, en un segundo paso de mezcla, se agrega el agente de reticulación, por ejemplo, azufre y acelerador (si es necesario) (colectivamente denominados curativos). La segunda etapa de mezcla se realiza con frecuencia en el mismo tipo de aparato que la primera etapa de mezcla, pero se puede realizar en un tipo diferente de mezcladora o extrusora o en una laminadora. Un experto en la materia reconocerá que, una vez que se han agregado los curativos, la vulcanización comenzará una vez que se alcancen las condiciones de activación adecuadas para el agente de reticulación. Por tanto, cuando se usa azufre, es importante mantener la temperatura por debajo de la temperatura de curado durante el mezclado.

En una implementación, cuando el aditivo incluye un elastómero adicional, la mezcla madre húmeda de material compuesto de elastómero emplea látex NR, mientras que el segundo material de elastómero introducido durante la mezcla seca es el caucho de butadieno (BR), caucho de estireno-butadieno (SBR) o caucho de isopreno (IR). Con respecto a las proporciones, los aditivos BR, IR o SBR pueden estar presentes en el compuesto de elastómero en una cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 % en peso, por ejemplo, de aproximadamente 5 % a aproximadamente 10 %, de aproximadamente 10 % a aproximadamente 20 %, de aproximadamente 20 % a aproximadamente 30 %, de aproximadamente 30 % a aproximadamente 40 %, o de aproximadamente 40 % a aproximadamente 50 %, o de aproximadamente 20 % a 80 % del elastómero total en el compuesto de elastómero.

En cuanto a las propiedades del compuesto de elastómero, la relación de módulo de ciertos compuestos de elastómeros vulcanizados de la presente invención puede ser al menos aproximadamente 5 % mayor, por ejemplo, de aproximadamente 10 % a aproximadamente 12 %, de aproximadamente 12% a aproximadamente 15%, o de aproximadamente 15% a aproximadamente 17% mayor que el de un compuesto de

elastómero vulcanizado que tiene la misma composición pero producida mediante mezcla seca con la adición del mismo aditivo a una temperatura de al menos 130 grados C. Alternativamente, o además, la relación de módulo puede ser al menos 0,25 mayor o al menos 0,5 mayor, preferiblemente, al menos aproximadamente 0,75 mayor, más preferiblemente, al menos aproximadamente 1 mayor, por ejemplo, hasta aproximadamente 2,2 mayor, hasta aproximadamente 2 mayor, hasta aproximadamente 1,75 mayor, o hasta aproximadamente 1,5 mayor, que la relación de módulo para un compuesto de elastómero vulcanizado que tiene la misma composición pero producida por mezcla seca con la adición del mismo aditivo a una temperatura de al menos 130 ºC.

La relación M300/M100 (también denominada "relación de módulo" en el presente documento) proporciona una indicación del refuerzo de caucho. Para vulcanizados rellenos de negro de carbono, las tensiones en elongaciones dadas reflejan, entre otras cosas, el efecto de la morfología del relleno (tamaño y estructura de las partículas) y la actividad de la superficie, que determina la interacción relleno-polímero y agregado-agregado. La relación de la tensión al 300 % de elongación con respecto al 100 % de elongación, M300/M100 (también conocido como T_{300}/T_{100}) proporciona un enfoque útil para cuantificar el grado de interacción polímero-relleno porque los factores que rigen los esfuerzos en diferentes elongaciones son diferentes. Sin desear quedar ligados a teoría alguna, actualmente se entiende que, al menos en ciertas implementaciones preferidas, el compuesto de elastómero producido por el método húmedo/seco descrito en el presente documento es una composición de múltiples fases. El grado de entremezcla de las dos fases y el grado en que las capas límite entre las dos fases son más o menos distintas dependerá de numerosos factores que incluyen, por ejemplo, la afinidad mutua del primer elastómero y del segundo material elastómero, la afinidad relativa del o los relleno(s) por uno o más de los elastómeros, el nivel de carga particulada, la elección del o los relleno(s) particulado(s), la proporción en peso relativa del primer elastómero y el segundo material de elastómero, la efectividad de la mezcla del material compuesto de elastómero puro y el segundo material de elastómero, etc.

El compuesto de elastómero producido por la presente invención puede usarse en la fabricación de artículos de caucho, incluyendo, pero no limitado a la banda de rodadura de un vehículo, flanco, componente de malla de alambre, o carcasa de neumático, o soporte de motor, buje, transportador, cinta, dispositivo antivibraciones, o limpiaparabrisas, o un sello, junta, manguera, revestimiento o rueda del vehículo o elemento de rodadura.

La presente invención incluye los siguientes aspectos/realizaciones/características en cualquier orden y/o en cualquier combinación: La presente invención puede incluir cualquier combinación de estas diversas características o realizaciones anteriores y/o a continuación como se establece en oraciones y/o párrafos. Cualquier combinación de características descritas en el presente documento se considera parte de la presente invención y no se pretende ninguna limitación con respecto a las características combinables.

EJEMPLOS

Materiales y métodos

A menos que se indique lo contrario a continuación, todos los tiempos se dan en segundos y porcentajes en peso.

Métodos de mezcla madre húmeda

Preparación de la suspensión de negro de carbono

Se mezcló negro de carbono seco (N134) (Cabot Corporation, Boston, MA) con agua y se molió para formar una suspensión que tenía una concentración de aproximadamente el 16 %. La suspensión se alimentó a una zona de mezcla, de un reactor de coágulo como se muestra en las Figuras 2-4 y 7 del documento US 6.929.783 por un homogeneizador equipado con una Válvula de Homogeneización a una presión de funcionamiento de alrededor de 3000 psig, de modo que la suspensión se introdujo como un chorro en la zona de mezcla de un reactor de coágulo como una suspensión finamente molida de negro de carbono. La velocidad de flujo de la suspensión de negro de carbono se ajustó a aproximadamente 1200-2500 kg/h para modificar los niveles finales de carga de negro de carbono y lograr la velocidad de producción deseada. Los niveles reales de carga de negro de carbono se determinaron por pirólisis de nitrógeno o análisis termogravimétrico (TGA). Los grados y cargas específicos de CB se especifican en los ejemplos a continuación.

Suministro de látex de caucho natural

El látex de campo que tenía un contenido de caucho seco de aproximadamente 27-31 % se bombeó a una porción de mezcla de un reactor de coágulo configurado de manera similar a la mostrada en las Figuras 2-4 y 7 del documento US6.929.783. El caudal de látex se ajustó entre aproximadamente 1000-2500 kg/h para modificar los niveles finales de carga de negro de carbono.

Mezcla de negro de carbono y látex

La suspensión de negro de carbono y látex se mezclaron arrastrando el látex a la suspensión de negro de carbono en la zona de mezcla del reactor de coágulo. Durante

el proceso de arrastre, el negro de carbono se mezcló íntimamente con el látex y la mixtura se coaguló.

Desecación

La miga de mezcla madre se descargó del reactor de coágulo a una velocidad de entre 500 y 1000 kg/h (peso seco) y se desecó a aproximadamente 10-20 % de humedad con una extrusora de desecación (The French Oil Machinery Company, Piqua, OH) como se ilustra en la Figura 1 y se describe en el texto del documento US6.929.783. En la extrusora, la miga maestra se comprimió y el agua exprimida de la miga se expulsó a través de un barril ranurado de la extrusora.

Secado

El coágulo desecado se dejó caer en una mezcladora continua (mezcladora continua Farrel, rotores n.º 7 y n.º 15; 280-320 rpm (FCM), Farrel Corporation) donde se masticó y mezcló con 1-2 phr de antioxidante (6PPD) en un proceso descrito en el documento US8.586.651. El contenido de humedad de la mezcla madre masticada que sale del FCM fue de alrededor del 1-2 % y la temperatura estuvo entre 140 y 180 ºC. El producto se masticó más, se enfrió y secó en un molino abierto. El producto se enfrió más en una transportadora de enfriamiento y se cortó en pequeñas tiras, que se comprimieron juntas, para formar una bala de producto "suelta".

Mezcla y curado

Las balas de mezcla madre de material compuesto de elastómero se abrieron y la mezcla madre se compuso de acuerdo con la formulación en la Tabla 1 y los procedimientos destacados en la Tabla 2. Las cantidades de mezcla madre y total de caucho sin rellenar fueron tales que el compuesto final comprendía 50 phr de negro de carbono.

Tabla 1

Ingrediente	**Phr**
Mezcla madre	Variable
Caucho sin rellenar	Variable
ZnO	4
Ácido esteárico	2,5
6PPD* (antioxidante)	1,0
SantoCure CBS**	0,8
Azufre	1,2

*N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-*p*-fenilendiamina

**N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida

Tabla 2 ("Etapa 2") **Proceso de baja T**

	Tiempo (min)	**Operación**
Etapa 1		Mezcladora Farrel BR Banbury (1600 cc), factor de llenado del 70 %, 60 rpm, 60 °C; ajustar la velocidad para mantener la temperatura por debajo de 130 °C
	0	Agregar la mezcla madre de caucho y negro de carbono
	0,5	Agregar un segundo material de elastómero (si se usa)
	1	Barrer; Agregar óxido de zinc, ácido esteárico y pequeños 6PPD (premezclados)
	2	Barrer
	2,5	Volcar a <120 a menos de 130°C
		Laminar con 6 rollos finales, reposar al menos 3 horas

	Tiempo (min)	**Operación**
Etapa 2		Mezcladora Farrel BR Banbury (1600 cc), factor de llenado del 65 %, 60 rpm, 50 °C
	0	Agregar el compuesto de la etapa 1, azufre y acelerador
	0,5	Barrer
	1	Volcar a <120 °C
		Laminar por un minuto con banda adecuada. Retirar y realizar 6 rollos finales. Extender en lámina hasta el espesor requerido.

Tabla 2 ("Etapa 2") **Proceso de alta T**

	Tiempo (min)	**Operación**
Etapa 1		Mezcladora Farrel BR Banbury (1600 cc), factor de llenado del 70 %, 80 rpm, 80°C; ajustar la velocidad para mantener la temperatura a 130 °C o más, pero sin exceder los 150 °C
	0	Agregar la mezcla madre de caucho y negro de carbono
	0,5	Agregar un segundo material de elastómero (si se usa)
	1	Barrer; Agregar óxido de zinc, ácido esteárico y pequeños 6PPD (premezclados)
	2	Barrer
	3-4	Volcar a 140-150 °C
		Laminar con 6 rollos finales, reposar al menos 3 horas

	Tiempo (min)	**Operación**
Etapa 2		Mezcladora Farrel BR Banbury (1600 cc), factor de llenado del 65 %, 60 rpm, 50°C
	0	Agregar el compuesto de la etapa 1, azufre y acelerador
	0,5	Barrer
	1	Volcar a <120 °C
		Laminar por un minuto con banda adecuada. Retirar y realizar 6 rollos finales. Extender en lámina hasta el espesor requerido.

Mezcla en una etapa ("Etapa 1")

A menos que se especifique otra cosa, los compuestos designados como compuestos mediante un procedimiento de mezcla en una etapa se combinaron utilizando la formulación en la Tabla 1 y el procedimiento en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3

Tiempo	Operación
	Mezcladora Farrel BR Banbury (1600 cc), factor de llenado del 65 %, 60 rpm, 60 °C
0	Agregar elastómero compuesto
0,5	Agregar pequeños (premezclados), curativos y (si se usa) segundo material de elastómero
1	Barrer
2	Barrer
2,5 a 3	Volcar; ajustar rpm para mantener la temperatura <120 °C
	Laminar con 6 láminas finales. Reposar al menos 3 horas

La vulcanización se llevó a cabo en una prensa calentada a 150 ººC durante un tiempo determinado por un reómetro de caucho convencional (es decir, T90 + 10 % de T90, donde T90 es el momento de lograr una vulcanización del 90 %).

Propiedades de las composiciones rellenas

Las propiedades de tracción M300 y M100 de las muestras vulcanizadas se midieron de acuerdo con la norma D-412 de ASTM. La relación del módulo es la relación

de M300/M100, es decir, la relación de la tensión del material a 300 % y 100 % de deformación. Tan delta 60º se determinó utilizando un barrido dinámico de deformación entre 0,01 % y 60 % a 10 Hz y 60 °C. Tan $\delta_{máx}$ fue tomado como el valor máximo de tan δ dentro de este intervalo de deformaciones.

Ejemplo 1

Este ejemplo se realizó para estudiar los efectos de la composición (mezcla seca) de una mezcla madre de material compuesto de elastómero fabricado por un proceso líquido a baja temperatura, es decir, menos de 130 grados C (proceso de "baja T"), en comparación con la mezcla seca a temperaturas más altas, es decir, 130 grados C y superiores (proceso de "alta T"). La temperatura de la Etapa 2 cuando se usó siempre estuvo por debajo de 120 grados C para los ejemplos de T alta y T baja, como curativos se usaron en la Etapa 2.

Como se muestra en los datos a continuación, en la Tabla 4, la relación de módulo fue significativamente mayor cuando se usó el proceso de baja T de mezcla seca (muestras 1-a, 1-b, 1-c y 1-j), en comparación con cuando se utilizó el proceso T alta de mezcla seca (muestras 1-d, 1-e, 1-f, 1-g, 1-h y 1-i) para componer la mezcla madre de material compuesto de elastómero. Además, tan delta (60º C) del compuesto de elastómero resultante fue menor (menor es mejor) para los compuestos de elastómero que usan la mezcla seca de proceso de T baja en comparación con los compuestos de elastómero que usan la mezcla seca de proceso de T alta. La dispersión de negro de carbono fue aceptable en todas las muestras (es decir, menos del 10 % del área no dispersa de partículas de negro de carbono de al menos 10 micrómetros en una dimensión más grande).

Tabla 4

Ejemplo MB de NR/CB N134	**Proceso**	**Etapa 1 Temp. ºC**	**Etapa 2 Temp. ºC**	**Etapa 1 Segundos de tiempo**	**Etapa 1 Energía kWhr**	**M300 [MPa]**	**M300/ M100 [-]**	**Tan Máx (δ) 60 °C**
1-a	Baja T de etapa 2	122	94	150	0,30	16,02	6,68	0,165
1-b	Baja T de etapa 2	120	98	150	0,26	17,08	6,71	0,171

Ejemplo MB de NR/CB N134	**Proceso**	**Etapa 1 Temp. ºC**	**Etapa 2 Temp. ºC**	**Etapa 1 Segundos de tiempo**	**Etapa 1 Energía kWhr**	**M300 [MPa]**	**M300/ M100 [-]**	**Tan Máx (δ) 60 °C**
1-c	Baja T de etapa 2	121	99	150	0,25	17,56	6,70	0,166
1-d	Alta T de etapa 2	131	94	120	0,26	18,83	6,24	0,181
1-e	Alta T de etapa 2	136	94	150	0,30	17,96	6,19	0,183
1-f	Alta T de etapa 2	139	96	180	0,35	19,04	6,24	0,191
1-g	Alta T de etapa 2	139	96	300	0,49	18,49	6,25	0,192
1-h	Alta T de etapa 2	142	94	480	0,70	17,59	6,35	0,194
1-i	Alta T de etapa 2	138	99	120	0,22	16,95	6,40	0,190
1-j	Etapa 1 de baja T	122	N/D	150	0,23	17,72	6,49	0,173

Ejemplo 2

Este ejemplo se realizó para ilustrar los beneficios del proceso de baja T para componer la mezcla madre de material compuesto de elastómero con el mismo, o con

diferente, aditivo de elastómero.

La mezcla madre de material compuesto de elastómero ("MB") se realizó de acuerdo con los EJEMPLOS *Materiales y métodos,* como se ha descrito anteriormente, excepto que el negro de carbono PROPEL® E7 obtenido de Cabot Corporation, Boston, MA, fue utilizado en la MB. En muestras de MB mezcladas con caucho de butadieno como aditivo elastómero, se utilizó caucho de butadieno BUNA® CB22, obtenido de Lanxess, Colonia, Alemania. En muestras de MB mezcladas con caucho natural como aditivo de elastómero, se utilizó caucho natural SMR20, obtenido de Lee Rubber, Kuala Lumpur, Malasia.

Mezcla y curado

Todas las muestras de MB fueron compuestas por el proceso de baja T, de acuerdo con la formulación en la Tabla 1 y el procedimiento descrito en la Tabla 2 ("Etapa 2") Proceso de baja T. Las cantidades de MB y el segundo aditivo de elastómero sin rellenar (ya sea caucho natural "NR" o caucho de butadieno "BR") se seleccionaron de tal manera que el compuesto final comprendiera una cantidad diluida de negro de carbono (41, 44 o 50 phr de CB) en relación con la MB inicial (55 phr de negro de carbono) como se establece en la Tabla 5.

Las propiedades del compuesto se midieron por los métodos descritos en los ejemplos anteriores. Se utilizó el equipo Montech VMV3000 (MonTech USA LLC, Columbia City, IN), ajustado al perfil de Mooney ML(1+4)@100C (rotor grande, 1 minuto de precalentamiento, ensayo de 4 minutos) para medir los valores de Mooney.

Resultados

Tal como se muestra en la tabla 5, las propiedades de histéresis y de refuerzo mecánico fueron favorables para los compuestos que comprenden MB fabricados con 50 phr de negro de carbono PROPEL® E7 y aditivos de elastómero de NR. La dispersión de negro de carbono fue aceptable en todas las muestras (es decir, menos del 10 % del área no dispersa de partículas de negro de carbono de al menos 10 micrómetros en una dimensión más grande). Tan delta disminuyó a 44 y 41 phr de CB, mientras que las propiedades de refuerzo mecánico, M300 y M300/M100, mejoraron inesperadamente en las muestras de negro de carbono de 44 y 41 phr, en relación con las muestras de negro de carbono de 50 phr. Además, el proceso de la etapa uno de baja T utilizado para dispersar el aditivo de elastómero en el MB se llevó a cabo durante un corto período de tiempo de mezcla con bajo consumo de energía en relación con varios de los procesos de alta T llevados a cabo en el Ejemplo 1. En una de las muestras de proceso de alta T del Ejemplo 1, la muestra 1-f, la etapa uno se llevó a cabo durante 180

segundos con una entrada de energía de 0,35 kWhr, pero las propiedades del compuesto de histéresis y el refuerzo mecánico M300/M100 producido fueron inferiores a las muestras de proceso de baja T comparables descritas en la Tabla 5 hechas con un tiempo de mezcla de la Etapa uno de 180 segundos y menos energía (0,27 a 0,30 kWhr). Se observó incluso en las muestras de la invención del Ejemplo 2 que tienen contenidos de negro de carbono más bajos (44 y 41 phr).

Los valores de viscosidad de Mooney (ML 1+4 @ 100 °C) medidos para las muestras en la Tabla 5 indican que el proceso de baja T y los materiales de elastómero mezclados hechos por el proceso son satisfactorios para el uso de estos compuestos en otras operaciones de procesamiento para fabricar artículos de caucho acabados.

Tabla 5

phr de CB inicial de muestra de MB	**phr de CB[b] final de aditivo de elastómero[a]**	**Etapa 1 Temp. ºC**	**Etapa 2 Temp. ºC**	**Etapa 1 Segundos de tiempo**	**Etapa 1 Energía kWhr**	**M300 [MPa]**	**Relación M300/M100 [-]**	**Tan Máx (δ) 60 °C**	**Mooney (1 + 4) Etapa 1**
MB-1 55 phr	NR 50 phr	118	96	180	0,29	20,20	6,39	0,144	72,6
MB-1 55 phr	NR 50 phr	118	97	180	0,30	20,32	6,39	0,148	72,0
MB-1 55 phr	NR 44 phr	116	94	180	0,27	16,55	7,01	0,133	64,1
MB-1 55 phr	NR 44 phr	116	94	180	0,28	17,76	6,99	0,128	63,2
MB-1 55 phr	NR 41 phr	116	91	180	0,27	15,47	7,06	0,118	60,4
MB-1 55 phr	NR 41 phr	115	93	180	0,27	14,96	6,99	0,122	61,3
MB-1 55 phr	BR 50 phr	115	102	180	0,30	19,34	6,49	0,154	76,6
MB-1 55 phr	BR 50 phr	122	102	180	0,30	19,18	6,29	0,152	77,0

phr de CB inicial de muestra de MB	phr de CB[b] final de aditivo de elastómero[a]	Etapa 1 Temp. ºC	Etapa 2 Temp. ºC	Etapa 1 Segundos de tiempo	Etapa 1 Energía kWhr	M300 [MPa]	Relación M300/M100 [-]	Tan Máx (δ) 60 °C	Mooney (1 + 4) Etapa 1
MB-1 55 phr	BR 44 phr	121	102	180	0,29	16,27	6,28	0,132	73,9
MB-1 55 phr	BR 44 phr	120	102	180	0,28	15,70	6,21	0,137	73,9
MB-1 55 phr	BR 41 phr	119	102	180	0,28	14,92	6,27	0,125	73,5
MB-1 55 phr	BR 41 phr	119	102	180	0,28	14,68	6,02	0,13	73,0

a. NR = caucho natural; BR = caucho de butadieno

b. CB = negro de carbono PROPEL® E7

Ejemplo 3

Este ejemplo se realizó para estudiar los efectos del proceso de baja T frente a la composición del proceso de alta T para varios negros de carbono en la MB, para varios aditivos de elastómero y para un segundo aditivo de mezcla madre de material compuesto de elastómero ("MB2"), y para comparar el uso de MB en la composición de mezcla de la mezcla seca con la composición de mezcla seca realizada sin usar MB.

Mezcla y curado

Los compuestos mixtos secos que no contenían MB se prepararon de acuerdo con la formulación de la Tabla 6 y el proceso descrito en el proceso de mezcla seca de la Tabla 7.

Los aditivos de mezcla madre MB2 se fabricaron de acuerdo con las formulaciones de la Tabla 8 y el proceso descrito en el Segundo proceso de mezcla madre de la Tabla 9. Las mezclas madre MB y MB2 se combinaron de acuerdo con la formulación en la Tabla 10 y los Procesos de baja T y alta T de la Tabla 11 usando los aditivos de elastómero de BR y NR descritos en el Ejemplo 2.

Todas las demás muestras de MB fueron combinadas por el proceso de baja T o el proceso de alta T, de acuerdo con la formulación en la Tabla 1 y los procesos

descritos en la Tabla 11, utilizando los aditivos de elastómero de BR y NR descritos en el Ejemplo 2. El proceso de composición seleccionado para cada muestra se muestra en la Tabla 12. Las cantidades de MB, el segundo aditivo de elastómero sin rellenar y el aditivo de MB2 se seleccionaron de modo que el compuesto final comprendiera una cantidad diluida de negro de carbono (44 o 50 phr de CB) con respecto a la MB de partida (que contiene 50 o 55 phr de negro de carbono) como se establece en la Tabla 10. Los negros de carbono utilizados en la MB fueron negros de carbono N134 ("A"), PROPEL® E7 ("B") o CRX1346™ ("C"), obtenidos de Cabot Corporation, Boston, MA. Las propiedades del compuesto se midieron por los métodos descritos en los ejemplos anteriores.

Tabla 6 Mezcla seca

Ingrediente	**phr**	**phr**
NR/BR	-	80/20
NR	100	-
Negro de carbono	Variable	Variable
ZnO	4	4
Ácido esteárico	2,0	2,0
6PPD* (antioxidante)	1,5	1,5
SantoCure BBTS**	0,8	0,8
Azufre	1,2	1,2

*N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-*p*-fenilendiamina

**N-*terc*-butil-2-benzotiazol sulfonamida

Tabla 7 Proceso de mezcla seca

	Tiempo (min)	**Operación**
Etapa 1		Mezcladora Farrel BR Banbury (1600 cc), factor de llenado del 70 %, 80 rpm, 50 °C; ajustar la velocidad para mantener la temperatura por debajo de 150 °C
	0	Agregar cauchos
	0,5	Agregar 2/3 de relleno
	1	Barrer / Agregar relleno restante
	2	Agregar óxido de zinc, ácido esteárico y pequeños 6PPD (premezcla), Barrer; Volcar en <150 °C

		Laminar con 6 rollos finales, reposar al menos 3 horas

	Tiempo (min)	**Operación**
Etapa 2		Mezcladora Farrel BR Banbury (1600 cc), factor de llenado del 65 %, 60 rpm, 50 °C
	0	Agregar el compuesto de la etapa 1, azufre y acelerador
	0,5	Barrer
	1	Volcar a <120 °C
		Laminar por un minuto con banda adecuada. Retirar y realizar 6 rollos finales. Extender en lámina hasta el espesor requerido.

Tabla 8-Formulaciones de MB2

	MB2 (1)	**MB2 (2)**
Ingrediente	**Phr**	**phr**
NR / BR	90/10	90/10
Negro de carbono	50 CB (B)	50 CB (A)
ZnO	5	4
Ácido esteárico	2,0	2,0
6PPD* (antioxidante)	1,5	1,5

*N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-*p*-fenilendiamina

Tabla 9 Segundo proceso de mezcla madre

	Tiempo (min)	**Operación**
Etapa 1		Mezcladora Farrel BR Banbury (1600 cc), factor de llenado del 70 %, 80 rpm, 80 °C; ajustar la velocidad hasta alcanzar una temperatura de 150 °C
	0	Agregar NR y BR
	1	Agregar 2/3 de relleno
	2	Barrer / Agregar relleno restante
	3	Agregar óxido de zinc, ácido esteárico y pequeños 6PPD (premezclados)
	3,5	Barrer
	4	Volcar, ajustar templado para lograr, pero no exceda 150 °C
		Laminar con 6 rollos finales, reposar al menos 3 horas

Tabla 10 Compuesto de mezcla MB y MB2

Ingrediente	**Phr**
MB	121,8
MB2	28,5
ZnO	3,2
Ácido esteárico	1,6
6PPD* (antioxidante)	0,4
SantoCure CBS**	0,8
Azufre	1,2

*N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-*p*-fenilendiamina

**N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida

Tabla 11 Compuesto MB y MB2 Proceso de baja T

	Tiempo (min)	**Operación**
Etapa 1		Mezcladora Farrel BR Banbury (1600 cc), factor de llenado del 70 %, 60 rpm, 60 °C; ajustar la velocidad para mantener la temperatura por debajo de 130 °C
	0	Agregar la mezcla madre de caucho y negro de carbono
	0,5	Agregar un segundo material de elastómero (si se usa)
	1	Barrer; Agregar óxido de zinc, ácido esteárico y pequeños 6PPD (premezclados)
	2	Barrer
	2,5	Volcar desde 120 ° hasta 130°C
		Laminar con 6 rollos finales, reposar al menos 3 horas
Etapa 2		Mezcladora Farrel BR Banbury (1600 cc), factor de llenado del 65 %, 60 rpm, 50 °C
	0	Agregar el compuesto de la etapa 1, azufre y acelerador
	0,5	Barrer
	1	Volcar a <120 □C
		Laminar por un minuto con banda adecuada. Retirar y realizar 6 rollos finales. Extender en lámina hasta el espesor requerido.

Tabla 11 Compuesto MB y MB2 Proceso de alta T

	Tiempo (min)	**Operación**
Etapa 1		Mezcladora Farrel BR Banbury (1600 cc), factor de llenado del 70 %, 80 rpm, 80°C; ajustar la velocidad para mantener la temperatura a 130 °C o más, pero sin exceder los 150 °C
	0	Agregar la mezcla madre de caucho y negro de carbono
	0,5	Agregar un segundo elastómero o MB2
	1	Barrer; Agregar óxido de zinc, ácido esteárico y pequeños 6PPD (premezclados)
	2	Barrer
	3 -4	Volcar; ajustar las rpm para lograr desde 140° hasta 150°C
		Laminar con 6 rollos finales, reposar al menos 3 horas
Etapa 2		Mezcladora Farrel BR Banbury (1600 cc), factor de llenado del 65 %, 60 rpm, 50°C
	0	Agregar el compuesto de la etapa 1, azufre y acelerador
	0,5	Barrer
	1	Volcar a <120 °C
		Laminar por un minuto con banda adecuada. Retirar y realizar 6 rollos finales. Extender en lámina hasta el espesor requerido.

La vulcanización se llevó a cabo en una prensa calentada a 150 ººC durante un tiempo determinado por un reómetro de caucho convencional (es decir, T90 + 10 % de T90, donde T90 es el momento de lograr una vulcanización del 90 %).

Tabla 12

phr de CB A de muestra MB/Seca, B, C[a]	**Aditivo de elastómero[b, c] phr de CB final**	**Proceso de mezcla**	**Etapa 1 Temp. ºC**	**Etapa 2 Temp. ºC**	**Etapa 1 Segundos de tiempo**	**Etapa 1 Energía kWhr**	**Mooney (1+4)**	**M300 [MPa]**	**Relación M300/M100 [-]**	**Tan Máx (δ) 60 °C**
1-a MB (A) 50 phr	Ninguna 50 phr	Etapa 2 Baja T	119	103	150	0,30	77,7	17,15	6,75	0,173
1-d MB (A) 50 phr	Ninguna 50 phr	Etapa 2 Alta T	151	100	270	0,44	70,5	17,33	6,55	0,19
1-g Seca (A) 50 phr	*Ninguna 50 phr NR*	*Etapa 2 Seca*	155	102	300	0,43	69,6	15,34	5,46	0,204
1-i MB (A) 55 phr	BR 20phr 44 phr	Etapa 2 Baja T	120	104	180	0,27	84,1	15,43	6,02	0,176
1-l MB (A) 55 phr	MB2-(2)[c] 50 phr	Etapa 2 Baja T	120	108	180	0,27	82,8	17,13	5,8	0,188
1-m Seca (A) 50 phr	*Ninguna 50 phr en 80/20 NR/BR*	*Etapa 2 Seca*	154	110	300	0,44	82,5	14,12	5,25	0,196

phr de CB A de muestra MB/Seca, B, C[a]	**Aditivo de elastómero[b, c] phr de CB final**	**Proceso de mezcla**	**Etapa 1 Temp. ºC**	**Etapa 2 Temp. ºC**	**Etapa 1 Segundos de tiempo**	**Etapa 1 Energía kWhr**	**Mooney (1+4)**	**M300 [MPa]**	**Relación M300/M100 [-]**	**Tan Máx (δ) 60 °C**
1-b MB (B) 50 phr	Ninguna 50 phr	Etapa 2 Baja T	120	103	150	0,25	80,2	21,65	5,72	0,184
1-e MB (B) 50 phr	Ninguna 50 phr	Etapa 2 Alta T	157	101	270	0,44	74,9	21,15	5,67	0,179
1-h MB (B) 55 phr	BR 20phr 44 phr	Etapa 2 Baja T	122	107	180	0,27	76,9	15,96	6,2	0,147
1-k MB (B) 55 phr	MB2-(1)[c] 50 phr	Etapa 2 Baja T	124	109	180	0,28	84,1	18,87	5,82	0,142
1-c MB (C) 50 phr	Ninguna 50 phr	Etapa 2 Baja T	117	102	150	0,25	78,2	18,01	6,92	0,186
1-f MB (C) 50 phr	Ninguna 50 phr	Etapa 2 Alta T	153	101	270	0,44	70,5	17,33	6,55	0,19

a. Muestra de negro de carbono A = N134, B = negro de carbono Propel® E7 y C = negro de carbono CRX1346™.

b. NR = caucho natural; BR = caucho de butadieno (80:20, NR:BR)

c. Véanse las Tablas 8 y 9 para el aditivo de mezcla madre MB2: El elastómero de NR/BR 90/10 se mezcla con 50 phr de negro de carbono (A) o (B).

Resultados

Los datos en la Tabla 12 demuestran que, en relación con el proceso de alta T con MB o un proceso convencional de mezcla seca sin MB, el proceso de baja T produjo mejores propiedades de refuerzo M300 y M300/M100, y, con una excepción para el negro de carbono B, tan delta mejorado en compuestos hechos con MB pura, o MB mezclada con un aditivo de elastómero, o MB mezclada con un aditivo de mezcla madre MB2, en formulaciones que contienen varios rellenos de refuerzo de negro de carbono y aditivos de elastómero. Tales beneficios del proceso de baja T se observaron a pesar de la temperatura más baja, menor tiempo y menor cantidad de energía introducida en los materiales elastoméricos durante la Etapa uno de la mezcla. La dispersión de negro de carbono fue aceptable en todos los ejemplos (es decir, menos del 10 % de área no dispersada de partículas de negro de carbono de al menos 10 micrómetros en una dimensión más grande). Los datos de viscosidad de Mooney (es decir, valores en el intervalo de 65 a 95 para relleno de 50 phr, con un objetivo de alrededor de 70-80 y una preferencia por el extremo superior del intervalo) confirman el proceso de baja T y los materiales de elastómero mezclados hechos por el proceso, son satisfactorios para el uso de los compuestos en operaciones de procesamiento adicionales para la fabricación de artículos de caucho acabados. En general, estos datos demuestran que el proceso de baja T para los compuestos de mezcla seca de MB es un proceso más eficiente energéticamente capaz de producir compuestos elastoméricos mejorados y/o equivalentes en relación con los fabricados por procesos de mezcla convencionales, menos eficaces.

Ejemplo 4

Este ejemplo se realizó para estudiar los efectos del proceso de baja T frente a la composición del proceso de alta T para mezclar aditivos de relleno de sílice y elastómeros en una MB, específicamente los efectos del proceso de baja T frente a la composición del proceso de alta T para mezclas de dos mezclas madre, una es la MB fabricada de acuerdo con los EJEMPLOS *Materiales y métodos,* como se describió anteriormente y la otra una mezcla madre MB2 que comprende sílice.

Mezcla y curado

Las muestras de MB fueron compuestas por el proceso de baja T o el proceso de alta T, de acuerdo con la formulación de la Tabla 1 y los procesos identificados en

las Tablas 19-1 y 19-2, a continuación. Las muestras que contenían aditivos de elastómero y sílice preunida se prepararon de acuerdo con las formulaciones de la Tabla 13 y se combinaron con MB por el proceso de baja T o el proceso de alta T en la Tabla 14. Los aditivos de MB2 que contienen sílice se prepararon de acuerdo con la formulación en la Tabla 15 y el proceso descrito en la Tabla 16. Las mezclas madre MB y MB2 se combinaron de acuerdo con la formulación en la Tabla 17 y con el Proceso de baja T o el Proceso de alta T de la Tabla 18.

El aditivo de elastómero fue el NR descrito en el Ejemplo 2. El aditivo de relleno de sílice fue sílice Zeosil® 1165MP, obtenida de Solvay SA, o sílice preunida (hidrófoba) Agilon® 400GD, obtenida de PPG Industries, Inc. Estos aditivos se usaron en el compuesto final en las cantidades indicadas en las Tablas 19-1 y 19-2. Las cantidades de MB, MB2, sílice, NR y otros aditivos se seleccionaron de modo que el compuesto final comprendiera 50 phr de relleno. El negro de carbono utilizado en la MB era negro de carbono N134 o negro de carbono Propel® E7, obtenidos de Cabot Corporation, Boston, MA.

Las propiedades del compuesto se midieron por los métodos descritos en los ejemplos anteriores. Los valores de rotura se midieron por el método ASTM D-624-B.

Tabla 13-Formulaciones de sílice

	1	**2**	**3**
Ingrediente	**phr**	**phr**	**phr**
MB de negro de carbono/NR	135,9	120,8	105,7
NR	10	20	30
Sílice (Agilon®400GD)	5	10	15
Óxido de zinc	4	4	4
Ácido esteárico	2	2	2
6PPD* (antioxidante)	0,5	0,5	0,5
SantoCure BBTS**			
Azufre			

*N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-*p*-fenilendiamina

**N- *terc*-butil-2-benzotiazol sulfonamida

Tabla 14 Compuesto de sílice Proceso de baja T

	Tiempo (min)	**Operación**

Etapa 1		Mezcladora Farrel BR Banbury (1600 cc), factor de llenado del 70 %, 60 rpm, 60 °C; ajustar la velocidad para mantener la temperatura por debajo de 130 °C
	0	Agregar la mezcla madre de caucho y negro de carbono
	0,5	Agregar un segundo material de elastómero (si se usa)
	1	Agregar sílice preunida
	2	Barrer; Agregar óxido de zinc, ácido esteárico y pequeños 6PPD (premezclados)
	2,5	Volcar a 120 hasta menos de 130°C
		Laminar con 6 rollos finales, reposar al menos 3 horas

	Tiempo (min)	Operación
Etapa 2		Mezcladora Farrel BR Banbury (1600 cc), factor de llenado del 65 %, 60 rpm, 50 °C
	0	Agregar el compuesto de la etapa 1, azufre y acelerador
	0,5	Barrer
	1	Volcar a <120 °C
		Laminar por un minuto con banda adecuada. Retirar y realizar 6 rollos finales. Extender en lámina hasta el espesor requerido.

Tabla 14 Compuesto de sílice Proceso de alta T

	Tiempo (min)	Operación
Etapa 1		Mezcladora Farrel BR Banbury (1600 cc), factor de llenado del 70 %, 80 rpm, 80°C; ajustar la velocidad para mantener la temperatura a 130 °C o más, pero sin exceder los 150 °C
	0	Agregar la mezcla madre de caucho y negro de carbono
	0,5	Agregar un segundo elastómero
	1	Agregar sílice preunida
	2	Barrer; Agregar óxido de zinc, ácido esteárico y pequeños 6PPD (premezclados)
	2,5	Barrer
	3 -4	Volcar; ajustar rpm hasta alcanzar 140 pero no exceder 150°C
		Laminar con 6 rollos finales, reposar al menos 3 horas

	Tiempo (min)	**Operación**
Etapa 2		Mezcladora Farrel BR Banbury (1600 cc), factor de llenado del 65 %, 60 rpm, 50°C
	0	Agregar el compuesto de la etapa 1, azufre y acelerador
	0,5	Barrer
	1	Volcar a <120 °C
		Laminar por un minuto con banda adecuada. Retirar y realizar 6 rollos finales. Extender en lámina hasta el espesor requerido.

Tabla 15-Formulación de sílice de MB2

	MB2 (1)
Ingrediente	**phr**
NR	100
Sílice (Zeosil®1165MP)	50
Agente de acoplamiento (Si69)	5
6PPD* (antioxidante)	1,5

*N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-*p*-fenilendiamina

Tabla 16 Proceso de mezcla madre MB2-sílice

	Tiempo (min)	**Operación**
Etapa 1		Mezcladora Farrel BR Banbury (1600 cc), factor de llenado del 70 %, 80 rpm, 100 °C; ajustar la velocidad hasta alcanzar una temperatura de 150 °C
	0	Agregar ½ NR y agregar sílice (premezclada con agente de acoplamiento Si69 y ½ NR)
	3	Agregar antioxidante
	3,5	Raspar; Barrer
	4	Volcar, ajustar templado hasta alcanzar 150 °C
		Laminar con 6 rollos finales, reposar al menos 3 horas

Tabla 17 Compuestos de MB2-Sílice

	No MB2	**MB2**
Ingrediente	**phr**	**phr**
MB	105,7	105,7
NR	30	-
MB2	-	47
Sílice (Zeosil®1165MP)	15	-
Agente de acoplamiento (Si69)	1,5	-
ZnO	4	4
Ácido esteárico	2	2
6PPD* (antioxidante)	0,5	-
SantoCure CBS**	0,8	0,8
Azufre	1,2	1,2

*N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-*p*-fenilendiamina

**N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfonamida

Tabla 18 Proceso de baja T de MB2-Sílice

	Tiempo (min)	**Operación**
Etapa 1		Mezcladora Farrel BR Banbury (1600 cc), factor de llenado del 70 %, 60 rpm, 60 °C; ajustar la velocidad para mantener la temperatura por debajo de 130 °C
	0	Agregar la mezcla madre de caucho y negro de carbono
	0,5	Agregar BR o MB2-Sílice (cuando se usa)
	1	Agregar sílice, Agente de acoplamiento (cuando se usa)
	2	Barrer; Agregar óxido de zinc, ácido esteárico y pequeños 6PPD (premezclados)
	2,5	Barrer
	3	Volcar a 120 hasta menos de 130°C
		Laminar con 6 rollos finales, reposar al menos 3 horas

	Tiempo (min)	Operación
Etapa 2		Mezcladora Farrel BR Banbury (1600 cc), factor de llenado del 65 %, 60 rpm, 50 °C
	0	Agregar el compuesto de la etapa 1, azufre y acelerador
	0,5	Barrer
	1	Volcar a <120 °C
		Laminar por un minuto con banda adecuada. Retirar y realizar 6 rollos finales. Extender en lámina hasta el espesor requerido.

Tabla 18 Proceso de alta T de MB2-Sílice

	Tiempo (min)	Operación
Etapa 1		Mezcladora Farrel BR Banbury (1600 cc), factor de llenado del 70 %, 80 rpm, 80°C; ajustar la velocidad para mantener la temperatura a 130 °C o más, pero sin exceder los 150 °C
	0	Agregar la mezcla madre de caucho y negro de carbono
	0,5	Agregar BR, MB2 (cuando se usa)
	1	Agregar sílice, Agente de acoplamiento (cuando se usa)
	2	Barrer; Agregar óxido de zinc, ácido esteárico y pequeños 6PPD (premezclados)
	2,5	Barrer
	3 -4	Volcar; ajustar las rpm para lograr desde 140° hasta 150°C
		Laminar con 6 rollos finales, reposar al menos 3 horas

	Tiempo (min)	**Operación**
Etapa 2		Mezcladora Farrel BR Banbury (1600 cc), factor de llenado del 65 %, 60 rpm, 50°C
	0	Agregar compuesto de la etapa uno, azufre y acelerador
	0,5	Barrer
	1	Volcar a <120 °C
		Laminar por un minuto con banda adecuada. Retirar y realizar 6 rollos finales. Extender en lámina hasta el espesor requerido.

Tabla 19-1

phr de CB[a] inicial de MB de muestra	**Cb/sílice de phr final de aditivo de elastómero[a]**	**Proceso de mezcla**	**Etapa 1 Temp. ºC**	**Etapa 2 Temp. ºC**	**Etapa 1 Segundos de tiempo**	**Etapa 1 Energía kWhr**	**Mooney (1+4)**	**M300 [MPa]**	**Relación M300/M100 [-]**	**Tan Máx (δ) 60 °C**
6-a MB (A) 50 phr	NR 10phr CB/sílice 45/5 phr	Etapa 2 Baja T	126	77	180	0,29	71,8	15,43	6,15	0,184
6-d MB (A) 50 phr	NR 10phr CB/sílice 45/5 phr	Etapa 2 Alta T	148	77	300	0,44	68,2	15,28	6,07	0,192

phr de CB[a] inicial de MB de muestra	**Cb/sílice de phr final de aditivo de elastómero[a]**	**Proceso de mezcla**	**Etapa 1 Temp. ºC**	**Etapa 2 Temp. ºC**	**Etapa 1 Segundos de tiempo**	**Etapa 1 Energía kWhr**	**Mooney (1+4)**	**M300 [MPa]**	**Relación M300/M100 [-]**	**Tan Máx (δ) 60 °C**
6-b MB (A) 50 phr	NR 20 phr CB/sílice 40/10 phr	Etapa 2 Baja T	128	77	180	0,27	69,1	13,67	6,16	0,181
6-d MB (A) 50 phr	NR 10phr CB/sílice 40/10 phr	Etapa 2 Alta T	148	77	300	0,44	68,2	15,28	6,07	0,192
6-c MB (A) 50 phr	NR 10phr CB/sílice 35/15 phr	Etapa 2 Baja T	129	78	180	0,27	68,4	13,31	6,12	0,164
6-f MB (A) 50 phr	NR 10phr CB/sílice 35/15 phr	Etapa 2 Alta T	145	78	300	0,41	65,5	12,78	6,12	0,151

a. negro de carbono N134; aditivo de elastómero NR; aditivo de relleno de sílice preunido Agilon®400GD.

Tabla 19 - 2

phr de CB[a] inicial de MB de muestra	**Aditivo de elastómero[a] Phr final CB/sílice**	**Proceso de mezclado**	**Etapa 1 Temp. ºC**	**Etapa 2 Temp. ºC**	**Etapa 1 Segundos de tiempo**	**Etapa 1 Energía[c] kWhr**	**Mooney (1+4)**	**M300 [MPa]**	**Relación M300/ M100 [-]**	**Rasgado (lbs)**
6 (11-f) MB (B) 50 phr	MB2[b] NR/sílice CB+sílice 50 phr	Etapa 2 Baja T	115	95	180	NA	61,1	16,09	6,42	162
11(11-k) MB (B) 50 phr	MB2[b] NR/sílice CB+sílice 50 phr	Etapa 2 Alta T	138	90	210	NA	58,5	16,62	6,22	155
7(11-g) MB (B) 50 phr	NR Sílice CB+sílice 50 phr	Alta T de etapa 2	146	96	180	NA	70,6	15,11	6,28	155

a. Negro de carbono Propel® E7; aditivo de elastómero NR; sílice Zeosil®1165MP, con agente de acoplamiento Si69.

b. MB2 contenía 50 phr de sílice Zeosil®1165MP en NR, acoplador Si69 de 5 phr y antioxidante de 1,5 phr (6PPD).

c. Los datos de entrada de energía no se registraron para la mezcla de la Etapa 1, pero generalmente siguieron el tiempo de mezcla de la etapa 1.

Resultados

Los datos en la Tabla 19-1 demuestran que el proceso de baja T produce compuestos de elastómero con un aditivo de relleno que tiene propiedades de histéresis y de refuerzo mecánico mejoradas que el proceso de alta T con un contenido de sílice de compuesto final de hasta 10 phr de sílice. Con mayor contenido de sílice, es decir, 15 phr de sílice que se mezcla sin usar un aditivo de MB2, el beneficio del proceso de baja T es menos evidente y las propiedades de histéresis y refuerzo mecánico del compuesto de elastómero producido se vuelven equivalentes a las producidas por el proceso de alta T.

La fecha en la Tabla 19-2 demuestra que utilizando un aditivo de MB2 en el que el elastómero y la sílice se mezclan previamente a una temperatura de al menos 130 grados C, el proceso de baja T para componer MB con tal MB2 produjo un M300 mejorado, M300/M100 y propiedades de refuerzo mecánico de rasgado en relación con el proceso de alta T. Como se ha indicado anteriormente, una muestra de proceso de alta T fabricada con 15 phr de sílice y NR que no se había mezclado en una MB2 (es decir, la muestra 7(11-g) tenía propiedades de refuerzo mecánico menos favorables. Por tanto, compuestos de sílice mejorados se hicieron a partir de una mezcla de MB y MB2, relativa a una mezcla equivalente comparable fabricada sin MB2, en el proceso de la invención.

La dispersión de negro de carbono fue aceptable en todas las muestras (es decir, menos del 10 % del área no dispersa de partículas de negro de carbono de al menos 10 micrómetros en una dimensión más grande). Los datos de viscosidad de Mooney confirman que el proceso de baja T y los compuestos de elastómero mezclados fabricados mediante el proceso son satisfactorios para el uso de los compuestos en operaciones de procesamiento adicionales para la fabricación de artículos de caucho acabados. En general, estos datos demuestran el proceso de baja T para la mezcla seca de compuestos que contienen sílice con MB, particularmente cuando se selecciona un aditivo de MB2 para compuestos con mayor contenido de sílice, es un proceso de mayor eficiencia energética capaz de producir compuestos elastoméricos mejorados y/o equivalentes con respecto a los fabricados por los procesos de mezcla convencionales menos eficaces.

Si bien esta invención se ha mostrado y descrito particularmente con referencias a implementaciones preferidas de la misma, los expertos en la materia entenderán que pueden realizarse diversos cambios en la forma y en los detalles sin apartarse del

alcance de la invención abarcada por las reivindicaciones adjuntas.

El solicitante incorpora específicamente todo el contenido de todas las referencias citadas en esta divulgación. Además, cuando una cantidad, concentración u otro valor o parámetro se da como un intervalo, intervalo preferido, o una lista de valores preferibles superiores y valores preferibles inferiores, esto debe entenderse como que revela específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite de intervalo superior o valor preferido y cualquier límite de intervalo inferior o valor preferido, independientemente de si los intervalos se divulgan por separado. Donde se menciona un intervalo de valores numéricos en este documento, a menos que se indique de otra manera, el intervalo tiene la intención de incluir los puntos finales del mismo, y todos los enteros y fracciones dentro del intervalo. No se pretende que el alcance de la invención se limite a los valores específicos mencionados al definir un intervalo.

Otras realizaciones de la presente invención serán evidentes para los expertos en la materia a partir de la consideración de la presente memoria descriptiva y práctica de la presente invención descrita en el presente documento. Se pretende que la presente especificación y los ejemplos se consideren como ejemplos solo con un verdadero alcance y espíritu de la invención que se indica mediante las siguientes reivindicaciones y equivalentes de las mismas.

REIVINDICACIONES

1.- Un método para producir un compuesto de elastómero, que comprende:

preparar una mezcla madre de material compuesto de elastómero a partir de un elastómero que contiene fluido y suspensión de relleno particulado; y

mezcla seca en un proceso de mezcla en múltiples etapas, dicha mezcla madre de material de material compuesto de elastómero con al menos un aditivo a una temperatura de proceso para obtener un compuesto de elastómero, en donde

a) la temperatura del proceso en la etapa uno de un proceso de mezcla en dos etapas es inferior a 130 grados C en la etapa uno y no excede los 120 grados C en la etapa dos del proceso de mezcla en dos etapas cuando está presente un agente curativo en la etapa dos de la mezcla en dos etapas, y

b) la temperatura del proceso es inferior a 130 grados C en la etapa uno de un proceso de mezcla en múltiples etapas y está por debajo de 130 grados C en etapas posteriores del proceso de mezcla en múltiples etapas cuando no hay un agente curativo en las etapas posteriores del proceso de mezcla en múltiples etapas; y

c) la temperatura del proceso es inferior a 130 grados C en la etapa uno de un proceso de mezcla en múltiples etapas y es inferior a 120 grados C en las etapas posteriores del proceso de mezcla en múltiples etapas cuando está presente un agente curativo en las etapas posteriores del proceso de mezcla en múltiples etapas.

en donde en dicha etapa uno para cualquiera de a), b) o c), una energía aplicada durante dicho mezcla seca se reduce al menos un 10-50 % y un tiempo de mezcla se reduce en al menos un 10-60 % mientras se logran al menos propiedades mecánicas y dinámicas equivalentes en el compuesto de elastómero en comparación con el mismo proceso pero mezclando en la etapa uno a una temperatura de al menos 130 grados C, y en donde dicho compuesto de elastómero después de dicha mezcla en dos etapas o mezcla en varias etapas tiene un valor de viscosidad de Mooney de aproximadamente 65 a 90 ºC.

2.- El método de la reivindicación 1, en donde, antes de dicha mezcla seca, el método comprende además:

a) desecar la mezcla madre de material compuesto de elastómero;

b) masticar la mezcla madre de material compuesto de elastómero para obtener un material compuesto de elastómero seco trabajado mecánicamente en forma de tiras;

c) embalar las tiras de material compuesto de elastómero seco mecanizado para obtener un producto embalado; y

d) opcionalmente, separar el producto embalado y realizar dicho proceso de mezcla seca.

3.- El método de la reivindicación 1, en donde la suspensión de relleno particulado es una suspensión de negro de carbono, negro de carbono tratado con sílice, negro de carbono recubierto de sílice, sílice precipitada, sílice tratada, sílice pirógena, óxido de zinc, óxido de aluminio, carbonato de calcio, óxido metálico o cualquier combinación de los mismos.

4.- El método de la reivindicación 1, en donde la suspensión de relleno particulado es una suspensión de negro de carbono.

5.- El método de la reivindicación 1, en donde el fluido que contiene elastómero es látex de caucho natural, látex de caucho sintético, solución de caucho sintético o combinaciones de los mismos.

6.- El método de la reivindicación 1, en donde el al menos un aditivo comprende rellenos, elastómeros, agentes de curado, aceites de procesamiento, antioxidantes, antiozonizantes, plastificantes, resinas, retardantes de llama, aceites extendedores, lubricantes o cualquier combinación de los mismos.

7.- El método de la reivindicación 1, en donde el al menos un aditivo comprende al menos un elastómero adicional.

8.- El método de la reivindicación 7, en donde el al menos un elastómero adicional se selecciona de caucho natural, caucho de butadieno, caucho de estireno-butadieno, caucho de isopreno, caucho natural modificado, caucho de butadieno modificado, caucho de estireno butadieno modificado y caucho de isopreno modificado o combinaciones de los mismos.

9.- El método de la reivindicación 8, en donde el al menos un elastómero adicional es caucho natural.

10.- El método de la reivindicación 8, en donde el al menos un elastómero adicional es caucho de butadieno.

11.- El método de la reivindicación 1, en donde dos o más aditivos se introducen en una mixtura premezclada.

12.- El método de la reivindicación 1, en donde el al menos un aditivo comprende una segunda mezcla madre de elastómero de al menos un elastómero adicional y un relleno particulado.

13.- El método de la reivindicación 12, en donde la segunda mezcla madre de elastómero se prepara mediante un método seleccionado de un proceso de mezcla madre líquida y un proceso de mezcla madre seca.

14.- El método de la reivindicación 12, en donde la segunda mezcla madre de elastómero comprende relleno seleccionado de negro de carbono, negro de carbono tratado con sílice, negro de carbono recubierto de sílice, sílice precipitada, sílice tratada, sílice pirógena, óxido de zinc, óxido de aluminio, carbonato de calcio, óxido metálico o cualquier combinación de los mismos.

15.- El método de la reivindicación 12, en donde la segunda mezcla madre de material compuesto de elastómero comprende además al menos un aditivo.

16.- El método de la reivindicación 12, en donde la segunda mezcla madre de material compuesto de elastómero comprende relleno de sílice y al menos un elastómero seleccionado de caucho natural y caucho de butadieno y combinaciones de los mismos.

17.- El método de la reivindicación 1, en donde dicha mezcla madre de material compuesto de elastómero, antes de dicha mezcla seca, tiene un porcentaje de área no dispersa de partículas de relleno del 10 % o menos de partículas de relleno de al menos 10 micrómetros en una dimensión más grande.

18.- El método de la reivindicación 1, en donde dicha mezcla madre de material compuesto de elastómero, antes de dicha mezcla seca, tiene un porcentaje de área no dispersa de partículas de relleno del 5 % o menos de partículas de relleno de al menos 10 micrómetros en una dimensión más grande.

19.- El método de la reivindicación 1, en donde dicha mezcla madre de material compuesto de elastómero, antes de dicha mezcla seca, tiene un porcentaje de área de relleno no dispersa del 1 % o menos de partículas de relleno de al menos 10 micrómetros en una dimensión más grande.

20.- El método de la reivindicación 1, en donde el relleno está presente en la mezcla madre de material compuesto de elastómero, antes de dicha mezcla seca, de 5 a 80 phr.

21.- El método de la reivindicación 1, en donde el relleno está presente en la mezcla madre de material compuesto de elastómero, antes de dicha mezcla seca, de 10 a 60 phr.

22.- El método de la reivindicación 1, en donde el relleno está presente en la mezcla madre de material compuesto de elastómero, antes de dicha mezcla seca, de 10 a 40 phr.

23.- El método de la reivindicación 1, en donde, antes de dicha mezcla seca, el método comprende además desecar y secar la mezcla madre de material compuesto de elastómero y, durante o después del secado de la mezcla madre de material

compuesto de elastómero, mezclar al menos un aditivo con la mezcla madre de material compuesto de elastómero.

24.- El método de la reivindicación 23, en donde el desecado, la mezcla y el secado del aditivo se llevan a cabo continuamente.

25.- El método de la reivindicación 23, en donde el al menos un aditivo comprende curativos, antioxidantes y otros pequeños, y cualquier proceso después de la mezcla de aditivos se lleva a cabo a una temperatura inferior a 120 °C.

26.- El método de la reivindicación 1, en donde la mezcla seca se realiza en un equipo de composición de caucho seleccionado entre mezcladoras internas, extrusoras, mezcladoras equipadas con rotores intercalados, mezcladoras equipadas con rotores tangenciales, mezcladoras cerradas, mezcladoras abiertas, laminadoras y sus combinaciones.

27.- El método de la reivindicación 1, en donde la mezcla seca se realiza en una operación seleccionada de una operación continua, una operación semicontinua y una operación discontinua.

28.- El método de la reivindicación 1, en donde el al menos un aditivo se agrega como una o más mixtura(s) premezclada(s) de dos o más aditivos.

29.- El método de la reivindicación 1, en donde el al menos un aditivo se agrega en una segunda mezcla madre de elastómero.

30.- El método de la reivindicación 29, en donde la segunda mezcla madre de material compuesto de elastómero se hace mediante un proceso de mezcla madre líquida a partir de una suspensión de látex de elastómero y relleno particulado.

31.- El método de la reivindicación 30, en donde la suspensión de relleno particulado comprende agua y un relleno seleccionado de negro de carbono, sílice, negro de carbono tratado con sílice, negro de carbono recubierto de sílice o cualquier combinación de los mismos.

32.- Un compuesto de elastómero formado por el método de cualquier reivindicación precedente.

33.- Un método para mejorar las propiedades de refuerzo mecánico en un compuesto de caucho reforzado con relleno que comprende utilizar el método de cualquier reivindicación precedente para formar el compuesto de caucho reforzado con relleno.

34.- El método de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de vulcanizar el compuesto de elastómero.

35.- Un artículo que comprende el compuesto de elastómero de la reivindicación

32.

36.- El artículo de la reivindicación 35, en donde dicho artículo es una banda de rodadura del neumático del vehículo, flanco, componente de trama de alambre, o carcasa de neumático, o dicho artículo es un soporte de motor, buje, transportador, cinta, dispositivo antivibraciones, o limpiaparabrisas, o un sello, junta, manguera, revestimiento, rueda o elemento de rodadura.

37.- El método de la reivindicación 1, en donde dichas propiedades mecánicas y dinámicas son una relación de módulo M300/M100 y propiedades Tan delta 60° de muestras vulcanizadas de dicho compuesto de elastómero.

38.- El método de la reivindicación 1, en donde dicha temperatura del proceso cuando dicho agente curativo no está presente es de 90 a 129 grados C y cuando dicho agente curativo está presente, es de 90 a 119 grados C.

39.- El método de la reivindicación 1, en donde dicha mezcla madre de material compuesto de elastómero comprende látex de caucho natural y dicho aditivo comprende al menos un elastómero, en donde dicho al menos un elastómero está presente en una cantidad del 20 % en peso al 80 % en peso del elastómero total presente en el compuesto de elastómero.

40.- El método de la reivindicación 1, en donde dicho aditivo comprende al menos un aditivo de mezcla madre de elastómero, y en donde el compuesto de elastómero tiene un relleno de 20 phr a 75 phr y en donde una relación en peso de elastómeros entre dicha mezcla madre de material compuesto de elastómero y dicho aditivo de mezcla madre de elastómero es de 50:50 a 5:95.

41.- El método de la reivindicación 1, en donde dicho compuesto de elastómero, una vez vulcanizado, tiene una relación de módulo que es al menos 5 % mayor que la de un compuesto de elastómero vulcanizado que tiene la misma composición pero producido por mezcla seca con la adición del mismo aditivo a una temperatura de al menos 130 grados F.

42.- Un método para producir un compuesto de elastómero, que comprende:

preparar una mezcla madre de material compuesto de elastómero a partir de un elastómero que contiene fluido y suspensión de relleno particulado; y

mezclar en seco en un proceso de mezcla en una etapa, dicha mezcla madre de material de material compuesto de elastómero con al menos un aditivo a una temperatura de proceso para obtener un compuesto de elastómero, en donde

a) la temperatura del proceso en un proceso de mezcla en una etapa es inferior a 130 grados C cuando no está presente un curativo, y por debajo de 120 grados C

cuando está presente un curativo, y

en donde la energía aplicada durante dicha mezcla seca se reduce al menos 10-50 % y opcionalmente el tiempo de mezcla se reduce en al menos 10-60 %, mientras se logran al menos propiedades mecánicas y dinámicas equivalentes en el compuesto de elastómero en comparación con el mismo proceso pero mezclando en seco a una temperatura de al menos 130 grados C antes de la adición de curativos, y en donde dicho compuesto de elastómero después de dicha mezcla tiene un valor de viscosidad de Mooney de aproximadamente 65 a 90.

43. El método de la reivindicación 42, en donde dicho proceso de mezcla en una etapa está a una temperatura de 90 a 129 ºC cuando no está presente un curativo y a una temperatura de 90 a 119 ºC cuando está presente un curativo.

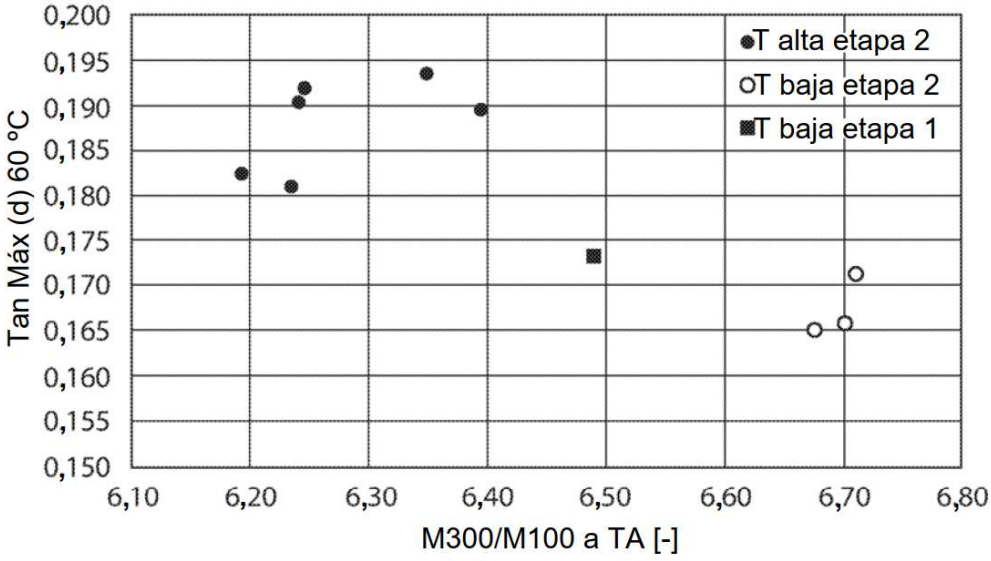
0,200
0,195
0,190
0,185
0,180
0,175
0,170
0,165
0,160
0,155
0,150
Tan Máx (d) 60 °C
6,10
6,20
6,30
6,40
6,50
6,60
6,70
6,80
M300/M100 a TA [-]
T alta etapa 2
T baja etapa 2
T baja etapa 1

FIG. 1

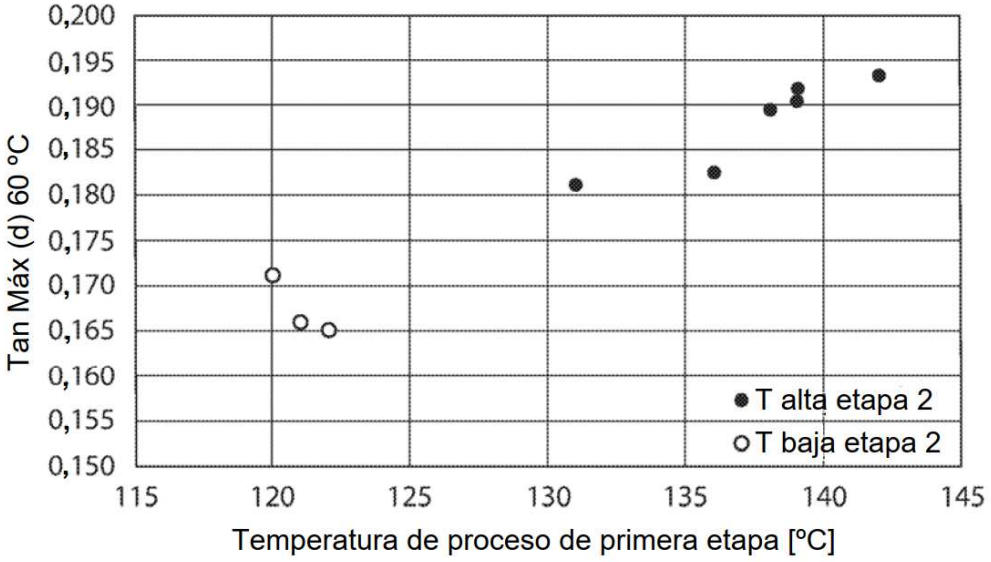
0,200
0,195
0,190
0,185
0,180
0,175
0,170
0,165
0,160
0,155
0,150
Tan Máx (d) 60 °C
115
120
125
130
135
140
145
Temperatura de proceso de primera etapa [°C]
T alta etapa 2
T baja etapa 2

FIG. 2

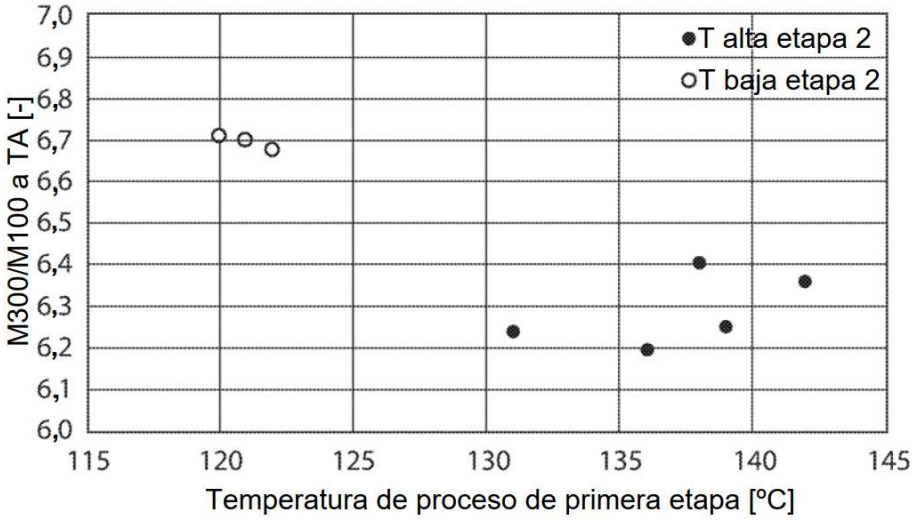
7,0
6,9
6,8
6,7
6,6
6,5
6,4
6,3
6,2
6,1
6,0
M300/M100 a TA [-]
115
120
125
130
135
140
145
Temperatura de proceso de primera etapa [ºC]
T alta etapa 2
T baja etapa 2

FIG. 3