

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 869 378**

51 Int. Cl.:

**C09C 3/08** (2006.01)

**C09C 3/00** (2006.01)

**C09C 1/30** (2006.01)

**C08K 9/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2014 PCT/US2014/059267**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.04.2015 WO15054114**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2014 E 14789697 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.04.2021 EP 3055362**

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

30 Prioridad:

**07.10.2013 US 201361887713 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.10.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**EDELMAN, CLINT STEVEN;  
KOLLAH, RAPHAEL;  
MARTIN, JUSTIN JONATHAN;  
OKEL, TIM ALLEN;  
SMITH, BRITTANY;  
VOTRUBA-DRZAL, PETER LAWRENCE y  
WILT, TRUMAN**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 869 378 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

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

**5 Campo de la invención**

La presente invención está relacionada con un proceso para la preparación de carga tratada, carga tratada producida por el proceso y composiciones y artículos que contienen dicha carga tratada.

**10 Antecedentes de la invención**

El uso de sistemas de carga de sílice/silano para reducir la resistencia a la rodadura y mejorar la tracción en mojado de los neumáticos de turismos y camiones es conocido en la técnica. Una reducción de la resistencia a la rodadura da como resultado un menor consumo de combustible.

15 Los documentos US 2013/0079445 y US 2006/0281009 se refieren a cargas de sílice tratadas y su uso en composiciones de caucho.

20 El documento US 2003/0135006 desvela composiciones de caucho que comprenden un refuerzo de sílice y un aminoácido o un activador basado en proteínas de aminoácidos.

La mejora simultánea de la resistencia a la rodadura, desgaste y tracción, conocido como expansión del "triángulo mágico", requiere nuevos enfoques para el desarrollo de compuestos de caucho. La sílice precipitada ha jugado un papel importante en la aparición del neumático verde, que cuenta con una gran mejora en la resistencia a la rodadura en comparación con tecnologías anteriores. La reticulación directa de la sílice (mediante acoplamiento) en una matriz polimérica altamente reticulada, si bien minimiza las interacciones entre las partículas de sílice, se cree que es de vital importancia para las propiedades mecánicas dinámicas deseables del caucho utilizado en la producción de neumáticos para turismos y camiones. Se ha observado que en el caucho natural (normalmente utilizado en la producción de neumáticos para camiones), las proteínas presentes en la biosíntesis del caucho natural pueden adsorberse preferentemente a la superficie de la sílice, interfiriendo con la reacción de acoplamiento in situ. El aumento de las temperaturas de descarga, que podría mejorar la eficiencia del acoplamiento, también se ha demostrado que degrada el caucho natural. Por tanto, sigue existiendo una necesidad en la industria del caucho de materiales de acoplamiento de caucho de sílice mejorados.

35 De forma adicional, se ha descubierto que la incorporación de materiales de carga de gran superficie específica en las composiciones de caucho puede provocar un aumento indeseable de la viscosidad, limitando así la cantidad de material de gran superficie específica que puede incluirse en la composición de caucho debido a problemas del proceso. Por tanto, existe la necesidad de tratar dichos materiales de alta superficie (por ejemplo, sílice precipitada) con materiales que pueden servir para hacer que los materiales de alta superficie sean más compatibles con la matriz polimérica en la que se están incorporando, mejorar la viscosidad de procesamiento y prevenir la separación de fases de los materiales de alta superficie de la matriz polimérica.

**Sumario de la invención**

45 De conformidad con la presente invención, se proporciona un proceso para producir sílice precipitada tratada que comprende:

- (a) combinar un silicato de metal alcalino y un ácido para formar una suspensión que comprende sílice sin tratar, en donde dicha sílice sin tratar no se ha secado previamente;
- 50 (b) tratar dicha suspensión con una composición de tratamiento que comprende un agente de tratamiento, formando así una suspensión de carga tratada; y
- (c) secar dicha suspensión de carga tratada para producir sílice precipitada tratada, en donde dicho agente de tratamiento comprende al menos uno de,
- 55 (i) un aminoácido; y/o
- (ii) un polipéptido.

De conformidad con la presente invención, se proporciona además un proceso para producir sílice precipitada tratada que comprende:

- 60 (a) combinar un silicato de metal alcalino y un ácido para formar una suspensión sin tratar que comprende sílice sin tratar, en donde dicha sílice sin tratar no se ha secado previamente;
- (b) secar la suspensión sin tratar para producir sílice precipitada seca;
- 65 (c) formar una suspensión acuosa de la sílice precipitada seca con una composición de tratamiento que comprende un agente de tratamiento, y, opcionalmente, un agente de acoplamiento y/o, opcionalmente, un agente no acoplante para formar una suspensión de sílice precipitada tratada; y

(d) secar la suspensión de sílice precipitada tratada para producir una sílice precipitada tratada seca, en donde dicho agente de tratamiento comprende al menos uno de,

- (i) un aminoácido; y/o
- (ii) un polipéptido, y

una composición de caucho que comprende la carga de sílice precipitada tratada producida mediante dicho proceso.

De conformidad con la presente invención, se proporciona además una composición de caucho que comprende una carga tratada producida por el proceso para producir una carga tratada que comprende:

(a) tratar una suspensión que comprende una carga no tratada en donde dicha carga no tratada no se ha secado previamente, con una composición de tratamiento que comprende un agente de tratamiento, formando así una suspensión de carga tratada; y

(b) secar dicha suspensión de carga tratada para producir una carga tratada, en donde dicho agente de tratamiento comprende al menos uno de,

- (i) un aminoácido; y/o
- (ii) un polipéptido, en donde dicha carga sin tratar se elige entre silicato de aluminio, gel de sílice, sílice coloidal, sílice precipitada y mezclas de los mismos, preferentemente en donde la carga comprende sílice precipitada.

De conformidad con la presente invención, también se proporciona una carga de sílice precipitada tratada preparada mediante los procesos descritos en el presente documento.

## Descripción detallada de la invención

Como se ha mencionado previamente, la presente invención proporciona un proceso para producir una carga de sílice precipitada tratada.

Como se utiliza en el presente documento, con referencia a la carga (como carga tratada y/o sin tratar), la expresión "no se ha secado previamente" significa carga que, antes del proceso de tratamiento, no se ha secado hasta un contenido de humedad inferior al 20 por ciento en peso. Para los fines de la presente invención, la carga sin tratar no incluye la carga que se haya secado previamente hasta un contenido de humedad inferior al 20 por ciento en peso y luego se haya rehidratado.

Como se utiliza en el presente documento, el término "carga" significa un material inorgánico como se define en las reivindicaciones que se puede usar en una composición de polímero para mejorar al menos una propiedad del polímero. Como se utiliza en el presente documento, el término "suspensión" significa una mezcla que incluye al menos carga y agua.

Como se utiliza en el presente documento, los artículos "un", "uno/una", y "el/la" incluyen referentes en plural a menos que se limite de forma expresa e inequívoca de otro modo a un referente.

Salvo que se indique lo contrario, debe entenderse que todos los intervalos o relaciones que se desvelan en el presente documento incluyen cualquiera y todos los subintervalos o subrelaciones que se incluyen en el mismo. Por ejemplo, se debe considerar que un intervalo o relación citada de "1 a 10" incluye cualquiera y todos los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo de 1 y el valor máximo de 10; es decir, todos los subintervalos o subrelaciones que comiencen con un valor mínimo de 1 o más y que terminen con un valor máximo de 10 o menos, tal como, pero sin limitación, de 1 a 6,1, de 3,5 a 7,8 y de 5,5 a 10.

Como se utiliza en el presente documento, los valores de peso molecular de polímeros, tales como los pesos moleculares promedio en peso ( $M_w$ ) y los pesos moleculares promedio en número ( $M_n$ ), se determinan mediante cromatografía de filtración en gel usando patrones convencionales, tales como patrones de poliestireno.

Como se utiliza en el presente documento, los valores del índice de polidispersidad (PDI) representan una relación entre el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) y el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) del polímero (es decir,  $M_w/M_n$ ).

Como se utiliza en el presente documento, el término "polímero" se refiere a homopolímeros (por ejemplo, preparados a partir de una sola especie de monómero), copolímeros (por ejemplo, preparados a partir de al menos dos especies de monómeros), y polímeros de injerto.

Como se utiliza en el presente documento, el término "(met)acrilato" y términos similares, tal como "éster de ácido (met)acrílico" se refiere a metacrilatos y/o acrilatos. Como se utiliza en el presente documento, el término "ácido (met)acrílico" se refiere a ácido metacrílico y/o ácido acrílico.

Como se utiliza en el presente documento, las citas de grupos "lineales o ramificados", tal como alquilo lineal o ramificado, se entiende en el presente documento que incluyen: un grupo metileno o un grupo metilo; grupos que son lineales, tales como grupos alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>36</sub> lineales; y grupos que están apropiadamente ramificados, tales como grupos alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>36</sub> ramificados.

5 Como se utiliza en el presente documento, las citas de un grupo "opcionalmente sustituido", se refieren a un grupo, entre los que se incluyen, pero sin limitación, grupo alquilo, grupo cicloalquilo, grupo heterocicloalquilo, grupo arilo, y/o grupo heteroarilo, en el que al menos un hidrógeno del mismo se ha reemplazado o sustituido opcionalmente con un grupo que es distinto de hidrógeno, tal como, pero sin limitación, grupos halo (por ejemplo, F, Cl, I, y Br), grupos hidroxilo, grupos éter, grupos tiol, grupos tio éter, grupos ácido carboxílico, grupos éster de ácido carboxílico, grupos ácido fosfórico, grupos éster de ácido fosfórico, grupos ácido sulfónico, grupos éster de ácido sulfónico, grupos nitro, grupos ciano, grupos hidrocarbilo (incluyendo, pero sin limitación: alquilo; alqueno; alquino; cicloalquilo, incluyendo cicloalquilo y policicloalquilo de anillo policondensado; heterocicloalquilo; arilo, incluyendo arilo sustituido con hidroxilo, tal como fenol, e incluyendo arilo de anillo policondensado; heteroarilo, incluyendo heteroarilo de anillo policondensado; y grupos aralquilo), y grupos amina, tales como N(R<sub>11'</sub>)(R<sub>12'</sub>), donde cada uno de R<sub>11'</sub> y R<sub>12'</sub> se selecciona independientemente, con algunas realizaciones, entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, heterocicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, arilo y heteroarilo.

20 Algunos compuestos que pueden usarse con el método de la presente invención incluyen grupos y subgrupos que en cada caso pueden seleccionarse independientemente entre hidrocarbilo y/o hidrocarbilo sustituido y/o hidrocarbilo funcional (o grupos hidrocarbilo que tienen uno o más grupos funcionales). Como se usa en el presente documento, y de acuerdo con algunas realizaciones, el término "hidrocarbilo" y términos similares, tal como "sustituyente hidrocarbilo", se refiere a: alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub> lineal o ramificado (por ejemplo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado); alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>36</sub> lineal o ramificado (por ejemplo, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado); alquino C<sub>2</sub>-C<sub>36</sub> lineal o ramificado (por ejemplo, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado); cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> (por ejemplo, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>); arilo C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> (incluyendo grupos arilo policíclicos) (por ejemplo, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>); y aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> (por ejemplo, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>).

30 Los grupos alquilo representativos incluyen, pero sin limitación, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, *terc*-butilo, pentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo. Los grupos alqueno representativos incluyen, pero sin limitación, vinilo, alilo y propenilo. Los grupos alquino representativos incluyen, pero sin limitación, etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo, 1-butinilo, y 2-butinilo. Los grupos cicloalquilo representativos incluyen, pero sin limitación, sustituyentes ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, y ciclooctilo. Los grupos aralquilo representativos incluyen, pero sin limitación, bencilo, y fenetilo.

35 La expresión "hidrocarbilo sustituido" y términos similares, tal como "hidrocarbilo funcional" (o hidrocarbilo que tiene al menos un grupo funcional) como se usa en el presente documento significa un grupo hidrocarbilo en el que al menos un hidrógeno del mismo ha sido sustituido con un grupo que es distinto de hidrógeno, tal como, pero sin limitación, grupos halo, grupos hidroxilo, grupos éter, grupos tiol, grupos tio éter, grupos ácido carboxílico, grupos éster de ácido carboxílico, grupos ácido fosfórico, grupos éster de ácido fosfórico, grupos ácido sulfónico, grupos éster de ácido sulfónico, grupos nitro, grupos ciano, grupos hidrocarbilo (por ejemplo, grupos alquilo, alqueno, alquino, cicloalquilo, arilo y aralquilo), grupos heterocicloalquilo, grupos heteroarilo y grupos amina, tal como -N(R<sub>11'</sub>)(R<sub>12'</sub>), donde cada uno de R<sub>11'</sub> y R<sub>12'</sub> se selecciona independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, e hidrocarbilo sustituido.

45 El término "alquilo", como se utiliza en el presente documento, de acuerdo con algunas realizaciones, se refiere a un alquilo lineal o ramificado, tal como, pero sin limitación, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> lineal o ramificado, o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, o alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado. Los ejemplos de grupos alquilo a partir de los cuales pueden seleccionarse los diversos grupos alquilo de la presente invención, incluyen, pero sin limitación, los citados previamente en el presente documento. Los grupos alquilo de los diversos compuestos de la presente invención pueden, con algunas realizaciones, incluir una o más uniones insaturadas seleccionadas de grupos -CH=CH- y/o uno o más grupos -C=C-, con la condición de que el grupo alquilo esté libre de dos o más de las uniones insaturadas conjugadas. Con algunas realizaciones, los grupos alquilo están libres de uniones insaturadas, tales como grupos -CH=CH- y grupos -C=C-.

55 El término "cicloalquilo", como se usa en el presente documento, de acuerdo con algunas realizaciones, se refiere a grupos que son apropiadamente grupos cíclicos, tal como, pero sin limitación, grupos cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> (incluyendo, pero sin limitación, alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> cíclico). Los ejemplos de grupos cicloalquilo incluyen, pero sin limitación, los citados previamente en el presente documento. El término "cicloalquilo" como se usa en el presente documento, de acuerdo con algunas realizaciones también incluye: grupos policicloalquilo de anillo puenteado (o grupos alquilo policíclicos de anillo puenteado), tal como, pero sin limitación, biciclo[2.2.1]heptilo (o norbornilo) y biciclo[2.2.2]octilo; y grupos policicloalquilo de anillo condensado (o grupos alquilo policíclicos de anillo condensado), tal como, pero sin limitación, octahidro-1H-indenilo, y decahidronaftalenilo.

65 El término "heterocicloalquilo", como se usa en el presente documento, de acuerdo con algunas realizaciones, significa grupos que son apropiadamente cíclicos (que tienen al menos un heteroátomo en el anillo cíclico), tal como, pero sin limitación, grupos heterocicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> o grupos heterocicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, y que tienen al menos un heteroátomo en el anillo cíclico, tal como, pero sin limitación, O, S, N, P, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de grupos

heterocicloalquilo incluyen, pero sin limitación, imidazolilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidropirano y piperidinilo. El término "heterocicloalquilo", como se usa en el presente documento, de acuerdo con algunas realizaciones, también incluye: grupos heterocicloalquilo policíclicos de anillo puenteado, tal como, pero sin limitación, 7-oxabicyclo[2.2.1]heptanilo; y grupos heterocicloalquilo policíclicos de anillo condensado, tal como, pero sin limitación, octahidrociclopenta[b]piranilo, y octahidro 1H isocromenilo.

Como se usa en el presente documento, y de acuerdo con algunas realizaciones, el término "arilo" incluye arilo C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>, tal como arilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> (e incluye grupos arilo policíclicos, incluidos grupos arilo de anillo condensado policíclico). Los grupos arilo representativos incluyen, pero sin limitación, fenilo, naftilo, antracino y triptíceno.

El término "heteroarilo", como se utiliza en el presente documento, de acuerdo con algunas realizaciones, significa grupos arilo que tienen al menos un heteroátomo en el anillo, e incluye pero no se limita a heteroarilo C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>, tal como, pero sin limitación, heteroarilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> (incluyendo grupos heteroarilo policíclicos de anillo condensado) y se refiere a un grupo arilo que tiene al menos un heteroátomo en el anillo aromático, o en al menos un anillo aromático en el caso de un grupo heteroarilo policíclico de anillo condensado. Ejemplos de grupos heteroarilo incluyen, pero sin limitación, furanilo, piranilo, piridinilo, isoquinolina, y pirimidinilo.

Como se utiliza en el presente documento, la expresión "grupo aril-alquilo policíclico de anillo condensado" y términos similares tales como, grupo policíclico-alquil-arilo de anillo condensado, grupo policíclico-aril-alquilo de anillo condensado, y grupo policíclico-alquil-arilo de anillo condensado se refieren a un grupo policíclico de anillo condensado que incluye al menos un anillo de arilo y al menos un anillo de cicloalquilo que están condensados entre sí para formar una estructura de anillo condensado. Para fines de ilustración no limitante, los ejemplos de grupos aril-alquilo policíclicos de anillo condensado incluyen, pero sin limitación, indenilo, 9H-fluorenilo, ciclopentanaftenilo, e indacenilo.

El término "aralquilo" como se usa en el presente documento, y de acuerdo con algunas realizaciones, incluye, pero sin limitación, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, tal como, pero sin limitación, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, y se refiere a un grupo arilo sustituido con un grupo alquilo. Los ejemplos de grupos aralquilo incluyen, pero sin limitación, los citados previamente en el presente documento.

Las cargas no tratadas adecuadas incluyen silicatos de aluminio, sílice, tal como gel de sílice, sílice coloidal, sílice precipitada y mezclas de los mismos.

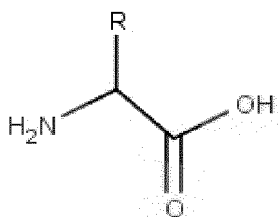
La carga puede incluir sílice precipitada, sílice coloidal y mezclas de las mismas. La sílice puede tener un tamaño de partícula final promedio de menos de 0,1 micrómetros, o mayor de 0,001, o de 0,01 a 0,05 micrómetros, o de 0,015 a 0,02 micrómetros, medido mediante microscopio electrónico. De forma adicional, la sílice puede tener una superficie de 25 a 1000 metros cuadrados por gramo, tal como de 75 a 250 metros cuadrados por gramo, o de 100 a 200 metros cuadrados por gramo, según lo determinado por el método Brunauer, Emmett y Teller (BET) de acuerdo con la norma ASTM D1993-91. Con algunas realizaciones, la carga es sílice precipitada.

Como se ha mencionado previamente, la suspensión de carga sin tratar se trata con una composición de tratamiento que incluye un agente de tratamiento. En determinadas realizaciones, el agente de tratamiento puede actuar como un agente de acoplamiento. La expresión "agente de acoplamiento" como se utiliza en el presente documento significa un material que se une (iónica o covalentemente) a (i) grupos presentes en la superficie de la partícula de carga (tal como en la superficie de sílice), así como a (ii) grupos funcionales presentes en el(los) componente(s) de la matriz polimérica en la que se incorpora la carga. Por tanto, las partículas de carga se pueden "acoplar" a los componentes de la matriz polimérica.

Alternativamente, con algunas realizaciones, el agente de tratamiento puede actuar como un agente no acoplante. La expresión "agente no acoplante" como se usa en el presente documento significa un material que sirve para compatibilizar la carga tratada con la composición polimérica en la que finalmente se usa la carga tratada. Es decir, el agente no acoplante puede afectar a la energía superficial libre de las partículas de carga tratadas para hacer que las partículas de carga tratadas tengan una energía superficial similar a la de la composición polimérica. Esto facilita la incorporación de la carga tratada en la composición polimérica y puede servir para mejorar (tal como, disminuir) la viscosidad de la mezcla de la composición. Cabe señalar que no se espera que los agentes no acoplantes se acoplen a la matriz de caucho más allá de las interacciones de Van der Waal. Como se utiliza en el presente documento, la expresión "agente no acoplante" puede usarse indistintamente con "compatibilizador".

Cabe señalar que muchos de los agentes de tratamiento pueden funcionar simultáneamente como un agente de acoplamiento y un agente no acoplante/compatibilizador.

Los agentes de tratamiento utilizados en los métodos de la presente invención incluyen al menos uno de (i) un aminoácido y (ii) un polipéptido, y sus derivados. El término "aminoácido" como se usa en el presente documento significa un compuesto orgánico que tiene grupos amina primaria (-NH<sub>2</sub>) y de ácido carboxílico (-COOH). Con algunas realizaciones, el aminoácido del agente de tratamiento se puede representar mediante la siguiente Fórmula (A):



Con respecto a la Fórmula (A), y con algunas realizaciones, R se selecciona entre grupos hidrocarbilo sustituidos y no sustituidos. Con algunas realizaciones, los sustituyentes de los grupos hidrocarbilo sustituidos entre los que se puede seleccionar R de Fórmula (A) incluyen, pero sin limitación, los sustituyentes descritos en el presente documento.

Los aminoácidos usados con varias realizaciones de la presente invención pueden seleccionarse de moléculas quirales, en las que al menos uno de sus carbonos es un carbono asimétrico, y/o moléculas aquirales. Un ejemplo no limitante de un aminoácido aquiral es la glicina. Si bien la mayoría de los aminoácidos son 1-aminoácidos (incluidos los aminoácidos proteinógenos), el término aminoácido como se utiliza en el presente documento incluye 1 y d-enantiómeros de aminoácidos.

Los aminoácidos útiles con diversas realizaciones de la presente invención incluyen aminoácidos proteinógenos y/o no proteinógenos. Un aminoácido proteinógeno es uno que se incorpora a una proteína durante la traducción. Los aminoácidos proteinógenos incluyen los veinte aminoácidos clásicos (alanina, arginina, asparagina, ácido aspártico, cisteína (y sus productos de oxidación, incluyendo, por ejemplo y sin limitación, cistina), ácido glutámico, glutamina, glicina, histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, prolina, serina, treonina, triptófano, tirosina y valina) así como formilmetionina, selenocisteína y pirrolisina.

Un aminoácido no proteinógeno no se incorpora a una proteína durante la traducción, aunque puede incorporarse postraduccionalmente. Los aminoácidos no proteinógenos incluyen aminoácidos naturales (es decir, los producidos por un organismo vivo) y aminoácidos no naturales (es decir, aminoácidos sintéticos). Como se utiliza en el presente documento, la expresión "aminoácido 12730ico" significa aquellos aminoácidos que se diseñan o producen como resultado de la intervención humana y que no son producidos naturalmente por un organismo vivo en ausencia de la intervención humana. Los aminoácidos no proteinógenos incluyen, pero sin limitación,  $\beta$ -aminoácidos (tales como, por ejemplo y sin limitación,  $\beta$ -alanina), d-aminoácidos, homo-aminoácidos, derivados del ácido pirúvico, derivados de alanina 3-sustituida, derivados de glicina, derivados de fenilalanina y tirosina sustituidas en el anillo, diaminoácidos y N-metil aminoácidos. Los aminoácidos tanto proteinógenos como no proteinógenos son útiles con diversas realizaciones de la presente invención.

El o los agentes de tratamiento útiles en los presentes métodos pueden incluir un polipéptido además de o como alternativa a un aminoácido. Como se utiliza en el presente documento, el término "polipéptido" significa una cadena de dos o más restos de aminoácidos en la que cada par de restos de aminoácidos está unido por un grupo peptídico divalente ( $-C(=O)NH-$ ). Como se utiliza en el presente documento, la expresión "resto de aminoácido" significa un monómero de aminoácido, o un aminoácido simple, que es parte de un polipéptido. Como se utiliza en el presente documento, la expresión "grupo peptídico divalente" incluye isómeros *cis* y *trans*. Los métodos de síntesis de polipéptidos, incluida la síntesis en fase sólida y la síntesis en fase de solución, son bien conocidos por los expertos en la materia, y, por ejemplo, se describen en Organic Chemistry por John McMurry (4ª Ed), Brooks/Cole Publishing Co. (1996), Capítulo 27 y en Organic Chemistry por L.G. Wade Jr. (5ª edición), Pearson Education, Inc. (2003), Capítulo 24.

En algunas realizaciones, el aminoácido, ya sea proteinógeno o no proteinógeno, incluye una cadena lateral que opcionalmente incluye uno o más sustituyentes (o grupos funcionales), tal como R de Fórmula (A) anterior. Una lista no exclusiva de sustituyentes que se pueden incluir en la cadena lateral de aminoácidos incluye las categorías generales de alquilos, alquénilos, alquínilos, fenilos, bencilos, halos (incluyendo grupos flúor, cloro, bromo y yodo), hidroxilos, carbonilos, aldehídos, haloformilos, ésteres de carbonato, carboxilatos, carboxilos, ésteres, metoxis, hidroperoxis, peroxis, éteres, hemiacetales, hemicetales, acetales, cetales, ortoésteres, metilendioxis, ésteres de ortocarbonato, carboxamidas, aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, amonios cuaternarios, iminas (cetiminas primarias, cetiminas secundarias, aldiminas primarias, aldiminas secundarias), imidas, azidas, azos, cianatos, isocianatos, nitratos, nitrilos, isonitrilos, nitrosooxis, nitros, nitrosos, piridilos, sulfhidrilos (tioles), sulfuros, disulfuros, sulfínulos, sulfonilos, sulfinos, sulfos, tiocianatos, isotiocianatos, carbonotioílos, fosfinos, fosfonos, fosfatos y derivados de los mismos. Como se utiliza en el presente documento, "derivados" significa sales, productos de anillo abierto y productos sustituidos. Los expertos apreciarán que todos los aminoácidos, por definición, incluyen al menos dos grupos funcionales, los grupos amina primaria y carboxilo primario y, por tanto, la cadena lateral no necesita incluir un grupo funcional.

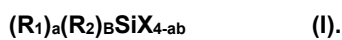
Con algunas realizaciones, el agente de tratamiento incluye un aminoácido que tiene una cadena lateral polar. Ejemplos de grupos polares que pueden estar en o definir la cadena lateral polar del aminoácido incluyen, pero sin

limitación, grupos hidroxilo, tiol, carboxilo, fenol, amina, carboxamida, imidazol e indol. Los ejemplos de aminoácidos que tienen una cadena lateral polar incluyen, pero sin limitación, arginina, asparagina, ácido aspártico, cisteína, ácido glutámico, glutamina, histidina, lisina, serina, treonina, triptófano y tirosina. Los expertos en la materia entenderán que no es necesario cargar la cadena lateral para que sea polar, y eso es suficiente para que la cadena lateral sea atraída/atractiva al agua.

Con algunas realizaciones, las cadenas laterales polares de los aminoácidos útiles en la presente invención son cadenas laterales ionizables o ionizadas que tienen, por ejemplo, y sin limitación, grupos hidroxilo, fenol, tiol, imidazol, guanidinio, amina y amonio. Los ejemplos de aminoácidos que tienen una cadena lateral ionizable o ionizada incluyen, pero sin limitación, cisteína, tirosina, ácido aspártico, ácido glutámico, lisina, arginina e histidina. Sin embargo, los expertos en la materia apreciarán que los anteriores son meramente ilustrativos y que los aminoácidos, proteinógenos o no proteinógenos, que tienen cadenas laterales funcionales (por ejemplo, y sin limitación, cadenas laterales polares y/o ionizables/ionizadas) para la unión, reacción o interacción con grupos presentes en la superficie de la partícula de carga y/o la matriz polimérica son útiles en los procesos y métodos de la presente invención. Los aminoácidos útiles en la presente invención se pueden sintetizar como se conoce en la técnica (por ejemplo, Organic Chemistry por John McMurry (4ª Ed.), Brooks/Cole Publishing Co. (1996), Capítulo 27), o pueden obtenerse de cualquier fuente comercial adecuada, por ejemplo, de Sigma-Aldrich Corp. (St. Louis, MO, EE. UU.) y Thermo Fisher Scientific, Inc. (Waltham, MA, EE.UU.).

Con algunas realizaciones, los aminoácidos del o de los agentes de tratamiento de la presente invención son al menos uno de cisteína libre, cistina, arginina, histidina, tirosina, metionina y prolina, y el polipéptido incluye restos de cisteína, cistina, arginina, histidina, tirosina, metionina y prolina. Con algunas realizaciones adicionales, el aminoácido es un aminoácido libre y es al menos uno de cisteína y/o 1-arginina, y el polipéptido incluye restos de cisteína y/o 1-arginina.

Con algunas realizaciones, además de los agentes de tratamiento enumerados anteriormente, la composición de tratamiento puede incluir además un agente de acoplamiento primero o adicional que sea diferente al agente de tratamiento. En determinadas realizaciones, el agente de acoplamiento puede incluir cualquiera de varios organosilanos. Los ejemplos de organosilanos adecuados que se pueden usar con algunas realizaciones de la presente invención incluyen los representados por la Fórmula (I):

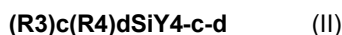


Con referencia a la Fórmula (I),  $R_1$  es independientemente para cada "a", un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 36 átomos de carbono y un grupo funcional. El grupo funcional del grupo hidrocarbilo es vinilo, alilo, hexenilo, epoxi (oxirano), glicidoxi, (met)acriloxi, sulfuro, isocianato (-NCO), polisulfuro, mercapto o halógeno. Con referencia a la Fórmula (I),  $R_2$  es independientemente para cada "b" un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 36 átomos de carbono o hidrógeno. X de Fórmula (I) es independientemente halógeno o alcoxi que tiene de 1 a 36 átomos de carbono; el subíndice "a" es 0, 1, 2 o 3; el subíndice "b" es 0, 1 o 2; (a+b) es 1, 2 o 3. Con algunas realizaciones, existe la condición de que cuando b es 1, (a+b) es 2 o 3. Con algunas realizaciones adicionales de la presente invención, la composición de tratamiento además un agente de acoplamiento representado por la Fórmula (I), en la que X es alcoxi; a es 1; b es 0; y el grupo funcional del hidrocarbilo de  $R_1$ , es halógeno.

Ejemplos de organosilanos halo-funcionales, tales como se representan por las Fórmulas (I), incluyen, pero sin limitación, (4-clorometil-fenil)trimetoxisilano, (4-clorometil-fenil)triethoxisilano, [2-(4-clorometil-fenil)-etil]trimetoxisilano, [2-(4-clorometil-fenil)-etil]triethoxisilano, (3-cloro-propenil)-trimetoxisilano, (3-cloro-propenil)-triethoxisilano, (3-cloro-propil)-triethoxisilano, trimetoxi-(2-p-tolil-etil)silano y/o triethoxi-(2-p-toliletil)silano.

En determinadas realizaciones, el agente de acoplamiento adicional puede estar presente en la suspensión en una cantidad que varía de 0,25 a 30,0 por ciento en peso, tal como 1 a 15 por ciento en peso, o 5 a 10 por ciento en peso basado en la masa total de  $SiO_2$  que se ha precipitado.

En determinadas realizaciones, la composición de tratamiento útil en el proceso de la presente invención también puede incluir un organosilano que contiene azufre que es diferente de los agentes de acoplamiento de organosilano opcionales mencionados anteriormente, tal como se representa por la Fórmula (I). Los ejemplos no limitantes de tales materiales pueden incluir, pero sin limitación, organosilanos representados mediante la siguiente fórmula (II):

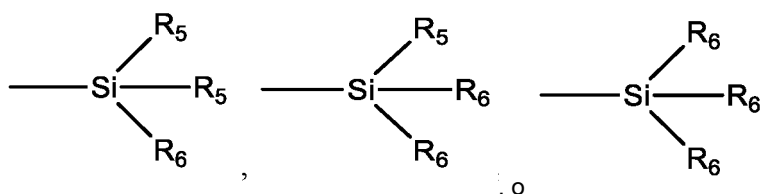


Con referencia a la Fórmula (II),  $R_3$  independientemente para cada "c" puede haber un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo funcional. El grupo funcional puede ser sulfuro, polisulfuro o mercapto. Con referencia a la Fórmula (II),  $R_4$  independientemente para cada "d" puede haber un grupo hidrocarbilo que tenga de 1 a 18 átomos de carbono o hidrógeno. Cada Y puede ser independientemente halógeno o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. El subíndice "c" puede ser 0, 1, 2 o 3; el subíndice "d" puede ser 0, 1 o 2; y c+d puede ser 1, 2 o 3. Con algunas realizaciones, existe la condición de que cuando b es 1, entonces a+b es 2 o 3. Los grupos  $R_3$  y  $R_4$  de Fórmula (II) pueden seleccionarse de modo que puedan reaccionar con la composición polimérica en la que se puede incorporar la carga tratada.

De manera adicional, el organosilano que contiene azufre puede incluir bis(alcoxisililalquil)polisulfuros representados por la siguiente Fórmula (III):

5 **Z'-alc-S<sub>n</sub>'-alc-Z' (III).**

Con referencia a la Fórmula (III), "alc" representa un radical hidrocarburo divalente que tiene de 1 a 18 átomos de carbono; n' es un número entero de 2 a 12; y Z' es:



10 en el que R<sub>5</sub> es independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o fenilo, y cada R<sub>6</sub> es independientemente un grupo alcoxi que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo cicloalcoxi con 5 a 8 átomos de carbono, o un grupo alquilmercapto de cadena lineal o ramificada con 1 a 8 átomos de carbono. Los grupos R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> pueden ser iguales o diferentes. Además, el grupo alc divalente puede ser de cadena lineal o ramificada, un grupo hidrocarburo alifático saturado o insaturado o un grupo hidrocarburo cíclico. Los ejemplos no limitantes de bis(alcoxisililalquil)-polisulfuros pueden incluir bis(2-trialcoxisililetil)-polisulfuros en los que el grupo trialcoxi puede ser trimetoxi, trietoxi, tri(metiletoxi), tripropoxi, tributoxi, etc. hasta trioctiloxi y el polisulfuro puede ser di-, tri-, tetra-, penta- o hexasulfuro o mezclas de los mismos. Otros ejemplos no limitantes pueden incluir los bis(3-trialcoxisililpropil)-, bis(3-trialcoxisilisobutil)-, -bis(4-trialcoxisililbutil)-, etc. hasta bis(6-trialcoxisililhexil)-polisulfuros correspondientes. Otros ejemplos no limitantes de bis(alcoxisililalquil)-polisulfuros se describen en la patente de EE.UU. n.º 3.873.489, columna 6, líneas 5-55, y en la patente de EE. UU. n.º, 5580919, en la columna 11, líneas 11-41. Otros ejemplos no limitantes de tales compuestos pueden incluir: 3,3'-bis(trimetoxisililpropil)disulfuro, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro,

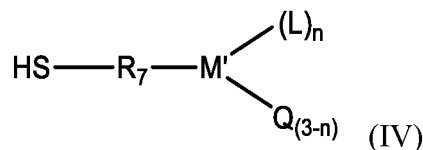
25 3,3'-bis(trimetoxisililpropil)tetrasulfuro, 2,2'-bis(trietoxisililetil)tetrasulfuro,

3,3'-bis(trimetoxisililpropil)trisulfuro, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)trisulfuro,

3,3'-bis(tributoxisililpropil)disulfuro, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil)hexasulfuro y

30 3,3'-bis(trioctoxisililpropil)tetrasulfuro y mezclas de los mismos.

El organosilano que contiene azufre también puede ser un compuesto mercaptoorganometálico representado por la siguiente Fórmula (IV):



40 Con referencia a la Fórmula (IV), M' es silicio, L es halógeno o -OR<sub>8</sub>, Q es hidrógeno, alquilo C<sub>1-12</sub>, o halo-alquilo C<sub>1-12</sub> sustituido, R<sub>7</sub> es alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, R<sub>8</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o alcoxialquilo que contiene de 2 a 12 átomos de carbono, siendo los grupos halógeno o (halo) cloro, bromo, yodo o flúor, y n es 1, 2 o 3. En una realización no limitante, pueden usarse reactivos mercaptoorganometálicos que tienen dos grupos mercapto.

Los ejemplos no limitantes de compuestos mercaptoorganometálicos útiles incluyen, pero no se limitan a, mercaptometiltrimetoxisilano, mercaptoetiltrimetoxisilano, mercaptopropiltrimetoxisilano, mercaptometiltrietoxisilano, mercaptoetiltripropoxisilano, mercaptopropiltrietoxisilano, (mercaptometil)dimetiletoxisilano, (mercaptometil)metildietoxisilano, 3-mercaptopropil-metildietoxisilano y mezclas de los mismos.

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

Además, se contempla que el organosilano que contiene azufre representado por la Fórmula (IV), que es diferente del agente de acoplamiento de organosilano antes mencionado representado por la Fórmula (I), que se puede utilizar en la etapa (a) del proceso de la presente invención, puede ser un compuesto mercaptoorganometálico en el que el grupo



mercapto está bloqueado, es decir, el átomo de mercapto hidrógeno se reemplaza por otro grupo. Los compuestos mercaptoorganometálicos bloqueados pueden tener un heteroátomo insaturado o un carbono unido directamente al azufre mediante un enlace simple. Los ejemplos no limitantes de grupos de bloqueo específicos pueden incluir éster de tiocarboxilato, éster de ditiocarbamato, éster de tiosulfonato, éster de tiosulfato, éster de tiofosfato, éster de tiofosfonato y éster de tiofosfinato.

Con algunas realizaciones no limitantes, en las que se utiliza un compuesto mercaptoorganometálico bloqueado como material de acoplamiento opcional, se puede añadir un agente de desbloqueo a la mezcla de compuestos poliméricos para desbloquear el compuesto mercaptoorganometálico bloqueado. Con algunas realizaciones no limitantes en las que están presentes agua y/o alcohol en la mezcla, un catalizador, tal como, aminas terciarias, ácidos de Lewis o tioles, se puede usar para iniciar y promover la pérdida del grupo bloqueante por hidrólisis o alcoholisis para liberar los correspondientes compuestos mercaptoorganometálicos. Los ejemplos no limitantes de mercaptosilanos bloqueados pueden incluir pero no se limitan a tioacetato de 2-trietoxisilil-1-etilo, tiooctato de 3-trimetoxi-silil-1-propilo, bis-(3-trietoxisilil-1-propil)-metilditiofosfonato, 3-trietoxisilil-1-propildimetiltiofosfinato, 3-trietoxisilil-1-propilmetiltiosulfato, 3-trietoxisilil-1-propiltoluenotiosulfonato y mezclas de los mismos.

La cantidad de estos organosilanos que contienen azufre opcionales puede variar ampliamente y puede depender del material particular seleccionado. Por ejemplo, la cantidad de estos organosilanos que contienen azufre opcionales puede ser superior al 0,1 % basado en el peso de la carga sin tratar, tal como del 0,5 % al 25 % basado en el peso de la carga sin tratar, o del 1 % al 20 %, o del 2 % al 15 %.

En determinadas realizaciones, la composición de tratamiento puede incluir además un organosilano halo-funcional, que incluye un compuesto monomérico, dimérico, oligomérico y/o polimérico que posee funcionalidad halógeno y funcionalidad alcanodioxisililo derivado de: (i) compuestos que contienen polihidroxilo en los que el grupo alcanodioxido está unido covalentemente a un solo átomo de Si a través de enlaces Si-O para formar un anillo; y/o (ii) los grupos alcanodioxido están unidos covalentemente a al menos dos átomos de Si a través de enlaces Si-O para formar un dímero, oligómero o polímero, en el que las unidades sililo adyacentes están unidas entre sí a través de estructuras alcanalcoxi puenteadas. Dichos organosilanos halo-funcionales se describen en detalle en la Solicitud de Patente Publicada de los Estados Unidos n.º 2011/0003922A1, publicado el 6 de enero de 2011, en los párrafos [0020] a [0057].

Pueden usarse mezclas de cualquiera de los agentes de acoplamiento mencionados anteriormente en el proceso de la presente invención.

Con algunas realizaciones, además del agente de tratamiento descrito anteriormente en el presente documento, la composición de tratamiento puede incluir opcionalmente además un agente no acoplante/compatibilizador primero o adicional que sea diferente del agente de tratamiento. El agente no acoplante/compatibilizador adicional se puede seleccionar entre biopolímeros saturados, ácidos grasos saturados, ácidos orgánicos saturados, emulsiones poliméricas saturadas, composición de recubrimiento de polímero saturado y mezclas de los mismos. El agente no acoplante/compatibilizador adicional puede incluir alternativamente o además un tensioactivo seleccionado entre tensioactivos aniónicos, no iónicos y anfóteros y mezclas de los mismos. Como se utiliza en el presente documento, el término tensioactivo excluye los tensioactivos de aminoácidos.

El agente no acoplante/compatibilizador adicional puede, con algunas realizaciones, estar presente en una cantidad de más del 1 % al 25 % en peso basado en el peso total de carga sin tratar, tal como la masa total de SiO<sub>2</sub> que se ha precipitado. Por ejemplo, el agente no acoplante/compatibilizador adicional se puede elegir entre las sales de ácidos grasos, sarcosinatos de alquilo, sales de sarcosinatos de alquilo y mezclas de los mismos. Se pueden encontrar ejemplos específicos no limitantes de los mismos en el documento US 7.569.107 en la columna 5, línea 9, hasta la columna 7, línea 2]. Con algunas realizaciones de la presente invención, el agente no acoplante/compatibilizador adicional puede incluir uno o más tensioactivos aniónicos seleccionados entre estearato de sodio, estearato de amonio, cocoato de amonio, laurato de sodio, cocil sarcosinato de sodio, lauroil sarcosinato de sodio, jabón de sodio de sebo, jabón de sodio de coco, miristoil sarcosinato de sodio y/o ácido de estearoil sarcosina.

El agente no acoplante/compatibilizador adicional, con algunas realizaciones, está presente en una cantidad desde más del 1 % hasta e incluyendo el 25 % en peso, por ejemplo, 2,0 % al 20,0 %, o 4 % al 15 %, o 5 % al 12 % en peso basado en el peso total de la carga sin tratar, tal como la masa total de SiO<sub>2</sub> que se ha precipitado.

Con algunas realizaciones, el agente no acoplante/compatibilizador adicional puede ser un organosilano no acoplante. Ejemplos no limitantes de silanos no acoplantes de los que se puede seleccionar el agente no acoplante/compatibilizador adicional, con algunas realizaciones, incluyen octadeciltriethoxisilano, octadeciltrichlorosilano, octadeciltrimetoxisilano, propiltriethoxisilano, propiltrimetoxisilano, propiltrichlorosilano, n-octiltrimetoxisilano, n-octiltriethoxisilano, n-octiltrichlorosilano, n-hexiltrimetoxisilano, n-hexiltriethoxisilano y/o n-hexiltrichlorosilano.

Se debe entender que, para los fines de la presente invención, cualquiera de los organosilanos antes mencionados, incluyendo el organosilano que tiene la estructura (I) como se describe anteriormente, pueden, con algunas

realizaciones, incluir hidrolizados parciales de los mismos.

Con algunas realizaciones y con referencia al proceso resumido anteriormente, si se ha incluido o no una composición de tratamiento en la suspensión sin tratar antes del secado, se puede preparar una suspensión acuosa de sílice precipitada seca (tratada o sin tratar), y, después, se puede añadir una composición de tratamiento para formar una suspensión tratada de sílice precipitada, que posteriormente se vuelve a secar para producir una sílice precipitada tratada.

De manera adicional, la sílice precipitada de cualquiera de las realizaciones anteriores puede incluirse en una mezcla de polímeros y combinarse con una composición de tratamiento como se describe anteriormente en el presente documento.

Se puede encontrar una descripción más detallada del proceso para formar la sílice tratada a continuación en los Ejemplos.

Los ácidos adecuados que se pueden usar con algunas realizaciones de la presente invención se pueden seleccionar de una amplia variedad de ácidos conocidos en la técnica. Los ejemplos no limitantes pueden incluir, pero sin limitación, ácidos minerales, ácidos orgánicos, dióxido de carbono, ácido sulfúrico o mezclas de los mismos.

Las cargas tratadas que se preparan mediante los procesos de la presente invención son adecuadas para su inclusión en composiciones poliméricas orgánicas. Los materiales de carga tratados preparados mediante el proceso de la presente invención son útiles con algunas realizaciones en composiciones de compuestos de caucho, tales como composiciones de caucho utilizadas en la fabricación de neumáticos y componentes de neumáticos tales como bandas de rodadura.

Las composiciones poliméricas en las que las cargas tratadas preparadas de acuerdo con el método de la presente invención incluyen, pero sin limitación, las descritas en Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Cuarta Edición, 1996, Volumen 19, págs. 881-904. La carga tratada preparada de acuerdo con diversas realizaciones de la presente invención se puede mezclar con el polímero o los componentes polimerizables del mismo mientras que la forma física del polímero o los componentes polimerizables están en cualquier forma líquida o componible, tal como una solución, suspensión, látex, dispersión y similares. Las composiciones poliméricas que contienen la carga tratada de la presente invención se pueden moler, mezclar, moldear y, opcionalmente, curar, de cualquier manera conocida en la técnica, para formar un artículo polimérico. Las clases de polímeros pueden incluir, pero sin limitación, resinas termoplásticas y termoendurecibles, compuestos de caucho y otros polímeros que tienen propiedades elastoméricas.

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

La cantidad de carga tratada que se puede usar en una composición polimérica puede variar ampliamente dependiendo de la composición polimérica y las propiedades deseadas del artículo que se va a formar a partir de la composición polimérica. Por ejemplo, la cantidad de carga tratada presente en la composición polimérica puede oscilar entre el 5 y el 70 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica.

Con algunas realizaciones no limitantes, la composición polimérica puede incluir un caucho orgánico. Los ejemplos no limitantes de tales cauchos pueden incluir, pero no se limitan a, caucho natural; los formados a partir de la homopolimerización del butadieno y sus homólogos y derivados tales como: cis-1,4-poliisopreno; 3,4-poliisopreno; cis-1,4-polibutadieno; trans-1,4-polibutadieno; 1,2-polibutadieno; y los formados por la copolimerización de butadieno y sus homólogos y derivados con uno o más monómeros copolimerizables que contienen insaturación etilénica como estireno y sus derivados, vinilpiridina y sus derivados, acrilonitrilo, isobutileno y acrilatos sustituidos con alquilo tales como metacrilato de metilo. Otros ejemplos no limitantes pueden incluir caucho de copolímero de estireno-butadieno compuesto de varios porcentajes de estireno y butadieno y que emplean los diversos isómeros de butadieno según se desee (a continuación en el presente documento "SBR"); terpolímeros de polímeros de estireno, isopreno y butadieno y sus diversos isómeros; composiciones de caucho de copolímero y terpolímero a base de acrilonitrilo; y composiciones de caucho a base de isobutileno; o una mezcla de los mismos, como se describe en, por ejemplo, en las patentes de los EE.UU. n.º 4.530.959; 4.616.065; 4.748.199; 4.866.131; 4.894.420; 4.925.894; 5.082.901; y 5.162.409.

Los ejemplos no limitantes de polímeros orgánicos adecuados pueden incluir copolímeros de etileno con otras alfa

- olefinas altas como propileno, buteno-1 y penteno-1 y un monómero de dieno. Los polímeros orgánicos pueden ser de bloque, aleatorios o secuenciales y se pueden preparar mediante métodos conocidos en la técnica tales como, pero sin limitación, procesos de polimerización en emulsión (por ejemplo, e-SBR) o en solución (por ejemplo, s-SBR). Otros ejemplos no limitantes de polímeros para su uso en la presente invención pueden incluir aquellos que están
- 5 parcial o totalmente funcionalizados, incluidos polímeros acoplados o ramificados en estrella. Ejemplos no limitantes adicionales de cauchos orgánicos funcionalizados pueden incluir caucho de policloropreno, de clorobutilo y de bromobutilo, así como caucho de isobutileno-co-parametilestireno bromado. En una realización no limitante, el caucho orgánico puede ser polibutadieno, s-SBR y mezclas de los mismos.
- 10 La composición polimérica puede ser un caucho curable. La expresión "caucho curable" pretende incluir tanto caucho natural como sus diversas formas crudas y regeneradas, así como diversos cauchos sintéticos. En realizaciones no limitantes alternativas, el caucho curable puede incluir combinaciones de SBR y caucho de butadieno (BR), SBR, BR y caucho natural y cualquier otra combinación de materiales previamente descritos como cauchos orgánicos. En la descripción de la presente invención, las expresiones "caucho", "elastómero" y "elastómero de caucho" pueden usarse
- 15 indistintamente, a menos que se indique lo contrario. La expresión "composición de caucho", "caucho compuesto" y "compuesto de caucho" pueden usarse indistintamente para hacer referencia a caucho que se ha combinado o mezclado con diversos ingredientes y materiales, y tales expresiones son bien conocidas por aquellos que son expertos en la técnica de mezclado de caucho o de compuestos de caucho.
- 20 Las composiciones de caucho que incluyen la carga tratada producida por el proceso de la presente invención y que pueden usarse en la fabricación de una miríada de artículos de caucho, tales como, por ejemplo, un neumático, al menos uno de sus componentes, por ejemplo, la banda de rodadura, comprende la composición de caucho curado, así como otros artículos de caucho como suelas de zapatos, mangueras, sellos, forros de cable, juntas, correas y similares. Las composiciones de caucho que comprenden la carga tratada producida por el proceso de la presente
- 25 invención son particularmente ventajosas para su uso en la fabricación de bandas de rodadura de neumáticos que presentan baja resistencia a la rodadura y alta resistencia al desgaste, incluso cuando las bandas de rodadura de los neumáticos se basan en caucho natural. Por otra parte, con algunas realizaciones, pueden conseguirse temperaturas de curado más bajas para tales composiciones de caucho natural que contienen la carga tratada producida por el proceso de la presente invención.
- 30 La carga tratada de la presente invención (como un polvo, gránulo, microgránulo, suspensión, suspensión acuosa o suspensión de disolvente) se puede combinar con material base, es decir, material utilizado en el producto que se debe fabricar, para formar una mezcla denominada mezcla madre. En la mezcla madre, la carga tratada puede estar presente en mayor concentración que en el producto final. Normalmente, se añaden alícuotas de esta mezcla a las
- 35 cantidades del tamaño de producción durante las operaciones de mezcla para ayudar a dispersar uniformemente cantidades muy pequeñas de dichos aditivos en las composiciones poliméricas, por ejemplo, plásticos, cauchos y composiciones de recubrimiento.
- 40 La carga tratada se puede combinar con polímeros en emulsión y/o solución, por ejemplo, caucho orgánico que comprende solución de estireno/butadieno (SBR), caucho polibutadieno o una mezcla de los mismos, para formar una mezcla madre. Una realización contemplada es una mezcla madre que comprende una combinación de caucho orgánico, disolvente inmiscible en agua, carga tratada y opcionalmente, aceite de procesamiento. Tal producto puede ser suministrado por un productor de caucho a un fabricante de neumáticos. El beneficio para el fabricante de
- 45 neumáticos de utilizar una mezcla madre es que la carga tratada se dispersa uniformemente en el caucho, lo que da como resultado minimizar el tiempo de mezcla para producir el caucho compuesto. La mezcla madre puede contener de 10 a 150 partes de sílice tratada por 100 partes de caucho (phr), preferentemente, de 20 a 130 phr, más preferentemente, de 30 a 100 phr, y lo más preferentemente, de 50 a 80 phr.
- 50 La presente invención se describe más particularmente en los siguientes ejemplos, que pretenden ser solamente ilustrativos, ya que numerosas modificaciones y variaciones en los mismos serán evidentes para los expertos en la materia. A menos que se especifique de otro modo, todas las partes y todos los porcentajes son en peso.

## Ejemplos

### 55 Parte 1 - Pruebas analíticas

- Los valores de área superficial de CTAB de sílice indicados en los ejemplos de la presente solicitud se determinaron usando una solución de CTAB y el método descrito a continuación. El análisis se realizó usando un titulador automático Metrohm 751 Titrino, equipado con una bureta intercambiable "Snap-In" de Metrohm de 50 mililitros y un colorímetro
- 60 de sonda Brinkmann Modelo PC 910 equipado con un filtro de 550 nm. Adicionalmente, se usa un Mettler Toledo HB43 o equivalente para determinar la pérdida de humedad de 105 °C de la sílice y se usó una centrifuga Fisher Scientific Centrifric™ modelo 225 para separar la sílice y la solución de CTAB residual. El exceso de CTAB se determinó por auto titulación con una solución de AEROSOL® OT (sulfosuccinato de dioctilsodio, disponible en Cytec Industries, Inc.) hasta alcanzar la turbidez máxima, que se detectó con la sonda de colorímetro. El punto de turbidez máxima se
- 65 toma como correspondiente a una lectura de milivoltios de 150. Conociendo la cantidad de CTAB adsorbida para un peso dado de sílice y el espacio ocupado por la molécula de CTAB, el área de superficie específica externa de la sílice

se calcula y se expresa como metros cuadrados por gramo en peso seco.

Las soluciones necesarias para la prueba y la preparación incluían un tampón de pH 9,6, bromuro de cetil [hexadecil] trimetil amonio (CTAB, también conocido como bromuro de hexadecil trimetil amonio, de calidad técnica), AEROSOL® OT e hidróxido de sodio IN. La solución tampón de pH 9,6 se preparó disolviendo 3,101 g de ácido ortobórico (99 %; calidad técnica, cristalino) en un matraz aforado de un litro, conteniendo 500 mililitros de agua desionizada y 3,708 gramos de sólidos de cloruro de potasio (Fisher Scientific, Inc., calidad técnica, cristalino). Usando una bureta, se añadieron 36,85 mililitros de la solución de hidróxido de sodio IN. La solución se mezcló y se enrasó.

La solución de CTAB se preparó usando 11,0 g +/- 0,005 g de CTAB en polvo en un plato de pesaje. El polvo de CTAB se transfirió a un vaso de precipitados de 2 litros y el plato de pesaje se enjuagó con agua desionizada. Se añadieron aproximadamente 700 mililitros de la solución tampón de pH 9,6 y 1000 mililitros de agua destilada o desionizada al vaso de precipitados de 2 litros y se agitó con una barra de agitación magnética. Se colocó un vidrio de reloj grande sobre el vaso de precipitados y el vaso de precipitados se agitó a temperatura ambiente hasta que el polvo de CTAB se disolvió por completo. La solución se transfirió a un matraz aforado de 2 litros, enjuagando el vaso de precipitados y la barra de agitación con agua desionizada. Se dejó que las burbujas se disiparan y la solución se enrasó con agua desionizada. Se agregó una barra de agitación grande y la solución se mezcló en un agitador magnético durante aproximadamente 10 horas. La solución CTAB se puede utilizar después de 24 horas y solo durante 15 días. La solución de AEROSOL® OT se preparó utilizando 3,46 g +/- 0,005 g, que se colocó en un plato de pesaje. El AEROSOL® OT en el plato de pesaje se enjuagó en un vaso de precipitados de 2 litros, que contenía aproximadamente 1500 mililitros de agua desionizada y una barra de agitación grande. La solución de AEROSOL® OT se disolvió y se enjuagó en un matraz aforado de 2 litros. La solución se diluyó hasta la marca de volumen de 2 litros en el matraz aforado. La solución de AEROSOL® OT se dejó madurar durante un mínimo de 12 días antes de su uso. La vida útil de la solución de AEROSOL® OT es de 2 meses a partir de la fecha de preparación.

Antes de la preparación de la muestra del área de superficie, el pH de la solución de CTAB se verificó y se ajustó según sea necesario a un pH de 9,6 +/- 0,1 utilizando una solución de hidróxido de sodio IN. Para los cálculos de prueba, se preparó y analizó una muestra blanco. Se pipetearon 5 mililitros de la solución de CTAB y se añadieron 55 mililitros de agua desionizada en un vaso de precipitados de 150 mililitros y se analizaron en un titulador automático Metrohm 751 Titrino. El titulador automático se programó para la determinación del blanco y las muestras con los siguientes parámetros: Densidad del punto de medición = 2, Deriva de la señal = 20, Tiempo de equilibrio = 20 segundos, Volumen inicial = 0 ml, Volumen de parada = 35 ml y punto final fijo = 150 mV. La punta de la bureta y la sonda del colorímetro se colocaron justo debajo de la superficie de la solución, colocada de manera que la punta y la longitud de la trayectoria de la sonda fotográfica estuvieron completamente sumergidas. Tanto la punta como la sonda fotográfica estaban esencialmente equidistantes del fondo del vaso de precipitados y sin tocarse entre sí. Con agitación mínima (ajuste de 1 en el agitador Metrohm 728), el colorímetro se ajustó al 100 % de T antes de cada blanco y se inició la determinación y titulación de la muestra con la solución de AEROSOL® OT. El punto final se registró como el volumen (ml) de titulante a 150 mV.

Para la preparación de la muestra de prueba, se pesaron aproximadamente 0,30 gramos de sílice en polvo en un recipiente de 50 mililitros que contenía una barra de agitación. Las muestras de sílice granulada, se mezclaron (antes de moler y pesar) para obtener una submuestra representativa. Se utilizó un molino del tipo de molino de café para moler materiales granulados. A continuación, se pipetearon 30 mililitros de la solución de CTAB con pH ajustado en el recipiente de muestra que contenía los 0,30 gramos de sílice en polvo. La solución de sílice y CTAB se mezcló a continuación en un agitador durante 35 minutos. Cuando se completó la mezcla, la sílice y la solución de CTAB se centrifugaron durante 20 minutos para separar la sílice y el exceso de solución de CTAB. Cuando se completó el centrifugado, se pipeteó la solución de CTAB en un recipiente limpio menos los sólidos separados, y que se denominó "centrifugado". Para el análisis de la muestra, se colocaron 50 mililitros de agua desionizada en un vaso de precipitados de 150 mililitros que contenía una barra de agitación. A continuación, se pipetearon 10 mililitros de la muestra centrifugada para su análisis en el mismo vaso de precipitados. La muestra se analizó utilizando la misma técnica y procedimiento programado que se utilizó para la solución blanco.

Los valores de área de superficie BET dados en los ejemplos de la presente solicitud se determinaron de acuerdo con el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) de acuerdo con la norma ASTM D1993-03. El área de superficie BET puede determinarse ajustando cinco puntos de presión relativa a partir de una medición isotérmica de adsorción de nitrógeno realizada con un instrumento Tristar 3000™ de Micromeritics. Una estación FlowPrep-060™ proporcionó calor y un flujo de gas continuo para preparar muestras para su análisis. Antes de la adsorción de nitrógeno, las muestras de sílice se secaron calentándolas a una temperatura de 160 °C en nitrógeno en flujo (grado P5) durante al menos una (1) hora.

Los valores de porcentaje en peso de carbono (C) y azufre (S) informados en los ejemplos de la presente solicitud se determinaron usando un analizador elemental Flash 2000. Este sistema se estableció para monitorizar el carbono y el azufre. Los parámetros típicos incluyeron: el horno de combustión se ajusta a 950 °C, la temperatura del horno de GC se establece en 65 °C, el caudal de gas helio portador se establece en 140 ml/min, el caudal de gas helio de referencia se establece en 100 ml/min, el caudal de oxígeno se establece en 250 ml/min y el tiempo de inyección de oxígeno de 5 segundos. Para una ejecución determinada, normalmente se procesaron patrones de calibración, muestras y

controles. Se añadió a cada 8-10 mg de pentóxido de vanadio ( $V_2O_5$ ). El tamaño de la muestra fue de entre 2 y 4 mg y se sellaron en cápsulas de estaño antes del análisis. Si el estándar de control no estaba dentro de  $\pm 10$  % relativo del valor aceptado conocido o las muestras analizadas por duplicado no coinciden ( $\pm 5$  % relativo), se volvió a analizar toda la ejecución de la muestra.

Los valores porcentuales en peso de mercaptano (SH) informados en los ejemplos de la presente solicitud se determinaron usando un método de titulación por retroceso. Las muestras se dispersaron en 75 ml de 2-propanol, seguido de la adición de un exceso de solución de yodo 0,1 N. A continuación, la solución de prueba se lavó abundantemente con nitrógeno, se tapó y se dejó agitar durante 15 minutos. Posteriormente, el yodo sin reaccionar se tituló por retroceso con tiosulfato de sodio 0,05 N estandarizado hasta un punto final incoloro.

## Parte 2 - Procedimientos y equipo de prueba de compuestos

Métodos y equipo de prueba utilizados		
Propiedad de caucho	Método de ensayo	Equipo
Proceso	ASTM D1646-00	Viscosímetro Alpha Technologies Mooney MV2000
Curado	ASTM D2084-01	Monsanto MDR2000
Tensión/deformación	ASTM D412-98A	Instron 4204/4400R
Densidad (agua)	ISO 2787-2008	Mettler Toledo XS203S con kit de densidad
Rebote	ISO 4662	Zwick 5109
Dureza	ASTM D2240-02, Shore A	Durómetro digital Zwick
Propiedades dinámicas	ASTM D5992-96, geometría de placas paralelas	Reómetro Ares-G2
Dispersión de carga	ISO 11345, método B, Ampliación 100X, Ref. Lib. G (CB / Sílice)	Optigrade AB DisperGrader 1000 NT+
Resistencia a la abrasión	ASTM D-5963-97A	Probador de abrasión Hampden modelo APH-40 DIN

## Ejemplo A

Se añadió agua (74,9 litros) al tanque del reactor de 150 l y se calentó a 87 °C mediante calor indirecto en la bobina de vapor. Se añadió silicato de sodio (3,0 l) a una velocidad de 560 ml/min para lograr una concentración de  $Na_2O$  de 2,6 g/l y un índice de acidez de 7,8. La concentración de  $Na_2O$  y el índice de acidez se confirmaron titulando la mezcla de silicato de sodio/agua usando el método de titulación de  $Na_2O$  y el método de titulación del índice de acidez descritos anteriormente. La temperatura se ajustó según fue necesario a 87 °C mediante calentamiento indirecto de la bobina de vapor y se inició la etapa de precipitación. El reactor de 150 litros se agitó mediante el agitador del tanque principal. Se dejó encendido el agitador principal y se inició una etapa de precipitación de adición simultánea. Se añadieron simultáneamente silicato de sodio (50,4 litros) y 3,2 litros de ácido sulfúrico durante un período de 90 minutos. El silicato de sodio se añadió a través de un tubo abierto cerca del fondo del tanque a una velocidad de 560 ml/min y el ácido sulfúrico se añadió directamente por encima de las paletas del mezclador secundario de alta velocidad. La velocidad de adición de ácido promedió 36,0 ml/min durante el transcurso de la etapa de adición simultánea de 90 minutos.

Al final del paso de adición simultánea, se inició un paso de envejecimiento de 100 minutos. El pH de la solución se ajustó a 8,5 usando ácido sulfúrico. Se apagó el agitador secundario de alta velocidad. Se rociaron lentamente 1244 g de estearato de sodio en el reactor durante el transcurso de 15 a 20 minutos. La mezcla de reacción completó el envejecimiento con agitación durante el resto de los 100 minutos. La temperatura se mantuvo a 87 °C. Una vez completado el paso de envejecimiento, se añadió ácido sulfúrico para alcanzar un pH final del lote de 4,8.

La mezcla se bombeó a un filtro prensa y se lavó hasta que la conductividad del agua de enjuague midió menos de 1000 microsiemens. Aproximadamente el 75 % de la masa de sílice inicial esperada se recuperó y se transfirió de nuevo a un reactor de 150 l. Se agregaron aproximadamente 20 litros de agua corriente a temperatura ambiente y la torta de filtración se volvió a licuar usando el agitador principal. En este punto, se añadieron 710 gramos de clorhidrato de L-cisteína monohidratado en una relación de tratamiento de ~ 7,0 partes por cien de sílice (PHS). El pH se elevó a 4,0 con NaOH al 50 % y se dejó reposar durante 48 horas antes de volver a pasar a través del filtro prensa hasta que el agua de enjuague alcanzó una conductividad de 1000 microsiemens.

La torta de filtración resultante se volvió a suspender con agua para formar una suspensión bombeable y se secó por aspersión usando un secador por aspersión Niro (Modelo de utilidad 5 con atomizador rotatorio Tipo FU-1, comprado a Niro, Inc.). El polvo secado por pulverización se granuló usando un compactador de rodillos Alexanderwerk

WP120X40 en las siguientes condiciones; velocidad de husillo = 55 rpm, velocidad de rodillo 4,5 rpm, velocidad de la trituradora = 55 rpm, presión hidráulica = 25 bar y tamaño de la malla del tamiz de ~ 7. Las propiedades físicas de las sílices sintetizadas se resumen en la Tabla 1, que demuestran que el aminoácido cisteína coloca un contenido de azufre medible en la superficie de la sílice.

5

**Tabla 1 - Propiedades físicas y químicas**

Ejemplo	Descripción del tratamiento	CTAB, m <sup>2</sup> /g	BET, m <sup>2</sup> /g	S, % en peso
CE-A.1 (comparativo)	Ninguna	160,0	160,0	---
A.2	1-cisteína (7 PHS) y ácido esteárico (6 PHS)	99,0	118,0	0,23

**Formulación I de la banda de rodadura modelo pasajeros**

10 En la Tabla 2 se muestran las formulaciones de banda de rodadura modelo pasajeros utilizadas para comparar las sílices inventiva y comparativa del Ejemplo A. Se utilizó un mezclador Kobelco Stewart Boiling Inc. de 1,89 litros (l) (Modelo "00") equipado con 4 rotores de alas y un molino de caucho de dos rodillos Farrel de 12 pulgadas para mezclar los ingredientes según la norma ASTM D3182-89.

15 Las formulaciones se mezclaron usando una pasada no productiva, dejando que el compuesto se enfríe, seguido de un acabado en molino en un molino de dos rodillos. Para la primera pasada, la velocidad del mezclador se ajustó a 85 rpm y una temperatura inicial de 65,55 °C (150 °F). Tanto la solución SBR, BUNA® VSL 5228-2 (contenido de vinilo: 52 %; contenido de estireno: 28 %; Contenido de aceite del extracto aromático destilado tratado (TDAE): 37,5 partes por cien caucho (phr); Viscosidad Mooney (ML(1+4) 100 °C): 50) obtenido comercialmente de LANXESS, y caucho de butadieno (BR), BUDENE™ 1207 (contenido de cis 1,4 al 98 %; Viscosidad Mooney (ML(1+4) 100 °C): 55) obtenido comercialmente de The Goodyear Tire & Rubber Company, se añadieron los polímeros al mezclador. Después de 30 segundos en el ciclo de mezcla, se añadió la mitad de la sílice de prueba al mezclador con todo el silano (si se indica). Después de otros 30 segundos en el ciclo de mezcla, se añadió al mezclador la otra mitad de la sílice de prueba, así como el aceite de procesamiento VIVATEC® 500 TDAE obtenido comercialmente de H & R Group Inc. Después de otros 30 segundos en el ciclo de mezcla, el ariete fue levantado y la rampa barrida, es decir, se levantó la cubierta de la rampa de entrada y cualquier material que se encontrara en la rampa se devolvió al mezclador y se bajó el ariete. Después de otros 30 segundos en el ciclo de mezcla, la combinación de óxido de cinc con tratamiento superficial Kadox®-720C, obtenido comercialmente de Zinc Corporation of America, ácido esteárico de grado de caucho, obtenido comercialmente de R.E. Carroll, antiozonante Stangard SANTOFLEX® 13, descrito como N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, obtenido comercialmente de Harwick Standard y cera de hidrocarburo antiozonante SUNPROOF® Improved obtenida comercialmente de ADDIVANT™ USA, LLC se añadió a la mezcladora. Después de otros 30 segundos, se levantó el ariete y se barrió la rampa. A partir de los 150 segundos del ciclo de mezcla en adelante, la velocidad de la mezcladora se ajustó hasta alcanzar y/o mantener una temperatura de 170 °C +/- 15 °C (338 °F +/- 5 °F) durante un período de tiempo de 390 segundos. La primera pasada se dejó caer a una temperatura de 170 °C +/- 15 °C (338 °F +/- 5 °F) después de aproximadamente 540 segundos de tiempo total de mezcla.

40 Azufre Rubber Makers ("azufre RM"), 100 % activo, obtenido comercialmente de Taber, Inc., SANTOCURE® CBS, n-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida obtenida comercialmente de Harwick Standard, y la difenilguanidina, obtenida comercialmente de Harwick Standard Inc., se mezclaron en la mezcla madre de primera pasada en un molino de caucho de dos rodillos. La molienda se realizó durante aproximadamente 5 minutos realizando 5 cortes laterales y 5 pasadas finales.

**Tabla 2: Formulación I de la banda de rodadura modelo pasajeros**

		CE-A.1A	A.2A
<b>PASADA 1</b>			
Etapas del programa de mezcla	Adiciones	Peso, gramos	
POLÍMEROS	VLS 5228-2	<b>450,19</b>	<b>450,19</b>
	BR 1207	<b>109,16</b>	<b>109,16</b>
SÍLICE CE A.1	Sílice	<b>188,64</b>	<b>0,0</b>
SÍLICE CE A.1		<b>188,64</b>	<b>0,0</b>
SÍLICE A.2	Sílice	<b>0,0</b>	<b>188,64</b>
SÍLICE A.2		<b>0,0</b>	<b>188,64</b>
	VIVATEC® 500	<b>21,83</b>	<b>21,83</b>
OTRO	Óxido de cinc (720C)	<b>10,92</b>	<b>10,92</b>
	Ácido esteárico	<b>4,37</b>	<b>4,37</b>
	SANTOFLEX® 13	<b>8,73</b>	<b>8,73</b>
	SUNPROOF® Improved	<b>6,55</b>	<b>6,55</b>
	Peso subtotal:	<b>989,03</b>	<b>989,03</b>

(continuación)

	CE-A.1A	A.2A
<b>LA MEZCLA SE DESLAMINÓ EN APROXIMADAMENTE 0,085"</b>		
<b>LA MEZCLA SE ENFRIÓ ANTES DEL ACABADO EN MOLINO DESPUÉS DE UN MÍNIMO DE UNA HORA DE REPOSO</b>		
<b>ACABADO EN MOLINO</b>	Adiciones	Peso, gramos
	<b>Mezcla madre (de la pasada 1)</b>	<b>989,03</b>
	Azufre RM	<b>8,73</b>
	SANTOCURE® CBS	<b>13,10</b>
	DPG	<b>2,18</b>
	<b>18 PASADAS FINALES</b>	
	Peso total:	<b>1013,05</b>

Las muestras de prueba de tensión/deformación se curaron durante 30" a 150 °C, mientras que todas las demás muestras de prueba se curaron durante 40" a 150 °C. La preparación y el análisis de las muestras se realizaron utilizando los procedimientos y el equipo que se muestran en la Parte 2 (arriba). Las propiedades de rendimiento del compuesto se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3: Resultados de la formulación de la banda de rodadura modelo pasajeros**

<b>BANDA DE RODADURA DE NEUMÁTICO MODELO PASAJEROS</b>					
Ejemplo	CE A.1A	A.2A*	A.2B*	A.2C	A.2D
Sílice, phr (N.º de ejemplo)	80,0 (CE-A.1)	80,0 (A.2)	80,0 (A.2)	80,0 (A.2)	80,0 (A.2)
Si-69 bis (trietoxisilil propil) tetrasulfuro disponible de Evonik	7,0	0,0	7,0	0,0	7,0
Azufre RM, phr	1,4	2,0	2,0	1,4	1,4
CBS, phr	1,7	3,0	3,0	1,7	1,7
DPG, phr	2,0	0,5	0,5	2,0	2,0
Tiempo de prevulcanización (TS2), minutos	3,2	5,4	7,3	4,3	3,6
Tiempo de curado (TC90), minutos	19,2	29,7	22,7	15,3	25,7
M <sub>L</sub> (1+4), MU	82,7	66,5	79,2	64,9	101,0
M <sub>H</sub> -M <sub>L</sub>	21,1	17,5	25,2	11,1	21,2
Tracción, MPa	17,7	16,4	15,4	17,6	16,4
Ejemplo	CE A.1A	A.2A*	A.2B*	A.2C	A.2D
Alargamiento	328	449	247	568	280
Dureza, Shore A	58	52	58	49	54
Tenacidad (Tracción*alargamiento), MPa *	5806	7364	3804	9997	4592
RDS - barrido de temperatura, 1 Hz, 2 % de deformación					
Tan delta 60 °C	0,066	0,064	0,035	0,083	0,051
Tan delta 0 °C	0,366	0,324	0,280	0,325	0,280
Delta tan delta 0 °C-60 °C	0,301	0,260	0,245	0,241	0,229
RDS - barrido de deformación, 30 C, 1 Hz					
G' al 0,5 %, MPa	2,06	1,3	1,6	1,2	1,6
* Se encontró que el paquete de curado para sílices tratadas con azufre se optimizó utilizando un paquete de curado ligeramente diferente al del ejemplo comparativo en trabajos anteriores.					

- 10 El material de cisteína sin agente de acoplamiento Si-69 produce un compuesto que tiene una viscosidad Mooney ML (1+4) más baja que el control comparativo, tenacidad mejorada, similar resistencia a la rodadura y una reducción en la interacción carga-carga. Cuando se usa Si-69 en combinación con cisteína, se observa una caída en la resistencia a la rodadura (como lo indica la tangente delta a 60 °C) y se observa un alargamiento menor que indica que el refuerzo está dado por la cisteína.

15

**Ejemplo B**

- Se produjo una suspensión de sílice precipitada mediante la neutralización con ácido sulfúrico de un silicato de sodio. Esta suspensión se filtró y se lavó para producir una torta de filtración. Esta torta de filtración se mezcló con una pala Cowles para formar una suspensión sólida en líquido. Se determinó el porcentaje de sólidos de esta suspensión espesa licuada y se usó para determinar la cantidad de tratamiento aplicado para los ejemplos respectivos de acuerdo con la Ecuación 1. La L-arginina (98,5 %; Sigma Aldrich) y se mezcló con una pala Cowles durante un mínimo de 10 minutos. A continuación, esta suspensión tratada se secó en un secador por pulverización Niro (temperatura de

20

entrada de aproximadamente 400 °C; temperatura de salida alrededor de 105 °C). El contenido de humedad de los polvos secados por pulverización estaba entre el 4 y el 7 por ciento en peso. Los polvos secados por aspersión se granularon usando un compactador de rodillos Alexanderwerk WP 120 x 40 usando una velocidad de husillo de alimentación de 54,5 rpm, una velocidad del compactador de rodillos de 4,6 rpm, una velocidad de la trituradora de 55,0 rpm, un espacio de tamiz de 1,5 mm, una presión de vacío de 26,2 BAR y una presión de granulación de 20 BAR. Las propiedades físicas y químicas se muestran en la Tabla 4.

**Ecuación 1:** Tratamiento (g) = Peso de la suspensión (g) \* sólidos (% en peso/100) \* 1,00 %

TABLA 4 - Propiedades físicas de la sílice tratada

Ejemplo	Descripción del tratamiento	CTAB, m <sup>2</sup> /g	BET, m <sup>2</sup> /g
CE-B.1 (Comp.)	Ninguna	133,0	134,0
B.2	~1 % en peso de L-arginina	127,0	116,0

La sílice se mezcló con el compuesto de caucho indicado en el Ejemplo A. Las propiedades de los compuestos de caucho se muestran en la Tabla 5.

**Tabla 5: Resultados de la formulación de la banda de rodadura modelo pasajeros**

<b>BANDA DE RODADURA DE NEUMÁTICO MODELO PASAJEROS</b>			
Ejemplo	CE-B.1	B.2A	B.3A
Descripción del tratamiento	Ninguno (comparativo)	L-arginina	L-arginina
Sílice, phr (N.º de ejemplo)	80,0 (CE-B.1)	80,0 (B.2)	80,0 (B.2)
Si -69, phr	7,0	0,0	7,0
Azufre RM, phr	1,4	1,4	1,4
CBS, phr	1,7	1,7	1,7
DPG, phr	2,0	2,0	2,0
Tiempo de prevulcanización (TS2), minutos	3,6	2,6	2,9
Tiempo de curado (TC90), minutos	30,9	33,5	22,8
M <sub>L</sub> (1+4), MU	82,1	72,9	72,1
M <sub>H</sub> -M <sub>L</sub>	22,35	15,2	20,9
Tracción, MPa	19,1	13,9	16,7
Alargamiento	339,0	521	279,0
Dureza, Shore A	58,0	53,0	56,0
Tenacidad (Tracción * alargamiento), MPa * %	6475	7242	4659
RDS - barrido de temperatura, 1 Hz, 2 % de deformación			
Tan delta 60 °C	0,053	0,088	0,045
Tan delta 0 °C	0,323	0,351	0,312
Delta tan delta 0 °C-60 °C	0,270	0,263	0,267
RDS - barrido de deformación, 30 C, 1 Hz			
G' al 0,5 %, MPa	1,9	2,1	1,6

Se observa que la presencia de L-arginina reduce el tiempo de curado (T<sub>c</sub> 90) con respecto al ejemplo comparativo CE-B.1A. Además, hay una reducción de la resistencia a la rodadura (tangente delta a 60 °C), viscosidad Mooney (ML (1+4)) y la interacción carga-carga como lo indica la baja deformación G' cuando se usa junto con el silano Si-69.



## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir sílice precipitada tratada, que comprende:

- 5 (a) combinar un silicato de metal alcalino y un ácido para formar una suspensión que comprende sílice sin tratar, en donde dicha sílice sin tratar no se ha secado previamente;
- (b) tratar dicha suspensión con una composición de tratamiento que comprende un agente de tratamiento, formando así una suspensión de carga tratada; y
- 10 (c) secar dicha suspensión de carga tratada para producir sílice precipitada tratada, en donde dicho agente de tratamiento comprende al menos uno de,
- (i) un aminoácido; y/o
- (ii) un polipéptido.

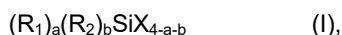
15 2. Un proceso para producir sílice precipitada tratada, que comprende:

- (a) combinar un silicato de metal alcalino y un ácido para formar una suspensión sin tratar que comprende sílice sin tratar, en donde dicha sílice sin tratar no se ha secado previamente;
- 20 (b) secar la suspensión sin tratar para producir sílice precipitada seca;
- (c) formar una suspensión acuosa de la sílice precipitada seca con una composición de tratamiento que comprende un agente de tratamiento, y, opcionalmente, un agente de acoplamiento y/o, opcionalmente, un agente no acoplante para formar una suspensión de sílice precipitada tratada; y
- (d) secar la suspensión de sílice precipitada tratada para producir una sílice precipitada tratada seca, en donde dicho agente de tratamiento comprende al menos uno de,
- 25 (i) un aminoácido; y/o
- (ii) un polipéptido.

30 3. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicho silicato de metal alcalino comprende silicato de litio, silicato de sodio y/o silicato de potasio.

4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en donde el agente de tratamiento comprende dicho polipéptido o el aminoácido es al menos uno de cisteína, cistina, arginina, histidina, tirosina, metionina y prolina.

35 5. El proceso de la reivindicación 1, en donde la composición de tratamiento comprende además un agente de acoplamiento de organosilano representado por la siguiente Fórmula (I):



40 en la que cada  $R_1$  es independientemente un grupo hidrocarbilo que comprende de 1 a 36 átomos de carbono y un grupo funcional, en donde el grupo funcional del grupo hidrocarbilo es vinilo, alilo, hexenilo, epoxi, glicidoxi, (met)acriloxi, sulfuro, isocianato, polisulfuro, mercapto o halógeno; cada  $R_2$  es independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 36 átomos de carbono o hidrógeno, X es independientemente halógeno o alcoxi que tiene de 1 a 36 átomos de carbono; a es 0, 1, 2 o 3; b es 0, 1 o 2; (a+b) es 1, 2 o 3; siempre que cuando b es 1, (a+b) es 2

45 o 3.

6. El proceso de la reivindicación 5, en donde la composición de tratamiento comprende además un organosilano diferente del organosilano representado por la Fórmula (I) o un agente no acoplante seleccionado entre un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico, un tensioactivo anfótero y combinaciones de los mismos, presente en una cantidad de más del 1 % al 25 % en peso basado en el peso de la carga sin tratar.

50

7. El proceso de la reivindicación 1, en donde la composición de tratamiento comprende además un agente de acoplamiento que comprende un organosilano seleccionado entre el grupo que consiste en (4-clorometil-fenil)trimetoxisilano, (4-clorometil-fenil)triethoxisilano, [2-(4-clorometil-fenil)-etil]trimetoxisilano, [2-(4-clorometil-fenil)-etil]triethoxisilano, (3-cloro-propenil)-trimetoxisilano, (3-cloro-propenil)-triethoxisilano, (3-cloro-propil)-trimetoxisilano, (3-cloro-propil)-triethoxisilano, trimetoxi-(2-p-tolil-etil)silano y triethoxi-(2-p-tolil-etil)silano y combinaciones de los mismos, o un agente no acoplante y en donde el agente no acoplante es uno o más de un biopolímero, ácido graso, ácido orgánico, emulsión polimérica, composición de recubrimiento polimérico y combinaciones de los mismos, y en donde el agente no acoplante difiere del agente de tratamiento.

55

60

8. El proceso de la reivindicación 1, en donde la composición de tratamiento comprende además un agente no acoplante seleccionado entre un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico, un tensioactivo anfótero y combinaciones de los mismos, presente en una cantidad de más del 1 % al 25 % en peso basado en el peso de la carga sin tratar.

65

9. Una composición de caucho que comprende una carga tratada producida por medio del proceso para producir una

carga tratada, que comprende:

(a) tratar una suspensión que comprende una carga no tratada, en donde dicha carga no tratada no se ha secado previamente, con una composición de tratamiento que comprende un agente de tratamiento, formando así una suspensión de carga tratada; y

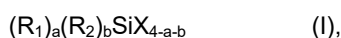
(b) secar dicha suspensión de carga tratada para producir una carga tratada, en donde dicho agente de tratamiento comprende al menos uno de,

(i) un aminoácido; y/o

(ii) un polipéptido, en donde dicha carga sin tratar se elige entre silicato de aluminio, gel de sílice, sílice coloidal, sílice precipitada y mezclas de los mismos, preferentemente en donde la carga comprende sílice precipitada.

10. La composición de caucho de la reivindicación 9, en donde el agente de tratamiento comprende dicho polipéptido o el aminoácido es al menos uno de cisteína, cistina, arginina, histidina, tirosina, metionina y prolina.

11. La composición de caucho de la reivindicación 9, en donde la composición de tratamiento comprende además un agente de acoplamiento de organosilano representado por la siguiente Fórmula (I):



en la que cada  $R_1$  es independientemente un grupo hidrocarbilo que comprende de 1 a 36 átomos de carbono y un grupo funcional, en donde el grupo funcional del grupo hidrocarbilo es vinilo, alilo, hexenilo, epoxi, glicidoxi, (met)acriloxi, sulfuro, isocianato, polisulfuro, mercapto o halógeno; cada  $R_2$  es independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 36 átomos de carbono o hidrógeno, X es independientemente halógeno o alcoxi que tiene de 1 a 36 átomos de carbono; a es 0, 1, 2 o 3; b es 0, 1 o 2; (a+b) es 1, 2 o 3; siempre que cuando b es 1, (a+b) es 2 o 3.

12. La composición de caucho de la reivindicación 11, en donde la composición de tratamiento comprende además un organosilano diferente del organosilano representado por la Fórmula (I) o un agente no acoplante seleccionado entre un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico, un tensioactivo anfótero y combinaciones de los mismos, presente en una cantidad de más del 1 % al 25 % en peso basado en el peso de la carga sin tratar.

13. La composición de caucho de la reivindicación 9, en donde la composición de tratamiento comprende además un agente de acoplamiento que comprende un organosilano seleccionado entre el grupo que consiste en (4-clorometil-fenil) trimetoxisilano, (4-clorometilfenil) trietoxisilano, [2-(4-clorometil-fenil)-etil]trimetoxisilano, [2-(4-clorometil-fenil)-etil]trietoxisilano, (3-cloro-propenil)-trimetoxisilano, (3-cloro-propenil)-trietoxisilano, (3-cloro-propil)-trietoxisilano, (3-cloro-propil)-trimetoxisilano, trimetoxi-(2-p-tolil-etil)silano y trietoxi-(2-p-tolil-etil)silano y combinaciones de los mismos, o un agente no acoplante y en donde el agente no acoplante es uno o más de un biopolímero, ácido graso, ácido orgánico, emulsión polimérica, composición de recubrimiento polimérico y combinaciones de los mismos, y en donde el agente no acoplante difiere del agente de tratamiento.

14. La composición de caucho de la reivindicación 9, en donde la composición de tratamiento comprende además un agente no acoplante seleccionado entre un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico, un tensioactivo anfótero y combinaciones de los mismos, presente en una cantidad de más del 1 % al 25 % en peso basado en el peso de la carga sin tratar.

15. La composición de caucho de la reivindicación 9, en donde la carga tratada comprende sílice precipitada tratada; y la composición de tratamiento comprende además:

(i) al menos un agente de acoplamiento, y

(ii) un agente no acoplante elegido entre tensioactivos aniónicos, no iónicos y/o anfóteros, que está presente en una cantidad de más del 1 % al 25 % en peso basado en el peso de la carga sin tratar.

16. Una carga de sílice precipitada tratada producida mediante el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2.

17. La composición de caucho de la reivindicación 9 que comprende la carga de sílice precipitada tratada producida por el proceso de la reivindicación 1.

18. Una composición de caucho que comprende la carga de sílice precipitada tratada producida mediante el proceso de la reivindicación 2.

19. La composición de caucho de cualquiera de las reivindicaciones 9, 17 y 18, en donde la composición de caucho comprende caucho natural.

20. La composición de caucho de cualquiera de las reivindicaciones 9, 17 y 18, en donde la composición de caucho es una mezcla madre de compuestos de caucho.