



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 317 651**

(51) Int. Cl.:

B29C 67/24 (2006.01)

B29C 70/58 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **97917754 .0**

(96) Fecha de presentación : **25.03.1997**

(97) Número de publicación de la solicitud: **0892705**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **27.01.1999**

(54) Título: **Nuevos compuestos elastoméricos, métodos y aparatos.**

(30) Prioridad: **01.04.1996 US 625163**
13.06.1996 US 20479

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2009

(73) Titular/es: **Cabot Corporation**
Two Seaport Lane, Suite 1300
Boston, Massachusetts 02210-2019, US

(72) Inventor/es: **Chung, Bin;**
Mabry, Melinda, A.;
Rumpf, Frederick, H.;
Podobnik, Ivan, Z.;
Westveer, Scott, A.;
Morgan, Allan, C. y
Andrews, Malcolm, J.

(74) Agente:
Gómez-Acebo y Duque de Estrada, Ignacio

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

Nuevos compuestos elastoméricos, métodos y aparatos.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere nuevos métodos y aparatos para producir compuestos elastoméricos y a nuevos compuestos elastoméricos producidos usando dichos métodos y aparatos. Más particularmente, la invención se refiere a métodos de flujo continuo y aparatos para producir una mezcla madre elastomérica de carga particulada finamente dispersa en el elastómero, por ejemplo, compuestos elastoméricos de carga particulada de negro de humo finamente disperso en goma natural, tal como composiciones de mezcla madre sin agentes vulcanizantes, composiciones base que llevan agentes vulcanizantes, y materiales de goma y productos formados a partir de dichas composiciones de mezcla madre.

15 **Antecedentes**

Numerosos productos de importancia comercial se forman a partir de composiciones elastoméricas en las que la carga particulada se dispersa en cualquiera de los diversos elastómeros sintéticos, goma natural o mezclas elastoméricas. El negro de humo, por ejemplo, se usa ampliamente como agente de refuerzo en goma natural y otros elastómeros. Es habitual producir una mezcla madre, es decir, una premezcla de carga, elastómero y diversos aditivos opcionales, tales como un aceite diluyente. La mezcla madre de negro de humo se prepara con diferentes calidades de negro de humo disponibles en el mercado que varían tanto en área superficial por unidad de peso como en "estructura". Numerosos productos de importancia comercial se forman a partir de dichas composiciones elastoméricas de carga particulada de negro de humo dispersa en goma natural. Dichos productos incluyen, por ejemplo, neumáticos de vehículos en los que pueden usarse diferentes composiciones elastoméricas para la parte de la banda de rodadura, flancos, talón y carcasa. Otros productos incluyen, por ejemplo, cojinetes de montaje del motor, cintas transportadoras, limpiaparabrisas y similares. Aunque puede conseguirse un amplio intervalo de características de rendimiento empleando los materiales y las técnicas de fabricación actualmente disponibles, ha habido una necesidad durante mucho tiempo en la industria de desarrollar composiciones elastoméricas que tengan propiedades mejoradas y reducir el coste y complejidad de las técnicas de fabricación actuales. En particular, se sabe por ejemplo que el nivel de macro-dispersión, es decir, la uniformidad de dispersión del negro de humo u otras cargas dentro del elastómero, puede afectar significativamente a las características de rendimiento. Para composiciones elastoméricas preparadas mezclando intensivamente el negro de humo u otra carga con goma natural u otro elastómero (tal como en una mezcladora Banbury o similar), cualquier aumento en la macro-dispersión requiere una mezcla más intensiva o prolongada, con las consecuentes desventajas de aumento de costes energéticos, tiempo de fabricación, y asuntos similares. Para las cargas de negro de humo de cierta área superficial y características estructurales, la dispersión más allá de un cierto grado no ha sido posible o practicable comercialmente usando aparatos y técnicas de mezcla conocidos. Además, dicha mezcla más intensiva o prolongada degrada la goma natural reduciendo su peso molecular, haciendo al compuesto elastomérico acabado indeseable para ciertas aplicaciones.

Se sabe bien cómo emplear negros de humo que tienen una mayor o menor estructura y área superficial para manipular las características de rendimiento de una composición elastomérica. Se sabe que los negros de humo de mayor área superficial y menor estructura mejoran la resistencia al crecimiento de grietas y también la resistencia a corte y astillado, generalmente, resistencia a abrasión y otras propiedades de rendimiento. Las técnicas de mezcla disponibles en el mercado han sido incapaces de conseguir una buena uniformidad de dispersión de los negros de humo a través de todo el elastómero, sin embargo, sin una degradación inaceptable de la goma natural. De hecho, para niveles de carga de negro de humo típicos en una goma natural, tal como de 45 phr a 75 phr, y una carga de aceite de 0 phr a 10 phr, con los negros de humo de baja estructura, tales como los negros de humo de DBPA menor de 110 cc/100 g, particularmente los que tienen un área superficial por encima de 45 m²/g a 65 m²/g (CTAB), no ha sido posible conseguir compuestos que tengan menos de aproximadamente el 1% de negro de humo no disperso (medido como macro-dispersión como se describe a continuación) independientemente de la duración y nivel de intensidad. Adicionalmente, como se ha indicado anteriormente, en los métodos de mezcla en seco intensivos de alto consumo energético actualmente en uso comercial extendido, la masticación del elastómero necesaria para dispersar dichos negros de humo da como resultado niveles inaceptables de alteración de las cadenas poliméricas del elastómero de goma natural. La reducción resultante en el peso molecular de la goma natural es indeseable para muchas aplicaciones industriales. Para usar en la banda de rodadura, por ejemplo, se sabe que el peso molecular reducido provoca un aumento indeseable en la denominada resistencia al rodamiento del neumático.

Adicionalmente, aunque los análisis teóricos han indicado mejoras deseables en ciertas características de rendimiento de las composiciones elastoméricas que emplean negros de humo de mayor área superficial y menor estructura no ha sido posible, usando los procesos físicos conocidos de molienda u otros procesos de masticación, obtener dichas composiciones elastoméricas en las que el peso molecular de la goma natural se conserve bien y se consigan niveles de macro-dispersión satisfactorios del negro de humo. Generalmente, se ha encontrado, por ejemplo, que las propiedades de refuerzo del elastómero de un negro de humo aumentan cuando el tamaño de partícula del negro de humo disminuye. Sin embargo, con negros de humo extremadamente finos se suele encontrar una condición anómala en la que no se consigue la mejora esperada en las propiedades. Eso se entiende debido, al menos en parte, a la incapacidad de los métodos de formación de compuestos elastoméricos convencionales de dispersar adecuadamente el negro de humo en la goma natural sin rotura excesiva del polímero elastomérico. Por lo tanto, ha habido una incapacidad consecuente de

ES 2 317 651 T3

sacar el máximo provecho de la afinidad natural del negro de humo y la goma natural del uno para el otro en caso de dichos negros de humo.

Como una buena dispersión de negro de humo en los compuestos de goma natural se ha reconocido durante algún tiempo como uno de los objetivos más importantes para conseguir una buena calidad y un rendimiento de producto consistente, se ha realizado un esfuerzo considerable para el desarrollo de procedimientos para evaluar la calidad de dispersión en la goma. Los métodos desarrollados incluyen, por ejemplo, el Diagrama de Dispersión Cabot y diversos procedimientos de análisis de imagen. La calidad de la dispersión puede definirse como el estado de mezcla conseguido. Una dispersión ideal de negro de humo es el estado en el que los aglomerados de negro de humo (o gránulos) se degradan en agregados (se consigue por mezcla dispersiva) separados uniformemente entre sí (se consigue por mezcla distributiva), con las superficies de todos los agregados de negro de humo completamente humedecidas por la matriz de goma (denominado normalmente incorporación).

Los problemas habituales en la industria de la goma que a menudo están relacionados con una mala macro-dispersión pueden clasificarse en cuatro categorías principales: rendimiento del producto, defectos superficiales, apariencia superficial y eficacia de dispersión. El rendimiento funcional y la durabilidad de la formulación de una goma que contiene negro de humo, tal como resistencia a tracción, longevidad a fatiga y resistencia a desgaste se ven afectados sustancialmente por la calidad de la macro-dispersión. El negro de humo no dispersado puede provocar también defectos superficiales en los productos acabados, incluyendo defectos visibles. Eliminar la presencia de defectos superficiales es de importancia crítica en piezas finas moldeadas por razones funcionales y en perfiles extruidos tanto por razones estéticas como funcionales.

Un analizador de imagen comercial tal como el analizador de imagen modelo IBAS Compact disponible en Kontron Elektronik GmbH (Munich, Alemania) puede usarse para medir la macro-dispersión del negro de humo u otra carga. Típicamente, en los ensayos de dispersión cuantitativa usados en la industria de la goma, el tamaño de corte crítico es de 10 micrómetros. Los defectos mayores de aproximadamente 10 micrómetros de tamaño típicamente consisten en negro no dispersado u otra carga, así como cualquier grava u otros contaminantes, que pueden afectar tanto al rendimiento visual como funcional. De esta manera, la medida de la macro-dispersión implica defectos de medida sobre una superficie (generados por microtomización, extrusión o corte) mayores de 10 micrómetros de tamaño por el área total de dichos defectos por unidad de área examinada usando un procedimiento de análisis de imagen. La macro-dispersión D(%) se calcula de la siguiente manera:

$$\% \text{ de Área no Dispersada (\%)} = \frac{1}{A_m} \sum_{i=1}^m N_i \frac{\pi D_i^2}{4}$$

Donde

A_m = área superficial de la muestra total examinada

N_i = número de defectos con tamaño D_i

D_i = diámetro del círculo que tiene el mismo área que el defecto (diámetro de círculo equivalente)

m = número de imágenes

La macro-dispersión del negro de humo u otra carga en goma natural no curada u otro elastómero adecuado puede evaluarse usando un análisis de imagen de las muestras superficiales cortadas. Típicamente, se toman de cinco a diez imágenes ópticas seleccionadas arbitrariamente de la superficie cortada para el análisis de imagen. Las marcas del cuchillo y similares preferiblemente se eliminan usando una técnica de filtrado numérico. El análisis de la imagen superficial cortada de esta manera proporciona información respecto a la calidad de dispersión del negro de humo de un compuesto de goma natural. Específicamente, el área no dispersada porcentual D(%) indica la calidad de la macro-dispersión del negro de humo. Según se degrada la calidad de la macro-dispersión, aumenta el área no dispersada porcentual. La calidad de la dispersión puede mejorarse, por lo tanto, reduciendo el área no dispersada porcentual. Como se ha indicado anteriormente, las operaciones de mezcla tienen un impacto directo sobre la eficacia de la mezcla y sobre la macro-dispersión. En general, la mejor macro-dispersión del negro de humo se consigue en el elastómero, por ejemplo, en una mezcla madre de goma natural, mezclando durante más tiempo y mediante una mezcla más intensiva. Desafortunadamente, sin embargo, conseguir una mejor macro-dispersión mediante una mezcla más prolongada e intensiva degrada el elastómero en el que el negro de humo se está dispersando. Esto es especialmente problemático en el caso de goma natural, que es muy susceptible a la degradación mecánica/térmica. La mezcla más prolongada e intensiva, usando técnicas de mezclado conocidas y aparatos tales como una mezcladora Banbury reduce el peso molecular de la composición de la mezcla madre de goma natural. De esta manera, se sabe que se la macro-dispersión mejorada de negro de humo en goma natural consigue con una reducción generalmente indeseable correspondiente en el peso molecular de la goma.

Además de las técnicas de mezcla en seco, se sabe cómo suministrar continuamente látex y una suspensión de negro de humo a un tanque de coagulación agitado. Dichas técnicas “en húmedo” se usan habitualmente con elastómeros sintéticos, tales como SBR. El tanque de coagulación contiene un coagulante tal como una sal o una solución acuosa o ácida que tiene típicamente un pH de aproximadamente de 2,5 a 4. El látex y la suspensión de negro de humo se mezclan y coagulan en el tanque de coagulación en pequeñas perlas (típicamente de unos pocos milímetros de diámetro) denominado grumo húmedo. El grumo y el efluente ácido se separan, mediante un tamiz agitador vibratorio o similar. El grumo se descarga después en un segundo tanque de agitación donde se lava para conseguir un pH neutro o casi neutro. Posteriormente, el grumo se somete a un tamiz vibratorio adicional y etapas de secado y similares. Se han sugerido variaciones sobre este método para la coagulación de elastómeros naturales y sintéticos. En la Patente de Estados Unidos 4.029.633 de Hagopian *et al.*, que como la presente invención está cedida a Cabot Corporation, se describe un proceso continuo para la preparación de una mezcla madre elastomérica. Una suspensión acuosa de negro de humo se prepara y se mezcla con un látex elastomérico natural o sintético. Esta mezcla experimenta una operación denominada de formación de crema, opcionalmente usando cualquiera de los diversos agentes de formación de cremado conocidos. Después de la formación de crema, la mezcla de negro de humo/látex, se somete a una etapa de coagulación. Específicamente, la mezcla de negro de humo/látex con crema se introduce como una sola corriente coherente en el núcleo de una corriente de licor de coagulación. La corriente sólida de mezcla de negro de humo/látex en crema se dice que experimenta cizalla y atomización por la corriente del licor de coagulación antes de la coagulación, haciéndose pasar después a una zona de reacción adecuada para completar la coagulación. Después de dicha etapa de coagulación, el resto del proceso es sustancialmente convencional, implicando la separación del grumo del producto residual denominado “suero” y lavando y secando el grumo. Un proceso un tanto similar se describe en la Patente de Estados Unidos Nº 3.048.559 de Heller *et al.* Una suspensión acuosa de negro de humo se mezcla continuamente con una corriente de elastómero natural o sintético o látex. Las dos corrientes se mezclan en las condiciones descritas que implican turbulencia hidráulica violenta e impacto. Como en el caso de la patente de Hagopian *et al* mencionada anteriormente, la corriente combinada de suspensión de negro de humo y látex elastomérico se coagula posteriormente por adición una solución coagulante de ácido o sal.

Durante largo tiempo ha habido una necesidad en diversas industrias de compuestos elastoméricos de carga particulada dispersada en el elastómero adecuado, especialmente por ejemplo, negro de humo dispersado en goma natural, que tenga una macro-dispersión mejorada. Como se ha analizado anteriormente, la macro-dispersión mejorada puede proporcionar características estéticas y funcionales mejoradas correspondientes. Son especialmente deseables los nuevos compuestos elastoméricos de negro de humo en goma natural en los que se consigue una macro-dispersión mejorada junto con un mayor peso molecular de la goma natural. Un objeto de la presente invención es satisfacer algunas o todas de estas necesidades existentes durante largo tiempo.

35 Sumario de la invención

De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención proporciona un método para producir un compuesto elastomérico a partir de látex elastomérico, una carga particulada y opcionalmente otros ingredientes, caracterizado por:

40 suministrar un flujo continuo de un primer fluido que comprende un látex elastomérico a una zona de mezcla de un reactor de coagulación que define una zona de coagulación alargada que se extiende desde la zona de mezcla hasta un extremo de descarga;

45 suministrar un flujo continuo de un segundo fluido que comprende una carga particulada a presión a la zona de mezcla del reactor de coagulación para formar una mezcla con el látex elastomérico, pasando la mezcla como un flujo continuo hacia el extremo de descarga y siendo la carga particulada eficaz para coagular el látex elastomérico, en el que la mezcla del primer fluido y el segundo fluido dentro de la zona de mezcla es suficientemente energética para completar sustancialmente la coagulación del látex elastomérico con la carga particulada antes del extremo de descarga;

50 descargar un flujo sustancialmente continuo de compuesto elastomérico desde el extremo de descarga del reactor de coagulación.

55 De acuerdo con este aspecto, un método para preparar una mezcla madre elastomérica implica preferiblemente suministrar simultáneamente un fluido de carga particulada y un fluido de látex elastomérico a una zona de mezcla de un reactor de coagulación. Una zona de coagulación se extiende desde la zona de mezcla, que preferiblemente aumenta progresivamente de área de sección transversal en la dirección hacia abajo desde un extremo de entrada hasta un extremo de descarga. El látex elastomérico puede ser natural o sintético y el fluido de carga particulada puede comprender negro de humo u otra carga particulada eficaz para coagular el látex. El fluido de carga particulada se suministra a la zona de mezcla preferiblemente como un chorro continuo de alta velocidad de fluido inyectado mientras que el fluido de látex se suministra preferiblemente a baja velocidad. Preferiblemente, la velocidad, caudal y la concentración de partículas del fluido de carga particulada son suficientes para provocar la mezcla con alta cizalla del fluido de látex y la turbulencia de flujo de la mezcla dentro de al menos una parte aguas arriba de la zona de coagulación para coagular sustancialmente completamente el látex elastomérico con la carga particulada antes del extremo de descarga. La coagulación sustancialmente completa puede conseguirse por tanto, de acuerdo con las realizaciones preferidas, sin necesidad de emplear un agente de coagulación de tipo ácido o sal.

De acuerdo con otra realización preferida de este aspecto, un método de flujo continuo para producir la mezcla madre elastomérica comprende el suministro continuo y simultáneo de fluido de látex y fluido de carga particulada a la zona de mezcla del reactor de coagulación estableciendo un flujo continuo, semi-confinado, de una mezcla de látex elastomérico y carga particulada en la zona de coagulación. El grumo de la mezcla madre elastomérica en forma de “elementos vermiformes” o glóbulos se descarga desde el extremo de descarga del reactor de coagulación como un flujo sustancialmente constante simultáneamente con el suministro en curso de las corrientes de fluido de látex y carga particulada hacia la zona de mezcla del reactor de coagulación. En concreto, el flujo de tipo pistón y las condiciones de presión atmosférica o casi atmosférica en el extremo de descarga del reactor de coagulación son muy ventajosas para facilitar el control y la recogida del producto de la mezcla madre elastomérica tal como para etapas de procesamiento adicionales inmediatas o posteriores.

De acuerdo con un aspecto la presente invención proporciona un aparato para producir un compuesto elastomérico de carga particulada dispersada en el elastómero, que comprende:

un reactor de coagulación que define una zona de mezcla y una zona de coagulación alargada que se extiende desde la zona de mezcla hasta un extremo de descarga en el que la zona de coagulación ha aumentado progresivamente de área de sección transversal entre la zona de mezcla y el extremo de descarga;

un medio de suministro de látex para suministrar fluido de látex elastomérico continuamente a la zona de mezcla; y

un medio de suministro de carga para suministrar un fluido de carga particulada como un chorro continuo hacia la zona de mezcla para formar una mezcla con el fluido de látex elastomérico que se desplaza desde la zona de mezcla al extremo de descarga de la zona de coagulación.

De acuerdo con este aspecto, se proporcionan medios para suministrar el fluido de látex elastomérico a la zona de mezcla del reactor de coagulación mencionado anteriormente, preferiblemente a baja presión, en condiciones de flujo sustancialmente de tipo laminar y preferiblemente se proporcionan medios para suministrar simultáneamente el fluido de carga particulada a la zona de mezcla a una presión suficiente para crear un chorro de suficiente velocidad o energía cinética para quedar atrapado en el látex elastomérico como se ha descrito anteriormente y conseguir la coagulación antes de que la mezcla que fluye aguas abajo desde la zona de mezcla alcance el extremo de descarga del reactor de coagulación. De acuerdo con ciertas realizaciones preferidas descritas con detalle a continuación, los medios para suministrar el fluido de látex elastomérico y los medios diferentes para suministrar el fluido de carga particulada puede comprender cada uno un canal de suministro en un cabezal de mezcla integral con un miembro sustancialmente tubular que define la zona de coagulación. La zona de mezcla puede proporcionarse en la unión de dichos canales de suministro dentro del cabezal de mezcla. De acuerdo con ciertas realizaciones preferidas, la zona de mezcla es simplemente una extensión coaxial de la zona de coagulación. Hay un aumento progresivo en el área de sección transversal del reactor de coagulación. La situación inversa progresiva es continua en ciertas realizaciones preferidas y por etapas en otras realizaciones preferidas. Adicionalmente, el reactor de coagulación puede proveerse con dichas características opcionales tales como un desviador en su extremo de descarga, como se describe adicionalmente a continuación. En la descripción detallada a continuación se analizan características adicionales opcionales y preferidas del aparato descrito en este documento para la producción de flujo continuo de la mezcla madre elastomérica.

De acuerdo con otro aspecto más, se proporcionan compuestos elastoméricos como un producto del proceso o aparato descrito anteriormente. De acuerdo con las realizaciones preferidas, los nuevos compuestos elastoméricos proporcionados tienen un nivel de macro-dispersión de la carga particulada, peso molecular del elastómero, nivel de carga particulada, elección de la carga particulada (incluyendo, por ejemplo, cargas de negro de humo de área superficial excepcionalmente alta y baja estructura) y/u otras características no conseguidas previamente. En este respecto, los métodos y aparatos descritos en este documento pueden conseguir una excelente macro-dispersión, incluso de ciertas cargas, tales como negros de humo que tienen una proporción de estructura a área superficial DPB:CTAB menor de 1,2 e incluso menor de 1, en elastómeros tales como goma natural, con poca o ninguna degradación del peso molecular del elastómero. De acuerdo con otros aspectos más de la invención, se proporcionan productos intermedios así como productos finales que se forman a partir de los compuestos elastoméricos producidos por el método o aparato descrito en este documento.

Mediante el método y aparato descritos en este documento, la mezcla madre elastomérica puede producirse en un proceso de flujo continuo que implica la mezcla de fluidos de látex elastomérico y carga particulada a niveles de turbulencia y condiciones de control de flujo suficientes para conseguir la coagulación incluso sin usar agentes de coagulación tradicionales. De hecho, se reconocerá inmediatamente que es de gran beneficio comercial que se consiga el grumo de mezcla madre elastomérica, es decir, que se consiga látex coagulado, sin necesidad de masticación en seco intensiva del elastómero cargado o de exposición a una composición líquida de látex/particulado a una corriente o tanque de coagulante. De esta manera, en la implementación comercial rutinaria puede evitarse el coste y complejidad de emplear soluciones de coagulación de ácido. Las técnicas anteriores implican la premezcla de látex y particulados, tales como en la patente de Hellen *et al.* y la patente de Hagopian *et al.* mencionadas anteriormente que incluso no reconocen la posibilidad de conseguir coagulación sin exponer la mezcla de látex/particulado a la solución de coagulante habitual con sus desventajas respecto a coste y evacuación de residuos.

ES 2 317 651 T3

Las velocidades de suministro de fluido de látex y fluido de carga particulada a la zona de mezcla del reactor de coagulación pueden medirse de forma precisa para conseguir velocidades de alto rendimiento, con poco látex libre y poca carga no dispersada en el grumo de producto en el extremo de descarga del reactor de coagulación. Sin desear ceñirse a una teoría, actualmente se entiende que se establece un sistema casi monofásico en la zona de mezcla excepto que los coágulos sólidos se forman allí y/o aguas debajo de la misma en la zona de coagulación. Se cree que una velocidad de suministro extremadamente alta del fluido de carga particulada a la zona de mezcla del reactor de coagulación y una velocidad diferencial respecto al suministro de fluido de látex son significativas para conseguir una turbulencia suficiente, es decir, una cizalla suficientemente energética del látex mediante el impacto del chorro de fluido de carga particulada para la mezcla minuciosa y dispersión del particulado en el fluido de látex y coagulación. Altas energías de mezcla producen un grumo de la mezcla madre producto con excelente dispersión junto con un suministro de producto controlado. El coágulo se crea y después se forma en un extruido deseable.

De acuerdo con otro aspecto la presente invención proporciona un compuesto elastomérico que comprende una carga particulada dispersada en el elastómero, caracterizada por que la macro-dispersión D(%) de la carga particulada en el compuesto elastomérico es menor del 1,0% del área no dispersada.

De acuerdo con este aspecto, se proporcionan nuevos compuestos elastoméricos que comprenden preferiblemente una carga particulada dispersada en goma natural, siendo el nivel de macro-dispersión de la carga en el compuesto elastomérico preferiblemente menor de aproximadamente el 0,2% del área no dispersada, más preferiblemente menor de aproximadamente el 0,1% del área no dispersada. De acuerdo con el análisis anterior, macro-dispersión aquí significa la macro-dispersión D(%) del negro de humo medida como área no dispersada porcentual para defectos mayores de 10 micrómetros. En la mezcla madre de goma natural y otros compuestos elastoméricos descritos en este documento, el peso molecular de la goma natural, es decir, el PM_{sol} (peso medio) de la parte sol, preferiblemente es al menos aproximadamente de 300.000, más preferiblemente al menos aproximadamente 400.000, siendo en ciertas realizaciones preferidas entre 400.000 y 900.000. Los compuestos elastoméricos comprenden opcionalmente un aceite diluyente, tal como aproximadamente de 0 a 20 phr, más preferiblemente aproximadamente de 0 a 10 phr de aceite diluyente y/u otros ingredientes tales como los que se conocen bien para el uso opcional en la formación de goma natural con carga de negro de humo. Como se analiza adicionalmente a continuación en relación con ciertas realizaciones preferidas y ejemplares, los nuevos compuestos elastoméricos descritos en este documento pueden proporcionar altas propiedades físicas deseables y características de rendimiento. Por consiguiente, la invención presenta un avance tecnológico significativo.

De acuerdo con otro aspecto, se proporcionan nuevos compuestos elastoméricos en los que hay una combinación de propiedades nuevas no obtenidas hasta ahora, incluyendo cierto nivel de macro-dispersión de la carga de negro de humo, peso molecular de la goma natural, nivel de carga de negro de humo, características del negro de humo (incluyendo área superficial y estructura, por ejemplo, cargas de negro de humo de área superficial excepcionalmente alta y baja estructura) y/u otras características. De acuerdo con diversos aspectos de la invención, se proporcionan las composiciones de la mezcla madre y productos intermedios, así como los productos finales que se forman a partir de los mismos.

Estos y otros aspectos y ventajas de las diversas realizaciones de la invención se entenderán adicionalmente a la vista del siguiente análisis detallado de ciertas realizaciones preferidas.

Breve descripción de los dibujos

El siguiente análisis de ciertas realizaciones preferidas hará referencia a los dibujos adjuntos en los que:

La Figura 1 es una ilustración de un diagrama de flujo esquemática del aparato y método para preparar la mezcla madre elastomérica de acuerdo con ciertas realizaciones preferidas;

La Figura 2 es una vista en alzado, parcialmente esquemática, de una realización preferida consistente con la ilustración del diagrama de flujo esquemático de la Figura 1;

La Figura 3 es una vista en alzado, parcialmente esquemática, de una realización preferida alternativa consistente con la ilustración del diagrama de flujo esquemático de la Figura 1;

La Figura 4 es una vista en alzado, parcialmente en sección, del ensamblaje del cabezal de mezcla/reactor de coagulación de la realización de la Figura 3;

La Figura 5 es una vista en alzado, parcialmente en sección, correspondiente a la vista de la Figura 4, que ilustra una realización preferida alternativa;

La Figura 6 es una vista de sección tomada a través de la línea 6-6 de la Figura 5;

La Figura 7 es una vista de sección de un cabezal de mezcla adecuado para usar en una realización preferida alternativa;

La Figura 8 es un gráfico que muestra el área superficial y las propiedades estructurales (CTAB y DBPA) de los negros de humo empleados en ciertos compuestos de mezcla madre altamente preferidas de acuerdo con la presente invención;

Las Figuras 9-25 son gráficos que muestran la macro-dispersión, el peso molecular de goma natural y/u otras características de los nuevos compuestos elastoméricos de acuerdo con esta invención que comprenden los negros de humo mostrados en la Figura 8, en algunos casos junto con los datos relacionados con las muestras de control para comparación, ejemplificación de las mejoras significativas en características físicas y propiedades de rendimiento conseguidas por los compuestos elastoméricos;

Las Figuras 26-29 son gráficos que muestran propiedades morfológicas de los negros de humo, es decir, estructura (DBPA) y área superficial (CTAB) y regiones o zonas de identificación de negros de humo (mediante dichas propiedades morfológicas) que son adecuadas para aplicaciones de producto específicas; y

Las Figuras 30 y 31 son gráficos que muestran la macro-dispersión y peso molecular de goma natural de los nuevos compuestos elastoméricos de acuerdo con esta invención junto con muestras control para comparación.

Debe entenderse que los dibujos adjuntos no están necesariamente a escala precisamente. Ciertas características pueden haberse ampliado o reducido por conveniencia o para claridad de la ilustración. Las referencias direccionales usadas en el siguiente análisis se basan en la orientación de los componentes ilustrados en los dibujos a menos que se indique otra cosa o se aclare de otra manera en el contexto. En general, los aparatos de acuerdo con diferentes realizaciones de la invención pueden emplearse en diversas disposiciones. Estará dentro de la capacidad de los especialistas en la técnica dado el beneficio de la presente descripción, determinar dimensiones apropiadas y orientaciones para los aparatos de la invención que emplean habilidades técnicas rutinarias y que tienen en cuenta factores bien conocidos particulares para la aplicación pretendida, tal como volúmenes de producción deseados, selección de material, coeficiente de utilización y similares. Los números de referencia usados en un dibujo pueden usarse en otros dibujos para la misma característica o elemento.

Descripción detallada de ciertas realizaciones preferidas

Mediante el método y aparatos descritos en este documento, la mezcla madre elastomérica puede producirse en un proceso de flujo continuo que implica la mezcla de fluidos de látex elastomérico y carga particulada a niveles de turbulencia y condiciones de flujo suficientes para conseguir la coagulación incluso sin usar agentes de coagulación tradicionales. De hecho, se reconocerá inmediatamente que es de gran beneficio comercial conseguir el grupo de mezcla madre elastomérica, es decir, conseguir el látex coagulado, sin necesidad de masticación en seco intensiva del elastómero cargado o de exposición a una composición líquida de látex/particulado a una corriente o tanque de coagulante. De esta manera, en la implementación comercial rutinaria puede evitarse el coste y complejidad de emplear soluciones de coagulación de ácido. Las técnicas anteriores implican la premezcla del látex y los particulados, tal como en la patente de Hellen *et al.* y la patente de Hagopian *et al.* mencionadas anteriormente que no reconocen siquiera la posibilidad de conseguir coagulación sin exponer la mezcla de látex/particulado a la solución de coagulante habitual con sus desventajas respecto a coste y evacuación de residuos.

Las velocidades de suministro de fluido de látex y fluido de carga particulada a la zona de mezcla del reactor de coagulación pueden medirse con precisión para conseguir velocidades de alto rendimiento, con poco látex libre y poca carga no dispersada en el grumo de producto en el extremo de descarga del reactor de coagulación. Sin desear ceñirse a una teoría, actualmente se entiende que se establece un sistema casi monofásico en la zona de mezcla excepto que los coágulos sólidos se forman allí y/o aguas debajo de la misma en la zona de coagulación. Se cree que una velocidad de suministro extremadamente alta del fluido de carga particulada a la zona de mezcla del reactor de coagulación y velocidad diferencial relativa al suministro de fluido de látex son significativas para conseguir una turbulencia suficiente, es decir, una cizalla suficientemente energética del látex mediante el impacto del chorro de fluido de carga particulada para la mezcla minuciosa y dispersión del particulado en el fluido de látex y coagulación. Altas energías de mezcla producen un producto de grumo de mezcla madre con excelente dispersión junto con un suministro de producto controlado. El coágulo se crea y después se forma en un extruido deseable.

A continuación se analizan ciertas realizaciones preferidas de métodos y aparatos para producir los nuevos compuestos elastoméricos descritos en este documento. Aunque diversas realizaciones preferidas de la invención pueden emplear una diversidad de diferentes cargas y elastómeros, ciertas partes de la siguiente descripción detallada de aspectos del método y aparato de la invención se describirán, en algunos casos, por conveniencia su uso fundamental en la producción de la mezcla madre que comprende goma natural y negro de humo. Estará dentro de la capacidad de los especialistas en la técnica, dado el beneficio de la esta descripción, emplear el método y los aparatos descritos en este documento de acuerdo con los principios de funcionamiento analizados a continuación para producir una mezcla madre que comprende un número de elastómeros alternativos o adicionales, cargas y otros materiales. Brevemente, dichos métodos para preparar la mezcla madre elastomérica implican suministrar simultáneamente una suspensión de negro de humo u otra carga y un fluido de látex de goma natural u otro fluido elastomérico adecuado a la zona de mezcla de un reactor de coagulación. Una zona de coagulación se extiende desde la zona de mezcla, que preferiblemente aumenta progresivamente de área de sección transversal en la dirección hacia abajo desde un extremo de entrada hasta un extremo de descarga. La suspensión se suministra a la zona de mezcla preferiblemente como un chorro continuo de alta velocidad de fluido inyectado mientras que el fluido de látex de goma natural se suministra a una velocidad

relativamente baja. La alta velocidad, caudal y la concentración de partículas de la suspensión de carga son suficientes para provocar la mezcla y alta cizalla del fluido de látex, turbulencia de flujo de la mezcla dentro de al menos una parte aguas arriba de la zona de coagulación para coagular sustancialmente completamente el látex elastomérico con la carga particulada antes del extremo de descarga. La coagulación sustancialmente completa puede conseguirse por tanto, de acuerdo con realizaciones preferidas, sin necesidad de emplear un agente de coagulación de tipo ácido o sal. El método de flujo continuo preferido para producir compuestos elastoméricos comprende el suministro continuo y simultáneo del fluido de látex y la suspensión de carga a la zona de mezcla del reactor de coagulación, estableciendo un flujo continuo, semi-confinado, de una mezcla de látex y suspensión de carga en la zona de coagulación. El grumo de compuesto elastomérico en forma de “elementos vermiformes” o glóbulos se descarga desde el extremo de descarga del reactor de coagulación como un flujo sustancialmente constante simultáneamente con el suministro en curso de corrientes de látex y de suspensión de negro de humo hacia la zona de mezcla del reactor de coagulación. Cabe destacar, que el flujo de tipo pistón y las condiciones de presión atmosférica o casi atmosférica en el extremo de descarga del reactor de coagulación son muy ventajosas para facilitar el control y la recogida del producto de compuesto elastomérico, tal como para etapas de procesamiento adicionales inmediatas o posteriores. Las velocidades de suministro de fluido de látex de goma natural y suspensión de negro de humo a la zona de mezcla del reactor de coagulación pueden medirse de forma precisa para conseguir velocidades de alto rendimiento, con poco látex libre y poco negro de humo no dispersado en el grumo de producto en el extremo de descarga del reactor de coagulación. Sin desear ceñirse a una teoría, actualmente se entiende que se establece un sistema casi monofásico en la zona de mezcla excepto que los coágulos sólidos se forman allí y/o aguas debajo de la misma en la zona de coagulación. Se cree que una velocidad de suministro extremadamente alta de la suspensión de negro de humo a la zona de mezcla del reactor de coagulación y una velocidad diferencial respecto al suministro de fluido de látex de goma natural son significativas para conseguir una turbulencia suficiente, es decir, una cizalla suficientemente energética del látex mediante el impacto del chorro de fluido de carga particulada para la mezcla minuciosa y dispersión del particulado en el fluido de látex y coagulación. Altas energías de mezcla producen un nuevo producto con excelente macro-dispersión junto con un suministro de producto controlado. El coágulo se crea y después se forma en un extruido deseable.

El aparato y técnicas mencionados anteriormente para producir los compuestos elastoméricos descritos en este documento se analizarán junto con los dibujos adjuntos, en los que un método de flujo continuado para la producción de mezcla madre elastomérica emplea un flujo continuo, semi-confinado, de látex elastomérico, por ejemplo, látex de goma natural (látex de campo o concentrado) mezclado con una suspensión cargada, por ejemplo, una suspensión acuosa de negro de humo, en un reactor de coagulación formando una zona de coagulación alargada que se extiende, preferiblemente con un aumento progresivo del área de sección transversal, desde un extremo de entrada hasta un extremo de descarga. El término flujo “semi-confinado” se refiere a una característica muy ventajosa. Como se usa en este documento, el término pretende significar que la trayectoria de flujo seguida por la mezcla de fluido de látex y suspensión de carga dentro del reactor de coagulación está cerrada o sustancialmente cerrada aguas arriba de la zona de mezcla y abierta en el extremo opuesto aguas abajo del reactor de coagulación, es decir, en el extremo de descarga del reactor de coagulación. Las condiciones de turbulencia en la parte aguas arriba de la zona de coagulación se mantienen en curso, al menos en una forma de estado casi-estacionario simultáneamente con condiciones sustancialmente de tipo flujo pistón en el extremo de descarga abierto del reactor de coagulación. El extremo de descarga está “abierto” al menos en el sentido de que permite la descarga del coágulo, generalmente a o casi a presión atmosférica y, típicamente, por simple caída por gravedad (opcionalmente dentro una trayectoria de flujo protegida o apantallada) hacia el medio de recogida adecuado, tal como la tolva de suministro de una extrusora de desecación. De esta manera, el flujo semi-confinado da como resultado un gradiente de turbulencia que se extiende axialmente o longitudinalmente dentro de al menos una parte del reactor de coagulación. Sin desear ceñirse a una teoría, se entiende actualmente que la zona de coagulación es significativa para permitir una alta turbulencia de mezcla y coagulación en una parte aguas arriba del reactor de coagulación junto con un flujo de descarga de tipo sustancialmente pistón de un producto sólido en el extremo de descarga. La inyección de una suspensión de negro de humo u otra carga como un chorro continuo hacia la zona de mezcla ocurre de una forma en curso simultánea con facilidad de recogida del grumo de mezcla madre elastomérica en condiciones de flujo sustancialmente de tipo pistón y presión generalmente ambiente en el extremo de descarga del reactor de coagulación. Similarmente, las velocidades axiales de la suspensión a través de la boquilla de suspensión hacia la zona de mezcla y, típicamente, en el extremo superior de la zona de coagulación son sustancialmente mayores que en el extremo de descarga. La velocidad axial de la suspensión será típicamente varios cientos de pies por segundos según entra en la zona de mezcla, preferiblemente desde una pequeña perforación orientada axialmente del tubo de suministro de acuerdo con las realizaciones preferidas analizadas a continuación. La velocidad axial del flujo resultante en el extremo de entrada de un reactor de coagulación con área de sección transversal expandida en una aplicación típica puede ser, por ejemplo, de 1,52 a 6,10 m/s (de 5 a 20 pies por segundo) y más normalmente de 2,13 a 4,57 m/s (de 7 a 15 pies por segundo). En el extremo de descarga, en contraste de nuevo, la velocidad axial del producto de grumo de mezcla madre a descargar allí será en una aplicación típica de aproximadamente de 0,30 a 3,05 m/s (de 1 a 10 pies por segundo), y más generalmente de 0,61 a 1,52 m/s (de 2 a 5 pies por segundo). De esta manera, el flujo turbulento semi-confinado mencionado anteriormente consigue la ventaja altamente significativa de que la goma natural u otro látex elastomérico se coagula mediante una mezcla con negro de humo o otra carga incluso en ausencia de tratamiento posterior en una corriente o tanque de ácido, sal u otra solución de coagulante con un suministro de producto controlado, preferiblemente casi moldeado, a partir del reactor de coagulación para un procesamiento posterior.

Debe entenderse en este aspecto que la referencia al reactor de coagulación como “abierto” en el extremo de descarga no pretende significar que el extremo de descarga se exponga necesariamente a la vista o se acceda fácilmente a mano. En lugar de ello, puede estar unido permanentemente o de forma liberable a un dispositivo de recogida o

dispositivo de procesamiento posterior, tal como un desviador (analizado adicionalmente a continuación), secadora, etc. El extremo de descarga del reactor de coagulación está abierto en el importante sentido de que el flujo de turbulencia dentro de la zona de coagulación del reactor de coagulación, que está a alta presión, se sella contra cualquier desplazamiento hacia atrás significativo (es decir, aguas arriba) hacia la zona de mezcla, que permite establecer la presión mencionada anteriormente y/o el gradiente de velocidad según se desplaza hacia y sale desde el extremo de descarga.

Debe reconocerse también en este aspecto que la turbulencia del flujo disminuye a lo largo del reactor de coagulación hacia el extremo de descarga. El flujo pistón sustancial de un producto sólido se consigue antes del extremo de descarga dependiendo de factores tales como el porcentaje de la capacidad de utilización, selección de materiales y similares. La referencia en este documento al flujo que es sustancialmente flujo de pistón en o antes del extremo de descarga del reactor de coagulación debe entenderse a la luz del hecho de que el flujo en el extremo de descarga está compuesto principalmente o completamente por un grumo de mezcla madre, es decir, glóbulos o "elementos vermiformes" de mezcla madre elastomérica coagulada. El grumo se cuasi-moldea típicamente a la forma interior de la zona de coagulación en el punto a lo largo de la zona de coagulación en el que el flujo se hace sustancialmente flujo pistón. La masa que avanza uniformemente de "elementos vermiformes" o glóbulos ventajosamente tiene un flujo de tipo pistón en el sentido de que se desplaza generalmente o principalmente axialmente hacia el extremo de descarga en cualquier punto en el tiempo en una sección transversal dada de la zona de coagulación cerca del extremo de descarga y tiene una velocidad bastante uniforme, de manera que se recoge fácilmente y se controla para procesamiento adicional. De esta manera, el aspecto de la mezcla de la fase de fluido descrito aquí puede realizarse ventajosamente en estado estacionario o en condiciones de estado casi estacionario, dando como resultado altos niveles de uniformidad del producto.

Una realización preferida del método y aparato descritos aquí se ilustra esquemáticamente en la Figura 1. Los especialistas en la técnica reconocerán que los diversos aspectos de la configuración del sistema, selección de componentes y similares dependerán hasta cierto grado de las características particulares de la aplicación pretendida. De esta manera, por ejemplo, factores como la capacidad de producción máxima del sistema y la flexibilidad de la selección de material influirán en el tamaño y distribución de los componentes del sistema. En general, dichas consideraciones estarán dentro de las capacidades de los especialistas en la técnica dado el beneficio de la presente descripción. Se observa que el sistema ilustrado en la Figura 1 incluye medios para suministrar látex de goma natural u otro fluido de látex elastomérico a baja presión y baja velocidad continuamente en una zona de mezcla de un reactor de coagulación. Más particularmente, se muestra un tanque de presión de látex 10 que contiene el suministro de alimentación de látex a presión. Como alternativa, puede usarse un tanque de almacenamiento de látex, equipado con una bomba peristáltica o una serie de bombas u otros medios de suministro adecuados adaptados para contener el fluido de látex elastomérico a suministrar a través de la línea de suministro 12 a una zona de mezcla de un reactor de coagulación 14. El fluido de látex en el tanque 10 puede mantenerse a presión de aire o nitrógeno o similar, de manera que el fluido de látex se suministra de la zona de mezcla a una presión lineal de preferiblemente menos de 69,0 kPa (manométrica) (10 psig) más preferiblemente aproximadamente de 13,8 a 55,2 kPa (manométrica) (2-8 psig), y típicamente aproximadamente 34,5 kPa (manométrica) (5 psig). La presión de suministro de látex y las líneas de flujo, conexiones etc., del medio de suministro de látex deben disponerse para provocar una cizalla en el fluido de látex que fluye tan baja como sea razonablemente posible. Preferiblemente, todas las líneas de flujo, por ejemplo, son suaves con giros solo de gran radio, si hubiera alguno, e interconexiones de línea a línea suaves o regulares. La presión se selecciona para producir la velocidad de flujo deseada hacia la zona de mezcla; un ejemplo una velocidad de flujo útil no es mayor de aproximadamente 3,66 m/s (12 pies por segundo).

Los fluidos de látex elastomérico adecuados incluyen látex elastoméricos naturales y sintéticos y mezclas de látex. El látex, por supuesto, debe ser adecuado para la coagulación mediante la carga particular seleccionada y debe ser adecuado para el propósito destinado o aplicación del producto de goma final. Estará dentro de la capacidad de los especialistas en la técnica seleccionar el látex elastomérico adecuado o una mezcla adecuada de los látex elastoméricos para usar en los métodos y aparatos descritos en este documento, dado el beneficio de esta descripción. Los elastómeros ejemplares incluyen, aunque sin limitación, gomas, polímeros (por ejemplo, homopolímeros, copolímeros y/o terpolímeros) de 1,3-butadieno, estireno, isopreno, isobutileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, acrilonitrilo, etileno, propileno y similares. El elastómero puede tener una temperatura de transición vítrea (T_g) medida por calorimetría de exploración diferencial (DSC) que varía de aproximadamente -120°C a aproximadamente 0°C . Los ejemplos incluyen, aunque sin limitación, goma de estireno-butadieno (SBR), goma natural y sus derivados tales como goma clorada, polibutadieno, poliisopreno, poli(estireno-co-butadieno) y los derivados prolongados de aceite de cualquiera de ellos. También pueden usarse las mezclas de cualquiera de los anteriores. El látex puede estar en un vehículo líquido acuoso. Como alternativa, el vehículo líquido puede ser un disolvente de tipo hidrocarburo. En cualquier caso, el fluido de látex elastomérico debe ser adecuado para el suministro continuo controlado a una velocidad apropiada, presión y concentración hacia la zona de mezcla. Las gomas sintéticas adecuadas incluyen: copolímeros de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 70% en peso de estireno y de aproximadamente el 90 a aproximadamente el 30% 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 dichas dienos conjugados con un monómero que contiene un grupo etilénico copolimerizable con el mismo tal como estireno, metil estireno, cloroestireno, acrilonitrilo, 2-vinil-piridina, 5-metil-2-vinilpiridina, 5-etil-2-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, acrilatos sustituidos con alquilo, vinil cetona, metil isoprenil cetona, metil vinil éter, ácidos alfa metilén carboxílicos y los ésteres y amidas de los mismos tales como ácido acrílico y amida de ácido dialquilacrílico. Son adecuados también para usar en

este documento los copolímeros de etileno y otras alfaolefinas superiores tales como propileno, buteno-1 y penteno-1. Como se indica adicionalmente a continuación, las composiciones de goma de la presente invención pueden contener, además del elastómero y la carga, agentes de curado, un agente de acoplamiento y opcionalmente diversos activantes de procesado, diluyentes de aceite y antidegradantes.

En este aspecto, debe entenderse que los compuestos elastoméricos descritos en este documento incluyen composiciones vulcanizadas (VR), vulcanizados termoplásticos (TPV), elastómeros termoplásticos (TPE) y poliolefinas termoplásticas (TPO). Los materiales de TPV, TPE y TPO se clasifican adicionalmente por su capacidad de extruirse y moldearse varias veces sin perder características de rendimiento. De esta manera, en la preparación de compuestos elastoméricos pueden usarse uno o más agentes de curado tales como, por ejemplo, azufre, dadores de azufre, activadores, aceleradores, peróxidos y otros sistemas usados para efectuar la vulcanización de la composición elastomérica.

Cuando el látex elastomérico comprende látex de goma natural, el látex de goma natural puede comprender látex de campo o látex concentrado (producido, por ejemplo, por evaporación, centrifugación o formación de crema). El látex de goma natural, por supuesto, debe ser adecuado para coagulación con negro de humo. El látex se proporciona típicamente en un vehículo líquido acuoso. Como alternativa, el vehículo líquido puede ser un disolvente de hidrocarburo. En cualquier caso, el fluido de látex de goma natural debe ser adecuado para el suministro continuo, controlado, a una velocidad, presión y concentración apropiadas hacia la zona de mezcla. La inestabilidad bien conocida del látex de goma natural se adapta ventajosamente, puesto que se somete a una presión relativamente baja y una baja cizalla a través del sistema hasta que se introduce en el flujo turbulento, semi-confinado, mencionado anteriormente hasta encontrar la velocidad extraordinariamente alta y la energía cinética de la suspensión del negro de humo en la zona de mezcla. En ciertas realizaciones preferidas, por ejemplo, la goma natural se suministra a la zona de mezcla a una presión de aproximadamente 34,5 kPa (manométrica) (5 psig), a una velocidad de suministro en el intervalo de aproximadamente 0,91 a 3,66 m/s (3-12 pies por segundo), más preferiblemente de aproximadamente 1,22 a 1,83 m/s (4-6 pies por segundo). La selección de un látex adecuado o mezcla de látex estará dentro de la capacidad de los especialistas en la técnica dado el beneficio de la presente descripción y el conocimiento de los criterios de selección generalmente bien reconocidos en la industria.

El fluido de carga particulada, por ejemplo, suspensión de negro de humo, se suministra en la zona de mezcla en el extremo de entrada del reactor de coagulación 14 a través de la línea de suministro 16. La suspensión puede comprender cualquier carga adecuada en un vehículo fluido adecuado. La selección del vehículo fluido dependerá en gran medida de la elección de la carga particulada y de los parámetros del sistema. Pueden usarse tanto líquidos acuosos como no acuosos, prefiriéndose agua en muchas realizaciones en vista de su coste, disponibilidad y adecuabilidad de uso en la producción de negro de humo y otras ciertas suspensiones de carga.

Cuando se usa una carga de negro de humo, la selección del negro de humo dependerá en gran medida del uso pretendido del producto de mezcla madre elastomérica. Opcionalmente, la carga de negro de humo también puede incluir cualquier material que pueda suspenderse y suministrarse en la zona de mezcla de acuerdo con los principios descritos en este documento. Las cargas particuladas adicionales adecuadas incluyen, por ejemplo, cargas conductivas, cargas de refuerzo, cargas que comprenden fibras cortas (que tienen típicamente una proporción de aspecto L/D menor de 40), copos, etc. De esta manera, las cargas particuladas ejemplares, que pueden emplearse en la producción de una mezcla madre elastomérica de acuerdo con los métodos y aparatos descritos en este documento son, negro de humo, sílice pirógena, sílice precipitada, negro de humo recubierto, negros de humo funcionalizados químicamente, tales como los que tienen unidos grupos orgánicos y negro de humo tratado con silicio, solo o combinados entre sí. Los negros de humo funcionalizados químicamente incluyen los descritos en la Solicitud Internacional N° PCT/US95/16194 (WO9618688), cuya descripción se incorpora en este documento como referencia. En el negro de humo tratado con silicio, una especie que contiene silicio tal como un óxido o carburo de silicio, se distribuye al menos a través de una parte del agregado de negro de humo como una parte intrínseca del negro de humo. Los negros de humo convencionales existen en forma de agregados, consistiendo cada agregado en una sola fase que es carbono. Esta fase puede existir en forma de cristalitas de grafito y/o carbono amorfo, y normalmente es una mezcla de las dos formas. Como se analiza en otras partes de este documento, los agregados de negro de humo pueden modificarse depositando especies que contienen silicio, tales como sílice, en al menos una parte de la superficie de los agregados de negro de humo. El resultado puede describirse como negros de humo recubiertos con silicio. Los materiales descritos en este documento como negros de humo tratados con silicio no son agregados de negro de humo que se han recubierto o modificado de otra manera sino que realmente representan una clase diferente de agregado. En los negros de humo tratados con silicio, los agregados contienen dos fases. Una fase es carbono que estará presente como cristalitas de grafito y/o carbono amorfo, mientras que la segunda fase es sílice (y posiblemente otras especies que contienen silicio). De esta manera, la fase de especies que contienen silicio o negro de humo tratado con silicio es una parte intrínseca del agregado; se distribuye al menos en toda una parte del agregado. Se entenderá que los agregados multifase son bastante diferentes de los negros de humo recubiertos con sílice mencionados anteriormente, que consisten en una sola fase pre-formada de agregados de negro de humo que tienen una especie que contiene silicio depositada sobre su superficie. Dichos negros de humo pueden tratarse superficialmente para poner una funcionalidad sílice sobre la superficie del agregado de negro de humo. En este proceso, un agregado existente se trata para depositar o recubrir sílice (tanto como sea posible sobre otras especies que contienen silicio) sobre al menos una parte de la superficie del agregado. Por ejemplo, puede usarse una solución de silicato sódico acuoso para depositar sílice amorfa sobre la superficie de agregados de negro de humo en una suspensión acuosa a pH elevado, tal como 6 o mayor, como se describe en la Publicación Japonesa No Examinada Pública (Kokai) N° 63-63755. Más específicamente, el negro de humo puede dispersarse en agua para obtener una suspensión acuosa que consiste, por ejemplo, en aproximadamente

el 5% en peso de negro de humo y el 95% en peso de agua. La suspensión se calienta por encima de aproximadamente 70°C, tal como 85-95°C, y el pH se ajusta por encima de 6, tal como en un intervalo de 10-11, con una solución alcalina. Se realiza una preparación separada de solución de silicato sódico que contiene la cantidad de sílice que se desea depositar sobre el negro de humo, y una solución ácida para llevar la solución de silicato sódico a un pH neutro.

5 El silicato sódico y las soluciones de ácido se añaden gota a gota a la suspensión, que se mantiene a su valor de pH de partida con una solución de ácido o álcali según sea apropiado. La temperatura de la solución también se mantiene. Una velocidad sugerida para la adición de la solución de silicato sódico es calibrar la adición gota a gota para añadir aproximadamente un 3 por ciento en peso de ácido silícico con respecto a la cantidad total de negro de humo por hora. La suspensión debe agitarse durante la adición y después completarse durante varios minutos (tal como 30) a unas

10 pocas horas (es decir, 2-3). En contraste, los negros de humo tratados con silicio pueden obtenerse fabricando negro de humo en presencia de compuestos que contienen silicio volatilizable. Dichos negros de humo se producen preferiblemente en un horno modular o "por etapas" del reactor de negro de humo que tiene una zona de combustión seguida de una zona de diámetro convergente, una zona de inyección de suministro de reserva con diámetro restringido y una zona de reacción. Una zona de inactivación se localiza aguas abajo de la zona de reacción. Típicamente, un fluido de

15 inactivación, generalmente agua, se pulveriza en la corriente de partículas de negro de humo formadas recientemente que fluyen desde la zona de reacción. En la producción de negro de humo tratado con silicio el compuesto que contiene silicio volatilizable mencionado anteriormente se introduce en el reactor de negro de humo en un punto aguas arriba de la zona de inactivación. Los compuestos útiles son compuestos volatilizables a las temperaturas del reactor de negro de humo. Los ejemplos incluyen, aunque sin limitación, silicatos tales como tetraetoxiortosilicato (TEDS)

20 y tetrametoxiortosilicato, silanos tales como, tetracloro silano y tricloro metilsilano; y polímeros de silicona volátiles tales como octametilciclotetrasiloxano (OMTS). El caudal del compuesto volatilizable determinará el porcentaje en peso de silicio en el negro de humo tratado. El porcentaje en peso de silicio en el negro de humo tratado típicamente varía de aproximadamente del 0,1 por ciento al 25 por ciento, preferiblemente de aproximadamente el 0,5 por ciento a aproximadamente el 10 por ciento, y más preferiblemente de aproximadamente el 2 por ciento a aproximadamente

25 el 6 por ciento. El compuesto volatilizable puede pre-mezclarse con el suministro de reserva de formación de negro de humo e introducirse con el suministro de reserva en la zona de reacción. Como alternativa, el compuesto volatilizable puede introducirse en la zona de reacción por separado, tanto aguas arriba como aguas abajo desde el punto de inyección del suministro de reserva.

30 Como se ha indicado anteriormente, pueden usarse aditivos, y en este aspecto los agentes de acoplamiento útiles para acoplar sílice o negro de humo debe esperarse que sean útiles con los negros de humo tratados con silicio. Los negros de humo y numerosas cargas particuladas adecuadas adicionales están disponibles en el mercado y las conocen los especialistas en la técnica.

35 La selección de la carga particulada o mezcla de cargas particuladas dependerá en gran medida del uso pretendido del producto de la mezcla madre elastomérica. Como se usa en este documento, la carga particulada puede incluir cualquier material que pueda suspenderse y suministrarse a la zona de mezcla de acuerdo con los principios descritos en este documento. Las cargas particuladas adecuadas incluyen, por ejemplo, cargas conductivas, cargas de refuerzo, cargas que comprenden fibras cortas (que tienen típicamente una proporción de aspecto L/D menor de 40), copos,

40 etc. Además del negro de humo y las cargas de tipo sílice mencionadas anteriormente, las cargas pueden formarse de arcilla, vidrio, polímero, tal como fibras de aramid, etc. Estará dentro de la capacidad de los especialistas en la técnica seleccionar las cargas particuladas adecuadas para usar en el método y aparato descritos en este documento dado el beneficio de la presente descripción y se espera que cualquier carga adecuada para usar en las composiciones elastoméricas pueda incorporarse a los compuestos elastoméricos usando los contenidos de la presente descripción.

45 Por supuesto, pueden usarse también mezclas de diversas cargas particuladas analizadas en este documento.

Las realizaciones preferidas de la invención consistentes con la Figura 1 están especialmente bien adaptadas para la preparación de un fluido de carga particulada que comprende suspensiones acuosas de negro de humo. De acuerdo con los principios conocidos, se entenderá que los negros de humo que tienen menor área superficial por unidad de peso

50 de deben usarse en mayor concentración en la suspensión particulada para conseguir la misma eficacia de coagulación que a menores concentraciones de negro de humo que tienen mayor área superficial por unidad de peso. El tanque de mezcla agitado 18 recibe agua y negro de humo, por ejemplo, negro de humo opcionalmente granulado, para preparar un fluido de mezcla inicial. Dicho fluido de mezcla pasa a través del puerto de descarga 20 hacia la línea de fluido 22 equipada con medios de bombeo 24, tal como una bomba de diafragma o similares. La línea 28 hace pasar el fluido de

55 mezcla al molino de coloides 32, o como alternativa, a una tubería trituradora o similar, a través del puerto de entrada 30. El negro de humo se dispersa en el vehículo líquido acuoso para formar un fluido de dispersión que se pasa a través del puerto de salida 31 y una línea de fluido 33 hasta un homogenizador 34. El medio de bombeo 36, que comprende preferiblemente una bomba de cavidad progresiva o similar se proporciona en la línea 33. El homogenizador 34 dispersa más finamente el negro de humo en el vehículo líquido para formar la suspensión de negro de humo que se

60 suministra en la zona de mezcla del reactor de coagulación 14. Tiene un puerto de entrada 37 en comunicación fluida con la línea 33 desde el molino de coloides 32. El homogenizador 34 puede comprender preferiblemente, por ejemplo, un sistema Microfluidizer® disponible en el mercado de Microfluidics International Corporation (Newton, Massachusetts, EE.UU.). Son adecuados también homogenizadores tales como los modelos de homogenizadores de las series MS18, MS45 y MC120 disponibles en APV Homogenizer Division of APV Gaulin, Inc. (Wilmington, Massachusetts,

65 EE.UU.). Otros homogenizadores adecuados están disponibles en el mercado y resultarán evidentes para los especialistas en la técnica dado el beneficio de la presente descripción. Típicamente, el negro de humo en agua preparado de acuerdo con el sistema descrito anteriormente tendrá al menos aproximadamente el 90% de aglomerados menores de aproximadamente 30 micrómetros, más preferiblemente al menos aproximadamente el 90% de aglomerados menores

ES 2 317 651 T3

de aproximadamente 20 micrómetros de tamaño. Preferiblemente, el negro de humo se degrada a un tamaño medio de 5-15 micrómetros, por ejemplo, aproximadamente 9 micrómetros. El puerto de salida 38 pasa la suspensión de negro de humo desde el homogeneizador a la zona de mezcla a través de la línea de suministro 16. La suspensión puede alcanzar de 68948 a 103427 kPa (de 10.000 a 15.000 psi) en la etapa del homogeneizador y salir del homogeneizador a aproximadamente 4137 kPa (600 psi) o mayor. Preferiblemente, se usa un alto contenido en negro de humo para reducir la tarea de retirar el exceso de agua u otro vehículo. Típicamente, se prefiere aproximadamente del 10 al 30 por ciento en peso de negro de humo. Los especialistas en la técnica reconocerán, dado el beneficio de esta descripción, que el contenido de negro de humo (en porcentaje en peso) de la suspensión y el caudal de suspensión a la zona de mezcla deben coordinarse con el caudal de látex de goma natural a la zona de mezcla para conseguir un contenido de negro de humo deseado (en phr) en la mezcla madre. El contenido de negro de humo se seleccionará de acuerdo con principios conocidos para conseguir características de material y propiedades de rendimiento adecuadas para la aplicación pretendida del producto. Típicamente, por ejemplo, se usan negros de humo con un valor de CTAB de 10 o mayores en cantidad suficiente para conseguir un contenido de negro de humo en la mezcla madre de al menos aproximadamente 30 phr.

La suspensión se usa preferiblemente en la producción de la mezcla madre inmediatamente después de prepararla. Los conductos de fluido que llevan la suspensión y cualquier tanque de contención opcional y similares, deben establecer o mantener condiciones que conserven sustancialmente la dispersión del negro de humo en la suspensión. Es decir, debe evitarse o reducirse la reaglomeración sustancial o sedimentación de la carga particulada en la suspensión hasta un grado razonablemente práctico. Preferiblemente, todas las líneas de flujo, por ejemplo, son suaves con interconexiones línea a línea suaves. Opcionalmente, se usa un acumulador entre el homogeneizador y la zona de mezcla para reducir las fluctuaciones de presión o velocidad de la suspensión en la punta de la boquilla de suspensión en la zona de mezcla.

El fluido de látex de goma natural u otro fluido de látex elastomérico pasa a la zona de mezcla a través de la línea de suministro 12 y la suspensión de negro de humo se suministra a la zona de mezcla a través de la línea de suministro 16 bajo los parámetros de proceso apropiados como se ha analizado anteriormente, puede producir un nuevo compuesto elastomérico, específicamente, grumo de mezcla madre elastomérica. Pueden proporcionarse también medios para incorporar diversos aditivos a la mezcla madre elastomérica. Un fluido de aditivo que comprende uno o más aditivos puede suministrarse a la zona de mezcla como una corriente de suministro separada. Pueden pre-mezclarse uno o más aditivos, si fuera adecuado, con la suspensión de negro de humo o, más típicamente, con el fluido de látex elastomérico. Los aditivos pueden mezclarse también en la mezcla madre elastomérica posteriormente, por ejemplo, mediante técnicas de mezclado en seco. Los especialistas en la técnica conocen bien numerosos aditivos e incluyen, por ejemplo, antioxidantes, antiozonantes, plastificantes, adyuvantes de procesado (por ejemplo, polímeros líquidos, aceites y similares), resinas, retardantes de llama, aceites diluyentes, lubricantes y una mezcla de cualquiera de ellos. El uso general y selección de dichos aditivos lo conocen bien los especialistas en la técnica. Su uso en el sistema descrito en este documento se entenderá fácilmente con el beneficio de la presente descripción. De acuerdo con ciertas realizaciones alternativas, puede incorporarse también un agente vulcanizante de una manera similar, para producir un compuesto elastomérico curable que puede denominarse compuesto base curable.

El ensamblaje de la zona de mezcla/zona de coagulación se analiza con más detalle a continuación. El grumo de mezcla madre elastomérica se hace pasar desde el extremo de descarga del reactor de coagulación 14 a un aparato de secado adecuado. En la realización preferida de la Figura 1, el grumo de mezcla madre experimenta un secado multi-etapa. Se hace pasar en primer lugar a una extrusora de desecación 40 y después a través de un transportador o simplemente por caída por gravedad u otros medios adecuados 41 a una extrusora de secado 42. En realizaciones preferidas rutinarias consistentes con la ilustrada en la Figura 1 la producción de mezcla madre de goma natural con una carga de negro de humo, la operación de desecación/secado típicamente reducirá el contenido de agua a aproximadamente del 0 al 1 por ciento en peso, más preferiblemente del 0,0 al 0,5 por ciento en peso. Las secadoras adecuadas se conocen bien y están disponibles en el mercado, incluyendo por ejemplo, secadoras de extrusora, secadoras de lecho fluido, aire caliente o otras secadoras de horno y similares, tales como molinos French disponibles en French Oil Machinery Co., (Piqua, Ohio, EE.UU.).

El grumo de mezcla madre seca de la extrusora de secado 42 se lleva mediante un transportador de refrigeración 44 a una embaladora 46. La embaladora es una característica opcional ventajosa del aparato de la Figura 1, en el que el grumo de mezcla madre seca se comprime dentro de una cámara en bloques comprimidos de forma estable o similar. Típicamente, se comprimen cantidades de 11,3 a 34,0 kg (25 a 75 libras) de mezcla madre elastomérica en bloques o balas para el transporte, procesado adicional, etc. Como alternativa, el producto se proporciona en forma de gránulos, por ejemplo, troceando el grumo.

Las dimensiones y características de diseño particulares del reactor de coagulación 14, incluyendo el ensamblaje de zona de mezcla/zona de coagulación, adecuadas para una realización de acuerdo con la Figura 1, dependerá en parte de factores de diseño tales como la capacidad de producción deseada, la selección de los materiales a procesar, etc. En la Figura 2 se ilustra una realización preferida en la que un reactor de coagulación 48 tiene un cabezal de mezcla 50 unido a una zona de coagulación 52 con un sellado hermético a fluido en la junta 54. La Figura 2 ilustra esquemáticamente un primer subsistema 56 para el suministro de látex elastomérico a la zona de mezcla, el subsistema 57 para el suministro de la suspensión de negro de humo u otro fluido de carga particulada a la zona de mezcla y un subsistema 58 para el suministro de un fluido aditivo opcional, aire presurizado, etc. a la zona de mezcla. Se observa que el cabezal de mezcla 50 tiene tres canales de suministro 60, 61, 62. El canal de suministro 60 se proporciona para el

fluido de látex de goma natural y el canal de suministro 62 se proporciona para el suministro directo de gas y/o fluido de aditivo. Respecto a realizaciones preferidas que emplean inyección directa de aditivos, se consigue una ventaja significativa en relación con los aditivos de hidrocarburo o, más generalmente, aditivos no miscibles con agua. Aunque se sabe bien cómo emplear intermedios de emulsión para crear emulsiones de aditivo adecuadas para pre-mezclar con un látex elastomérico, las realizaciones preferidas de acuerdo con la presente descripción emplean inyección directa de aditivos que pueden eliminar no solo la necesidad de intermedios de emulsión sino también equipos tales como tanques, equipos de dispersión, etc. usados previamente en la formación de emulsiones. Pueden conseguirse, por lo tanto, reducciones en los costes de fabricación y en la complejidad. Como se analiza a continuación, el canal de suministro 61 a través del cual se suministra la suspensión a la zona de mezcla es preferiblemente coaxial con la zona de mezcla y la zona del reactor de coagulación. Aunque solo se muestra un canal de suministro para recibir el fluido de látex elastomérico, puede disponerse cualquier número adecuado de canales de suministro alrededor del canal de suministro central a través del cual se suministra la suspensión a la zona de mezcla. De esta manera, por ejemplo, en la realización de la Figura 2, puede proporcionarse un cuarto canal de suministro a través del cual el aire ambiente o aire a alta presión u otro gas se suministra a la zona de mezcla. El aire presurizado puede inyectarse igualmente con la suspensión a través del canal de suministro axial central 61. Los canales de suministro auxiliares pueden sellarse de manera temporal o permanente cuando no se usan.

Se observa que la zona de coagulación 52 del reactor de coagulación 48 tiene una primera parte 64 que tiene una longitud axial que puede seleccionarse dependiendo de los objetivos de diseño para la aplicación particular pretendida. Opcionalmente, la zona de coagulación puede tener un área de sección transversal constante en su totalidad o sustancialmente en toda su longitud axial. De esta manera, por ejemplo, el reactor de coagulación puede definir un solo canal de flujo tubular recto desde la zona de mezcla hasta el extremo de descarga. Preferiblemente, sin embargo, por las razones analizadas anteriormente, y como se observa en la realización preferida ilustrada en los dibujos, el área de sección transversal de la zona de coagulación 52 aumenta progresivamente desde el extremo de entrada 66 hasta el extremo de descarga 68. Más específicamente, el área de sección transversal aumenta en la dirección longitudinal desde el extremo de entrada hasta el extremo de descarga. En la realización de la Figura 2, la zona de coagulación aumenta en su área de sección transversal progresivamente en el sentido de que aumenta continuamente siguiendo una parte de sección transversal constante 65. Las referencias al diámetro y al área de sección transversal del reactor de coagulación (o más apropiadamente la zona de coagulación definida dentro del reactor de coagulación) y otros componentes, a menos que se indique de otra manera, pretende referirse al área de sección transversal del pasaje de flujo abierto y el diámetro interior de dicho pasaje de flujo.

El compuesto elastomérico, específicamente, el látex elastomérico coagulado en forma de grumo de mezcla madre 72, se observa al descargarlo del reactor de coagulación 48 a través del desviador 70. El desviador 70 es un conducto ajustable unido al reactor de coagulación en el extremo de descarga 68. Es ajustable de manera que deja pasar selectivamente el grumo de mezcla madre elastomérica 72 a cualquiera de los diferentes sitios de recepción. Esta característica facilita ventajosamente la retirada del grumo de mezcla madre desde la corriente de producto, por ejemplo, para ensayar en o al comienzo de un ensayo de producción en el que la inestabilidad del proceso inicial puede dar como resultado temporalmente un producto de menor calidad. Además, el desviador proporciona flexibilidad de diseño para dirigir el producto desde el reactor de coagulación a diferentes trayectorias post-procesado. De acuerdo con la realización preferida de la Figura 1, se observa que el grumo de mezcla madre 72 descargado desde el reactor de coagulación 48 a través del desviador 70 se recibe en una secadora 40.

Se observa que la dimensión de la sección transversal del reactor de coagulación 48 aumenta en un ángulo global α entre el extremo de entrada 66 y el extremo de descarga 68. El ángulo α es mayor de 0° y en las realizaciones preferidas es menor de 45° , más preferiblemente menor de 15° , más preferiblemente aún de $0,5^\circ$ a 5° . Se observa que el ángulo α es un semi-ángulo, ya que se mide desde el eje longitudinal central de la zona de coagulación hasta un punto A en la circunferencia externa de la zona de coagulación en el extremo del reactor de coagulación. En este aspecto, debe entenderse que el área de sección transversal de la parte aguas arriba del reactor de coagulación, es decir, la parte cercana a la entrada 66, aumenta preferiblemente de forma lenta sustancialmente para conseguir el casimoldeo de la coagulación de acuerdo con los principios analizados anteriormente. Un ángulo de expansión demasiado grande de la zona de coagulación puede dar como resultado que no se produzca la mezcla madre elastomérica en el grumo deseable en forma de glóbulos o elementos vermiformes y simplemente pulverizando a través del reactor de coagulación. Aumentando la perforación del reactor de coagulación muy lentamente puede dar como resultado, en ciertas realizaciones, un retroceso u obturación de los suministros y producto de reacción hacia el cabezal de mezcla. En una parte aguas abajo en una zona de coagulación donde el látex se ha coagulado sustancialmente y el flujo se ha hecho esencialmente flujo de tipo pistón, la zona de coagulación puede extenderse con o sin aumento del área de sección transversal. De esta manera, la referencia aquí a la zona de coagulación en las realizaciones preferidas que tienen un aumento progresivo del área de sección transversal debe entenderse que se refiere principalmente a aquella parte de la zona de coagulación en la que el flujo no es sustancialmente flujo de tipo pistón.

El área de sección transversal de la zona de coagulación (es decir, al menos una parte aguas arriba de la misma, como ha analizado inmediatamente antes) puede aumentar de forma escalonada, en lugar de en la forma continua ilustrada en la realización de la Figura 2. En la realización ilustrada en la Figura 3, se observa que un sistema de flujo continuo para la producción de mezcla madre elastomérica de acuerdo con el método y aparato descritos en este documento, incluye un ensamblaje de cabezal de mezcla/zona de coagulación en el que el área de sección transversal de la zona de coagulación aumenta de forma escalonada. Preferiblemente, las secciones individuales de la zona de coagulación en dicha realización escalonada tienen una buena conexión con las secciones adyacentes. Es decir, se

combinan para formar una superficie de la zona de coagulación suave y generalmente continua, opuesta por ejemplo, a un aumento brusco o instantáneo de diámetro desde una sección a la siguiente. La zona de coagulación de la Figura 3 aumenta en tres etapas, de manera que tiene 4 secciones diferentes o sub-zonas 74-77. Consistente con los principios de diseño analizados inmediatamente antes, el área de sección transversal de la zona de coagulación 53 aumenta desde el extremo de entrada 66 hasta el punto A en el extremo de descarga 68 a un ángulo global que consigue el control de flujo necesario en la parte aguas arriba del reactor de coagulación. La primera sección 74 puede tomarse como que incluye (a) la parte de diámetro constante del cabezal de mezcla 50 inmediatamente aguas abajo de la zona de mezcla, y (b) la parte de igual o similar diámetro conectada al mismo en la junta 54 en el extremo de entrada 66. Esta primera sección tiene un diámetro de sección transversal constante D_1 y una dimensión axial o longitud L_1 . En esta primera sección 74 la longitud L_1 debe ser tres veces mayor que el diámetro D_1 , más preferiblemente cinco veces mayor que el diámetro D_1 , y más preferiblemente de aproximadamente 12 a 18 veces D_1 . Típicamente, esta sección tendrá una longitud de aproximadamente quince veces D_1 . Cada sección posterior, preferiblemente, tiene una dimensión de sección transversal constante y un área de sección transversal aproximadamente el doble que la de la sección anterior (es decir, aguas arriba). De esta manera, por ejemplo, la sección 75 tiene una dimensión de sección transversal constante y un área de sección transversal que es dos veces la de la sección 74. De forma similar, el área de sección transversal de la sección 76 es el doble que la de la sección 75, y el área de sección transversal de la sección 77 es el doble que la de la sección 76. En cada una de las secciones 75-77, la longitud es preferiblemente tres veces mayor que su diámetro, más preferiblemente aproximadamente de tres a siete veces su diámetro y generalmente aproximadamente cinco veces su diámetro. De esta manera, por ejemplo, en la sección 76 la dimensión longitudinal L_3 es preferiblemente aproximadamente cinco veces su diámetro D_3 .

Un ensamblaje de cabezal de mezcla/zona de coagulación correspondiente a la realización de la Figura 3 se muestra en la Figura 4 parcialmente en vista de sección. El cabezal de mezcla 50 es integral con el prolongador de la zona de coagulación 53 mediante la junta 54. Define una zona de mezcla en la que múltiples canales de suministro 60, 61, 62 forman una junta, con un canal alargado, sustancialmente cilíndrico 80 sustancialmente coaxial con la parte de la zona de coagulación dentro del prolongador 53. Se reconocerá que no es esencial para el funcionamiento del método y aparato descritos en este documento, definir con precisión los límites de la zona de mezcla y/o zona de coagulación. Son posibles numerosas variaciones en el diseño del área de junta de los canales de flujo, como será evidente para los especialistas en la técnica dado el beneficio de la presente descripción. En este respecto, como una guía generalmente preferida, en realizaciones del tipo ilustrado en la Figura 4, por ejemplo, la punta de suspensión 67 generalmente está aguas arriba del comienzo de la parte cilíndrica 80, que está aproximadamente centrada longitudinalmente en la junta de los canales de suministro. En dichas realizaciones, preferiblemente, el área de sección transversal mínima definida por el cono imaginario desde la punta de suspensión 67 al perímetro circunferencial en el comienzo de la parte cilíndrica 80 es ventajosamente mayor que, o al menos igual a, el área de la sección transversal del canal de suministro de látex 60. Preferiblemente, ambos canal 80 y al menos la parte aguas arriba de la zona de coagulación en la que existe turbulencia de flujo antes de completarse sustancialmente la coagulación del látex elastomérico, tienen una sección transversal circular.

Se observa que los medios para suministrar la suspensión de negro de humo u otro fluido de carga particulada comprenden un tubo de suministro 82 que se extiende sustancialmente coaxialmente con la cámara de mezcla hacia una abertura de la punta de boquilla de suspensión 67 que se abre hacia la zona de coagulación. Esta es una característica muy ventajosa de las realizaciones preferidas analizadas en este documento. La suspensión de negro de humo, como se ha indicado anteriormente, se suministra a la zona de mezcla a una velocidad muy alta respecto a la velocidad de suministro del látex y la disposición axial del tubo de suministro de perforación estrecha 82 da como resultado un desarrollo excelente de la turbulencia de flujo. El diámetro D_m del canal 80 (que, como se ha indicado, es preferiblemente sustancialmente igual al diámetro D_1 de la parte inmediatamente siguiente de la sección 74 de la zona de coagulación) preferiblemente es al menos dos veces el diámetro interno del tubo de suministro de suministro 82, más preferiblemente aproximadamente de cuatro a ocho veces el diámetro del tubo de suministro 82, típicamente aproximadamente de siete a ocho veces el diámetro. Se observa que el tubo de suministro 82 forma una junta hermética a fluidos con el puerto de entrada 83 en el extremo aguas arriba del canal de suministro 61 del cabezal de mezcla 50. El diámetro del tubo de suministro axial 82 se determina en gran medida mediante el caudal volumétrico requerido y la velocidad axial de la suspensión según pasa a través de la punta de la boquilla de suspensión 67 hacia la cámara de mezcla. Los especialistas en la técnica pueden determinar fácilmente el volumen y la velocidad correctos o requeridos dado el beneficio de esta descripción, y será una función, en parte, de la concentración y elección de los materiales. Las realizaciones tales como las ilustradas y descritas en este documento, en las que el tubo de suministro para la suspensión de negro de humo es amovible, proporciona una flexibilidad deseable en la fabricación de diferentes composiciones de mezcla madre en diferentes momentos. El tubo de suministro usado en un ensayo de producción puede retirarse y sustituirse mediante un tubo perforado más grande o más pequeño apropiado para una producción posterior. En vista de la presión y velocidad a la que sale la suspensión del tubo de suministro, puede preferirse como una pulverización o un chorro hacia la zona de mezcla. Debe entenderse que significa, al menos en ciertas realizaciones, una alta velocidad de inyección de la suspensión hacia un área ya cargada sustancialmente con fluido. De esta manera, es una pulverización en el sentido de su distribución inmediata según pasa a través de la punta de la boquilla de la suspensión, y no necesariamente en el sentido de gotas de material que fluyen en una trayectoria de dispersión sencilla.

Se observa que los canales de suministro adicionales 60 y 62 forman una junta 84, 85 respectivamente, con el canal de suministro 60 y el canal aguas abajo 80 a un ángulo β . El ángulo β puede tener, en muchas realizaciones, un valor mayor de 0° a menor de 180° . Típicamente, β puede ser, por ejemplo, 30° - 90° . Es deseable evitar una presión negativa, es decir, cavitación del fluido de látex según se introduce la suspensión a alta velocidad que sale a la punta

de la boquilla de suspensión 67, ya que esto puede provocar desventajosamente una mezcla inconsistente que conduce a un producto de mezcla madre inconsistente. El aire u otro gas puede inyectarse o suministrarse de otra manera a la zona de mezcla para ayudar a romper cualquier vacío de este tipo. Además, una línea de suministro expandida para el látex de goma natural que conduce al puerto de entrada 86 del canal de suministro 60 es deseable que actúe como un depósito de fluido de látex. En la realización preferida de la Figura 4, al canal de suministro de látex 60 se cruza con la punta de la boquilla de suspensión 67 adyacente a la zona de mezcla. Como alternativa, sin embargo, el canal de suministro de látex puede cruzarse con el canal de mezcla aguas arriba o aguas abajo de la punta de la boquilla de suspensión 67.

La suspensión de negro de humo u otro fluido de carga particulada típicamente se suministra al tubo de suministro 82 a una presión por encima de aproximadamente 2668 kPa (manométrica) (300 psig), tal como aproximadamente de 3447 a 34474 kPa (manométrica) (de 500 a 5000 psig), por ejemplo, aproximadamente 6895 kPa (manométrica) (1000 psig). Preferiblemente, la suspensión líquida se suministra a la zona de mezcla a través de la punta de la boquilla de suspensión 67 a una velocidad mayor de 30,5 m/s (100 pies por segundo), preferiblemente aproximadamente de 30,5 a 244 m/s (de 100 a aproximadamente 800 pies por segundo), más preferiblemente aproximadamente de 61,0 a 152 m/s (de 200 a 500 pies por segundo), por ejemplo, aproximadamente 107 m/s (650 pies por segundo). Las flechas 51 en la Figura 4 representan la dirección general del flujo del látex elastomérico y materiales de suministro auxiliares a través de los canales de suministro 60 y 62 hacia el canal 80 por debajo de la punta de la boquilla de suspensión 67. De esta manera, la suspensión y el látex se suministran a las zonas de mezcla a velocidades de corriente de suministro muy diferentes, de acuerdo con los números indicados anteriormente. Aunque sin desear ceñirse a una teoría, actualmente se entiende que el diferencial de suministro consigue condiciones de cizalla del látex en la zona de mezcla que conducen a una buena macro-dispersión y coagulación.

En las Figuras 5 y 6 se ilustra una realización preferida alternativa en las que el único tubo de suministro axial 82 en la realización de la Figura 4 se sustituye por múltiples tubos de suministro que se extienden axialmente 90-92. Incluso pueden emplearse numerosos tubos de suministro, por ejemplo, hasta aproximadamente 6 u 8 tubos de suministro que se extienden axialmente. Ventajosamente, se consigue flexibilidad de producción usando diferentes tubos de suministro de diferente diámetro para la producción de diferentes formulaciones. Además, pueden usarse simultáneamente múltiples tubos de suministro para conseguir una buena turbulencia de flujo dentro de la zona de mezcla y zona de coagulación del reactor de coagulación.

En la Figura 7 se ilustra una realización alternativa del cabezal de mezcla. Se observa que el cabezal de mezcla 150 define una zona de mezcla 179. Un canal de suministro axial 161 recibe un tubo de suministro 182 adaptado para suministrar la suspensión de negro de humo u otro fluido de carga particulada a alta velocidad hacia la cámara de mezcla 179. Puede observarse que la perforación central en el tubo de suministro 182 termina en la punta de la boquilla de suspensión 167. Una zona de boquilla de diámetro constante 168 está inmediatamente aguas arriba de la punta de la boquilla de suspensión 167, que conduce a un área de mayor perforación 169. Preferiblemente, la dimensión axial de la zona 168 es de aproximadamente 2 a 6, por ejemplo, aproximadamente 5 veces su diámetro. Un segundo canal de suministro 160 forma una junta 184 con la zona de mezcla 179 a un ángulo de 90° para suministrar el fluido de látex elastomérico a la zona de mezcla. El diámetro de sección transversal del canal de suministro de fluido de látex 160 es sustancialmente mayor que el diámetro de sección transversal de la punta de la boquilla de suspensión 167 y la zona 168. Sin desear ceñirse a una teoría, el alargamiento axial de la zona de la boquilla 168, acoplada con la sección de perforación de diámetro expandido aguas arriba de la zona de la boquilla, se cree que proporciona una estabilidad ventajosa en el flujo de la suspensión a través del tubo de suministro 182 hacia la zona de mezcla 179. La perforación del tubo de suministro 182 se encuentra que funciona bien con un chaflán de 20°, es decir, un área cónica 169 que se expande en la dirección aguas arriba a aproximadamente un ángulo de 20°. Aguas abajo de la zona de mezcla 179 hay una zona de coagulación alargada. Consistente con los principios analizados anteriormente, dicha zona de coagulación necesita ser solo marginalmente alargada. Es decir, su dimensión axial necesita ser solo marginalmente más larga que su diámetro. Preferiblemente, sin embargo, se usa una zona de coagulación progresivamente alargada.

Como se ha analizado anteriormente, la coagulación de la mezcla madre elastomérica se completa sustancialmente en o antes del extremo del reactor de coagulación. Es decir, la coagulación ocurre dentro de la zona de coagulación del reactor de coagulación sin necesidad de añadir una corriente de solución de coagulante o similar. Esto no excluye la posibilidad de que ocurra alguna coagulación inicial en la zona de mezcla. La zona de mezcla puede considerarse una parte extendida de la zona de coagulación para este fin. También, en referencia a la coagulación sustancialmente completa antes de que la mezcla madre elastomérica salga del reactor de coagulación, no supone excluir la posibilidad de un procesado posterior y etapas siguientes de tratamiento para cualquiera de los diversos fines apropiados para el uso pretendido del producto final. En este respecto, la coagulación sustancialmente completa en realizaciones preferidas del nuevo método descrito en este documento empleando látex de goma natural significa que se coagula al menos aproximadamente el 95 por ciento en peso del hidrocarburo de goma del látex, más preferiblemente al menos aproximadamente el 97 por ciento en peso y más preferiblemente se coagula al menos aproximadamente el 99 por ciento en peso.

El método y aparato descrito e indicado en este procedimiento produce compuestos elastoméricos que tienen excelentes propiedades físicas y características de rendimiento. Los nuevos compuestos elastoméricos de la presente invención incluyen composiciones de mezcla madre producidas mediante el método y aparato analizados anteriormente, así como compuestos intermedios y productos acabados preparados a partir de dichas composiciones de mezcla madre. Cabe destacar que la mezcla madre elastomérica puede producirse usando látex de goma natural (concentrado

de látex o látex de campo), junto con diversas calidades de carga de negro de humo que tiene propiedades físicas y características de rendimiento excelentes. Los negros de humo actualmente de amplio uso comercial para aplicaciones tales como banda de rodadura de neumáticos se han usado satisfactoriamente, así como negros de humo considerados hasta ahora no adecuados para uso comercial en aparatos y métodos de producción conocidos. Aquellos inadecuados debido a su alta área superficial y baja estructura los hacen poco prácticos para conseguir niveles aceptables de macro-dispersión a niveles de carga comercial rutinaria para el negro de humo y/o conservar el peso molecular del elastómero son muy preferidos para las nuevas composiciones de mezcla madre elastomérica descritas en este documento. Se encuentra que dichos compuestos elastoméricos tienen excelente dispersión del negro de humo en la goma natural, junto con una buena conservación del peso molecular de la goma natural. Además, estos resultados ventajosos se consiguieron sin necesidad de una etapa de coagulación que implica un tanque de tratamiento o una corriente de solución de ácido u otro coagulante. De esta manera, no sólo puede evitarse el coste y la complejidad de dichos tratamientos de coagulación sino también la necesidad de manipular corrientes de efluentes de dichas operaciones.

Las técnicas de masticación en seco conocidas anteriores no consiguen una dispersión igualitaria de dichas cargas sin una degradación significativa del peso molecular y, por tanto, no pueden producir las nuevas composiciones de mezcla madre de goma natural preparadas de acuerdo con ciertas realizaciones preferidas de la presente invención. En este respecto, los nuevos compuestos elastoméricos que se describen tienen una macro-dispersión excelente del negro de humo en la goma natural, incluso los negros de humo que tienen proporción de estructura a área superficial DBPA:CTAB menor de 1,2 e incluso menor de 1,0, con un alto peso molecular de la goma natural. Las técnicas de mezcla conocidas en el pasado no consiguen dicha excelente macro-dispersión del negro de humo sin una degradación significativa del peso molecular de la goma natural y, por lo tanto, no producen las nuevas composiciones de mezcla madre y otros compuestos elastoméricos de la presente invención. Las nuevas composiciones de mezcla madre elastomérica preferidas de acuerdo con esta descripción que tienen niveles de macro-distribución de negro de humo no conseguidos hasta ahora pueden usarse en lugar de la mezcla madre conocida anterior que tiene peor macro-dispersión. De esta manera, la mezcla madre descrita en este documento puede incorporarse en compuestos curables de acuerdo con técnicas conocidas. Dichos compuestos nuevos curados se encuentran en realizaciones preferidas que tienen características físicas y propiedades de rendimiento generalmente comparables con y, en algunos casos, significativamente mejores que, aquellas comparables de otra manera a compuestos curados que comprenden una mezcla madre de peor macro-dispersión. Puede producirse una mezcla madre de acuerdo con la presente invención, sin embargo, con un tiempo de mezcla reducido, entrada de energía reducida y/u otros ahorros de coste.

Particularmente con respecto a ciertas realizaciones preferidas, puede producirse látex de goma natural y mezcla madre cargada de negro de humo de forma que tengan características físicas y propiedades de rendimiento excelentes. La excelente macro-dispersión del negro de humo se consigue incluso usando negros de humo de área superficial excepcionalmente alta y de baja estructura sin el grado de degradación de la goma natural que podría provocarse mediante la masticación en seco durante un tiempo suficiente y a niveles de intensidad suficientes para conseguir el mismo grado de dispersión del negro de humo. Especialmente ventajoso en este aspecto son las nuevas composiciones de mezcla madre de goma natural en las que se consigue alto grado de dispersión usando negros de humo que tienen una proporción de estructura a área superficial DBPA:CTAB menor de 1,2 e incluso menor de 1,0. Como se usa en este documento, la estructura de negro de humo puede medirse como el valor de adsorción de dibutilo (DBPA) expresado en centímetros cúbicos de DBPA por 100 gramos de negro de humo, de acuerdo con el procedimiento indicado en la norma ASTM D2414. El área superficial de negro de humo puede medirse como CTAB expresado en metros cuadrados por gramo de negro de humo, de acuerdo con el procedimiento indicado en la norma ASTM D3765-85. Se consigue una nueva mezcla madre de goma natural que tiene, por lo tanto, unas combinaciones hasta ahora inalcanzables de características físicas tales como distribución del peso molecular y niveles de dispersión de carga, y/o que incorpora cargas inalcanzables hasta hora tales como negro de humo de área superficial extraordinariamente alta y baja estructura. La calidad de dispersión de la mezcla madre de goma natural producida de acuerdo con los métodos y aparatos descritos en este documento puede demostrarse con referencia a las características bien conocidas de PM_{sol} (peso medio) y de macro-dispersión. Específicamente, el nivel de macro-dispersión en la mezcla madre producida de acuerdo con realizaciones preferidas es significativamente mejor que en la mezcla madre de aproximadamente de PM_{sol} igual a la producida usando masticación en seco. Cabe destacar que la calidad de dispersión de estas realizaciones preferidas no dependen significativamente de la morfología de la carga de negro de humo. Se reconocerá que otros factores afectan al nivel de dispersión conseguido usando el método y aparato descrito en este documento, incluida la concentración de negro de humo en la suspensión, la entrada de energía total en la suspensión y la entrada de energía durante la mezcla de las corrientes de fluido, etc.

La calidad de la macro-dispersión del negro de humo en la mezcla madre de goma natural descrita en este documento es significativamente mejor que en la mezcla madre conocida anteriormente de PM_{sol} (peso medio) aproximadamente igual. En algunas realizaciones preferidas de los nuevos compuestos elastoméricos, la excelente distribución de negro de humo se consigue con un PM_{sol} aproximadamente igual al de la goma natural en el estado de látex de campo, (por ejemplo, aproximadamente 1.000.000) una condición no conseguida anteriormente. La ventaja de la calidad de la dispersión es especialmente significativa en las realizaciones preferidas mencionadas anteriormente usando negro de humo con una baja estructura y alta área superficial, por ejemplo, DBPA menor de 110 cc/100 g, CTAB mayor de 45 a 65 m²/g y DBPA:CTAB menor de 1,2 y preferiblemente menor de 1,0.

Ejemplos

Procedimientos de ensayo

Se usaron los siguientes procedimientos de ensayo en los ejemplos y comparaciones presentadas a continuación.

1. *Goma unida*: Una muestra que pesaba $0,5 \pm 0,25$ g se pesa y se pone en 100 ml de tolueno en un matraz sellado y almacenado a temperatura ambiente durante 24 horas aproximadamente. El tolueno se sustituyó después con 100 ml de tolueno reciente y el matraz se almacenó durante 4 días. La muestra se retiró después del disolvente y se secó al aire en una campana extractora a temperatura ambiente durante 24 horas. La muestra se secó después adicionalmente en un horno de vacío a temperatura ambiente durante 24 horas. Después la muestra se pesó y se calculó la goma unida a partir de los datos de pérdida de peso

2. PM_{sol} : como se usa en esta descripción y en las reivindicaciones, PM_{sol} se refiere al peso molecular medio en la parte sol de la goma natural. Se siguieron técnicas GPC convencionales para medidas de peso molecular de acuerdo con:

2.1 Dos columnas de $10 \mu m$ de $10^6 \text{ \AA}$, una columna de $10 \mu m$ de $500 \text{ \AA}$ y una columna de lecho mixto de $10 \mu m$ de Polymer Laboratories, UK.

2.2 Detección UV a 215 nm.

2.3 Disolvente: tetrahidrofurano (THF)

2.4 Concentración, nominalmente 2 mg/ml en THF

2.5 Las muestras se dejan disolver en THF durante 3 días, se estabilizan con BHT.

2.6 Las soluciones se centrifugan para separar cualquier gel y el sobrenadante se inyecta en la columna.

2.7 *Preparaciones de Muestra*. La preparación de la muestra se diseña para preparar concentraciones sol en el intervalo del 0,5 al 0,05 por ciento en peso para proporcionar una buena respuesta del detector para una medida precisa de la distribución del peso molecular. Dependiendo de la carga introducida, el peso de la muestra se ajusta de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{Peso de muestra} = (100 + \text{carga introducida (phr)}) \times 20/100 \text{ mg } \pm 2 \text{ mg}$$

Las muestras se colocan en viales protegidos frente a UV y se disuelven en 4 ml de tetrahidrofurano (THF) estabilizado que contiene hidroxitolueno butilado (BHT) al 0,02% durante tres días. El sobrenadante de la etapa de disolución que contiene principalmente la parte sol, se transfiere a tubos de centrifugación de Teflón y se centrifuga en una centrifugadora Avanti 30 (Beckman) durante 60 minutos a 26.000 revoluciones por minuto (correspondiente a una potencia de campo máxima de 57.5000 g). A esta potencia de campo, una mayoría de la fase gel sedimenta permitiendo un sobrenadante sin gel. Esta solución sin gel se diluye a 1:5, utilizando de nuevo THF estabilizado. En este punto, las muestras se transfieren a viales GPC y se colocan dentro de un auto-muestreador Waters 717 (Water Corporation, Milford, Massachussets, EE.UU.) en la preparación de ensayo GPC.

Determinación del Peso Molecular. Después se determina el peso molecular medio en peso de la parte sol PM_{sol} . Usando el programa Millenium (disponible en Waters Corporation, Milford, Massachussets, EE.UU.) se define una medida inicial usando un modo valle a valle con incrementos de tiempo de 15 y 35 minutos. Este incremento de tiempo es apropiado para el conjunto de columnas descrito anteriormente en el párrafo 2.1 con el caudal de fase móvil ajustado a 0,75 ml/min. Una vez que se establece una medida inicial razonable puede determinarse la distribución. El tiempo de elución se convierte en peso molecular. Las soluciones de poliestireno preparadas a partir de patrones disponibles en el mercado (EasiCal: Polymer Laboratories, U.K.) se preparan de manera que contienen una serie de pesos moleculares con distribuciones muy estrechas. La conversión del peso molecular de poliestireno a equivalentes de peso molecular de poliisopreno se basan en el método de calibrado universal de Benoit y colaboradores. El radio hidrodinámico es proporcional al producto del peso molecular por la velocidad intrínseca. Después de convertir los pesos moleculares de poliestireno en equivalentes de poliisopreno, la curva de calibrado se relaciona con el peso molecular absoluto para el tiempo de elución. Los patrones se ejecutan en condiciones idénticas a las de las muestras y los patrones se integran para asignar el peso molecular apropiado para un tiempo de elución dado en base al mejor ajuste a los datos del patrón. Una vez que la distribución basada en tiempo se convierte apropiadamente en peso molecular, el peso molecular medio apropiado se calcula mediante el programa Millenium de Water.

3. Viscosidad Mooney: se siguieron procedimientos convencionales para ML (1+4) a 100°C.

ES 2 317 651 T3

4. Condiciones de Curado de la Muestra de Ensayo: se curaron piezas de ensayo a 150°C durante los periodos de tiempo indicados a continuación:

4.1 Lámina de tracción: 20 minutos.

4.2 Elasticidad: 23 minutos

4.3 Dureza: 23 minutos

4.4 Acumulación de calor: 25 minutos

5. Dispersión: se usó el método del Diagrama de Dispersión Cabot con evaluación subjetiva de micrografías ópticas 50x. (Método ASTM D2663).

6. Tensión-deformación: ensayada a BS903 e ISO 37.

7. Dureza: ensayada según ISO 48 (1994), temperatura 23°C.

8. Elasticidad: ensayada a BS903: A8 (1990), método A, temperatura 23°C (pieza de ensayo de disco moldeado de 8 mm)

9. Acumulación de calor: ensayada según ASTM D623, método A.

9.1 Temperatura inicial: 23°C

9.2 Carga estática: 10,9 kg (24 lbs)

9.3 Golpeo: 0,522 cm (0,225 pulgadas)

9.4 Frecuencia: 30 Hz

9.5 Ejecución durante 30 minutos.

10. Tan δ : medida en un equipo Rheometrics® modelo RDS II. Los valores presentados son máximos para barridos de deformación. Barridos de deformación a 0°, 30° y 60°C, 1 Hz y del 0,1% al 60% de deformación.

11. Resistencia al crecimiento de grietas: medida de acuerdo con ASTM D3629-94.

Ejemplo A

Se produjo una mezcla madre elastomérica de acuerdo con la presente invención. Específicamente, se produjo una mezcla madre elastomérica que comprendía látex de campo de goma natural convencional de Malasia con 52,5 phr de carga compuesta por negro de humo de calidad comercial N234 disponible en Cabot Corporation. Las propiedades del látex de campo de goma natural se proporcionan en la Tabla 1 a continuación:

TABLA 1

Propiedades de Látex de Goma Natural

Aditivos	%Goma Seca	% Sólidos Totales	% Cenizas	Nitrógeno ppm	Ácido Graso Volátil	ML(1+4) a 100°C
0,15% HNS ^a 0,3% NH ₃ , ZnO, TMTD ^b	28,4	34,2	0,38	0,366	0,052	68
a. HNS: sulfato de hidroxilamina neutro, estabilizador de viscosidad Mooney. b. ZnO/TMTD: usado para conservación biológica, típicamente al 0,025% de una mezcla 1:1						

ES 2 317 651 T3

En la Tabla 2 a continuación, se muestra la formulación de compuesto global, y es representativa de una banda de rodadura de neumático de camión comercial que se sabe que tiene una excelente resistencia a inversión durante el curado.

TABLA 2

Formulación de Mezcla Madre

Ingrediente	Partes en peso
Goma	100
Negro de Humo	52,5
ZnO	4,0
Ácido esteárico	2,0
6PPD (antioxidante)	2,0
Sunproof Improved (cera)	2,0
Ennerflex 74 (aceite aromático)	3,0
Total	165,5

El aparato de producción de la mezcla madre elastomérica era sustancialmente idéntico al aparato descrito anteriormente con referencia a las Figuras 1 y 7 de los dibujos. La punta de la boquilla de suspensión (véase la referencia N° 167 en la Figura 7) era de 0,0991 cm (0,039 pulgadas) de diámetro con una zona (véase la referencia N° 168 en la Figura 7) que tenía una longitud axial de 0,508 cm (0,2 pulgadas). La zona de coagulación era de 0,478 cm (0,188 pulgadas) de diámetro y tenía 2,50 cm (0,985 pulgadas) de longitud axial de diámetro constante entre la zona de mezcla y su extremo de descarga. La preparación de la mezcla madre se describe con mayor detalle inmediatamente a continuación.

1. *Preparación de la Suspensión de Negro de Humo.* Se mezclaron bolsas de negro de humo con agua desionizada en un tanque de suspensión de negro de humo equipado con un agitador. El agitador rompe los gránulos en fragmentos y se formó una suspensión bruta con un 12,5% en peso de negro de humo. Durante la operación, esta suspensión se bombeó continuamente mediante una bomba de diafragma de aire a un molino de coloides para la dispersión inicial. La suspensión se suministró después mediante una bomba de cavidad progresiva a un homogenizador, específicamente, un homogenizador modelo M3 de APV Gaulin, Inc. El homogenizador produjo una suspensión finamente triturada. El caudal de suspensión desde el homogenizador a la zona de mezcla se ajustó mediante la velocidad del homogenizador, actuando el homogenizador como una bomba de desplazamiento positivo de alta presión. El caudal de suspensión se controló con un medidor de flujo másico Micromotion®. La suspensión de negro de humo se suministró al homogenizador a una presión que variaba de 345 a 690 kPa (manométrica) (60 a 100 psig) y la presión de homogenización se ajustó a 27579 kPa (manométrica) (4000 psig), de manera que la suspensión se introdujo como un chorro en la zona de mezcla a un caudal de 1,86 a 2,00 kg/min (4,1 a 4,4 lb/min) y a una velocidad de aproximadamente 39,6 m/s (130 pies/s).

2. *Suministro de látex.* Se cargó látex a un tanque de suministro de 0,379 m³ (100 galones) presurizado. Se añadió la emulsión antioxidante al látex antes de cargarlo. Los antioxidantes que se añadieron estaban compuestos por 0,3 phr de tris nonil fenil fosfite (TNPP) y 0,4 phr de Santoflex® 134 (mezcla de alquil aril p-fenilen diamina). Cada uno de los antioxidantes se preparó como una emulsión al 15% usando 3 partes de oleato potásico por 100 partes de antioxidante junto con hidróxido potásico para ajustar la emulsión a un pH de aproximadamente 10. También se añadió un aceite diluyente a 3 phr. Se usó una presión de aire de 352 KPa (manométrica) (51 psig) para mover el látex desde el tanque de suministro a la zona de mezcla del reactor de coagulación. El caudal de látex era de 1,45 a 1,54 km/min (3,2 a 3,4 lbs/min) y aproximadamente 1,16 m/s (3,8 pies por segundo) y se midió automáticamente y se controló con un medidor de flujo másico Micromotion® y una válvula de estrangulación con tubo de goma. La carga de negro de humo deseada de 52,5 phr se obtuvo manteniendo la proporción apropiada de la velocidad de suministro de látex a la velocidad de suministro de suspensión de negro de humo.

3. *Mezcla de negro de humo y látex.* La suspensión de negro de humo y el látex se mezcló incorporando el látex en la suspensión de negro de humo. Durante la incorporación, el negro de humo se mezcló íntimamente en el látex y la mezcla coaguló. Los "elementos vermiformes" esponjosos, húmedos, blandos de coágulo salieron del reactor de coagulación.

4. *Deshidratación.* El grumo húmedo descargado del reactor de coagulación tenía aproximadamente un 79% de agua. Se deshidrató el grumo húmedo a aproximadamente del 5 al 10% de humedad con una extrusora de deshidratación (The French Oil Mill Machinery Company; 8,89 cm (3 1/2 pulgadas) de diámetro). En la extrusora, el grumo húmedo se comprimió y el agua se exprimió del grumo y atravesó un tambor ranurado de la extrusora.

ES 2 317 651 T3

5. *Secado y Refrigeración.* El grumo deshidratado se dejó caer en una segunda extrusora donde se comprimió y se calentó de nuevo. El agua se retiró por evaporación instantánea tras la expulsión del grumo a través de la placa del troquel de la extrusora. La temperatura de salida del producto era aproximadamente de 149°C (300°F) y el contenido de humedad era aproximadamente del 0,5 al 1% en peso. El grumo seco, caliente se enfrió rápidamente (aproximadamente 20 segundos) a aproximadamente 37,8°C (100°F) mediante un transportador vibratorio de aire forzado. El grumo seco resultante tenía aproximadamente el 66% en peso de sólidos de goma y aproximadamente el 33% en peso de negro de humo.

10 Ejemplo B

Se preparó una mezcla madre de control por masticación en seco. El control empleó la misma formulación que en el Ejemplo A (véase la Tabla 2 anterior), excepto que la goma natural era SMR 10 en lugar de látex. Se preparó por pre-masticación de la goma en una mezcladora Banbury OOC (aproximadamente 3 kg) a 50 rpm usando 10 phr de negro de humo. La pre-masticación se realizó durante aproximadamente 3 minutos hasta un total de 800 MJ/m³.

Comparaciones del Ejemplo A y ejemplo B

20 La mezcla madre del Ejemplo A y la mezcla madre control de ejemplo B se formaron en una operación de mezcla de dos etapas en una mezcladora Banbury OOC (aproximadamente 3 kg). La Tabla 3 a continuación muestra el programa de mezcla para la primera etapa. Puede observarse que la mezcla madre del Ejemplo A siguió un programa de mezcla modificado.

25 TABLA 3

Programas de Mezcla, Etapa 1

Tiempo (min)	Ejemplo A	Ejemplo B Control de Mezcla Seca
0,0	Todos los ingredientes	Goma Pre-Masticada
0,5		Negro de Humo y Aceite
1,0	Barrido	
1,5		Ingredientes Restantes
2,0		
2,5		Barrido
3,0		
X	Vertido a aprox. 700 MJ/m ³	Vertido a aprox. 1.000 MJ/m ³

En la segunda etapa, los agente vulcanizantes mostrados en la Tabla 4 a continuación se añadieron con un ciclo de mezcla adicional de 500 MJ/m³.

50 TABLA 4

Adición de Agente Vulcanizante, Etapa Final

Ingrediente	Partes en peso
Compuesto etapa 1	165,5
Goodyear Winstay 100 (antioxidante)	1,0
TBBS (acelerador de azufre)	1,8
Azufre	1,0
Total	169,3

ES 2 317 651 T3

De esta manera, la energía de mezcla Banbury para la composición del compuesto de la mezcla madre del Ejemplo A era de aproximadamente el 53% de la energía de mezcla Banbury requerida para la pre-masticación y formación del compuesto del material de control del Ejemplo B. A pesar de la entrada de energía reducida, se encontró que el material del Ejemplo A tenía muy buena macro-dispersión, y el peso molecular (peso medio) de su parte sol PM_{sol} era sustancialmente mayor que el del control. Estos datos se resumen en la Tabla 5 a continuación.

TABLA 5

Datos de Composición y Curado

Muestra	Energía de Mezcla (MJ/m ³)				ML (1+4,100°C)		PM peso medio
	Pre-Masticado	Etapas 1	Final	Total	Etapas 1	Final	
Ejemplo A	0	694	500	1,194	102	72	444.900
Ejemplo B	800	965	500	2,265	92	67	327.000

Los resultados de ensayo adicionales para el material curado del Ejemplo A (no envejecido) y de control se indican en la Tabla 6 a continuación.

TABLA 6

Datos de Ensayo Adicionales

Muestra	Dureza	Módulo 100% (MPa)		Módulo 300% (MPa)	Tracción (MPa)		
Ejemplo A	71	2,82		16,1	28,7		
Ejemplo B	72	3,12		16,2	28,5		
Muestra	Alargam. a rotura (%)	Elasticidad (%)	Acumul. Calor (°C)	Tan Delta Máx			
				60°C	30°C	0°C	
Ejemplo A	526	56,5	70,5	0,203	0,240	0,290	
Ejemplo B	511	57,6	76,5	0,206	0,236	0,286	

Ejemplo C

La mezcla madre elastomérica se produjo de acuerdo con la presente invención. Específicamente, se produjo una mezcla madre elastomérica que comprendía látex de campo de goma natural convencional de Malasia con 55 phr de carga que consistía en negro de humo de calidad comercial Regal® 660 disponible en Cabot Corporation. La formulación del compuesto (excluyendo aditivos de látex ordinarios minoritarios) se indica en la siguiente Tabla 7.

TABLA 7

Formulación de la Mezcla Madre

Ingrediente	Partes en peso
Goma	100
Negro de Humo	55
Santoflex 134 (antioxidante)	0,4
TNPP (antioxidante)	0,3
Total	155,7

ES 2 317 651 T3

El aparato de producción de la mezcla madre elastomérica era sustancialmente idéntico al aparato descrito anteriormente con referencia a las Figuras 1, 3 y 7 de los dibujos. La punta de la boquilla de suspensión (véase la referencia N° 167 en la Figura 7) era de 0,0635 cm (0,025 pulgadas) de diámetro con una zona (véase la referencia N° 168 en la Figura 7) que tenía una longitud axial de 0,508 cm (0,2 pulgadas). La zona de coagulación (véase N° 53 en la Figura 3) incluía una primera parte de 0,478 cm (0,188 pulgadas) de diámetro y aproximadamente 2,50 cm (0,985 pulgadas) de longitud axial (estando parcialmente dentro del cabezal de mezcla y parcialmente dentro del prolongador sellado del mismo); una segunda parte de 0,676 cm (0,266 pulgadas) de diámetro y 4,06 cm (1,6 pulgadas) de longitud axial; una tercera parte de 0,955 cm (0,376 pulgadas) de diámetro y 5,73 cm (2,256 pulgadas) de longitud axial y una cuarta parte de 1,35 cm (0,532 pulgadas) de diámetro y 8,10 cm (3,190 pulgadas) de longitud axial. Además, hay interconexiones ajustadas, axialmente cortas entre las partes mencionadas anteriormente. La preparación de la mezcla madre se describe con más detalle inmediatamente a continuación.

1. *Preparación de suspensión de negro de humo.* Se mezclaron bolsas de negro de humo con agua desionizada en un tanque de suspensión de negro de humo equipado con un agitador. El agitador rompe los gránulos en fragmentos y la suspensión bruta se formó con un 14,9% en peso de negro de humo. La suspensión bruta se recirculó usando un molino de tubos. Durante el funcionamiento, esta suspensión se bombeó continuamente mediante una bomba de diafragma de aire a un molino de coloides para la dispersión inicial. La suspensión se suministró después mediante una bomba de cavidad progresiva a un homogenizador, específicamente, el microfluidizador modelo M210 de Microfluidics International Corporation para presurización y cizalla para producir una suspensión finamente triturada. El caudal de suspensión desde el microfluidizador a la zona de mezcla se ajustó mediante la velocidad del microfluidizador actuando como una bomba de desplazamiento positivo de alta presión. El caudal de suspensión se controló con un medidor de flujo másico Micromotion®. La suspensión de negro de humo se suministró al microfluidizador a una presión de aproximadamente 896 kPa (manométrica) (130 psig) y la presión de salida se ajustó a 20,7 MPa (manométrica) (3000 psig) a un acumulador ajustado a 3,10 MPa (manométrica) (450 psig) de presión de salida de manera que la suspensión se introdujo como un chorro en la zona de mezcla a un caudal de aproximadamente 1,77 kg/min (3,9 lb/min) y a una velocidad de aproximadamente 91,4 m/s (300 pies/s).

2. *Suministro de látex.* Se cargó látex a un tanque, específicamente, un tambor de suministro de 0,208 m³ (55 galones). Se añadió la emulsión antioxidante al látex antes de la carga. Los antioxidantes que se añadieron estaban compuestos por 0,3 phr de tris nonil fenil fosfito (TNPP) y 0,4 phr de Santoflex® 134 (mezcla de alquil aril p-fenilen diamina). Cada uno de los antioxidantes se preparó como una emulsión al 40% en peso usando 4 partes de oleato potásico por 100 partes de antioxidante junto con hidróxido potásico para ajustar la emulsión a un pH de aproximadamente 10. Se usó una bomba peristáltica para mover el látex desde el tanque de suministro a la zona de mezcla del reactor de coagulación. El caudal de látex era de 1,45 a 1,50 kg/min (3,2 a 3,3 lbs/min) y aproximadamente 1,19 m/s (3,9 pies por segundo) y se midió con un medidor flujo másico Endress + Hauser (Greewood, Indiana, EE.UU.). La carga de negro de humo deseada de 55 phr se obtuvo manteniendo la proporción apropiada de la velocidad de suministro de látex a la velocidad de suministro de suspensión de negro de humo.

3. *Mezcla de negro de humo y látex.* La suspensión de negro de humo y el látex se mezcló incorporando el látex en la suspensión de negro de humo. Durante la incorporación, el negro de humo se mezcló íntimamente en el látex y la mezcla coaguló. Los “elementos vermiformes” esponjosos, húmedos, blandos de coágulo salieron del reactor de coagulación.

4. *Deshidratación.* El grumo húmedo descargado del reactor de coagulación tenía aproximadamente un 78% de agua. Se deshidrató el grumo húmedo a aproximadamente del 12 al 13% de humedad con una extrusora de deshidratación (The French Oil Mill Machinery Company; 8,89 cm (3^{1/2} pulgadas) de diámetro). En la extrusora, el grumo húmedo se comprimió y el agua se exprimió del grumo y atravesó un tambor ranurado de la extrusora.

5. *Secado y Refrigeración.* El grumo deshidratado se dejó caer en una segunda extrusora donde se comprimió y se calentó de nuevo. El agua se retiró por evaporación instantánea tras la expulsión del grumo a través de la placa del troquel de la extrusora. La temperatura de salida del producto era aproximadamente de 138°C a 188°C (280°F a 370°F) y el contenido de humedad era aproximadamente del 0,3 al 0,4% en peso. El grumo seco, caliente se enfrió rápidamente (aproximadamente 20 segundos) a aproximadamente 37,8°C (100°F) mediante un transportador vibratorio de aire forzado.

Ejemplos D y E

Se prepararon dos mezclas madre de control de mezcla en seco por masticación en seco. Los controles emplearon la misma formulación que el Ejemplo C (véase la Tabla 7 anterior), excepto que en el Ejemplo D la goma era RSS 1 NR en lugar de látex. En el ejemplo E la goma era SMR 10 NR. Cada una se preparó por pre-masticación de la goma en una mezcladora Banbury BR. La goma del Ejemplo D se masticó a 118 rpm durante 10 minutos. La goma del ejemplo E se masticó a 77 rpm durante 4 minutos.

ES 2 317 651 T3

Comparación de los Ejemplos C, D y E

La mezcla madre del Ejemplo C y las dos mezclas madres de control del Ejemplo D y E se formaron en una mezcladora Banbury BR. La Tabla 8 a continuación muestra los programas de composición del compuesto.

TABLA 8

Programas de Composición

Mezcla Madre	Pre-Masticación	Etapas I, Mezcla	Etapas II, Mezcla (Final)
Ejemplo C	No	No	Banbury BR 77 rpm, 4,5 min.
Ejemplo D	mezcladora Banbury BR 118 rpm, 10 min.	mezcladora Banbury BR 77 rpm, 3 min.	Banbury BR 77 rpm, 4,5 min.
Ejemplo E	mezcladora Banbury BR 77 rpm, 4 min.	mezcladora Banbury BR 77 rpm, 8 min.	Banbury BR 77 rpm, 4,5 min.

La formulación de composición se da en la Tabla 9 a continuación.

TABLA 9

Etapas II, Adición de Agentes Vulcanizantes

Ingrediente	Partes en peso
Mezcla Madre Ejemplo 4 o	
Etapas I Mezcla en Seco Ejemplo 5 o 6	155
Azo 66 (óxido de cinc)	4,0
Hystrene 5016 (ácido esteárico)	2,0
Santoflex 13 (antioxidante)	2,0
Sunproof Improved (cera)	2,0
Wingstay 100 (antioxidante)	1,0
Santocure NS (acelerador de azufre)	1,8
Azufre	1,0
Total:	168,8

Los tres compuestos mostraron un buen comportamiento de curado con inversión mínima. A pesar de la entrada de energía reducida, se encontró que el material del Ejemplo C tenía una macro-dispersión significativamente mejor que los controles de mezcla seca y el peso molecular (peso medio) de su parte sol PM_{sol} era sustancialmente mayor que el de los controles. Estos datos se resumen en la Tabla 10 a continuación.

TABLA 10

Propiedades de la Mezcla Madre y el Compuesto

	Ejemplo C	Ejemplo D	Ejemplo E
Propiedades de la Mezcla Madre			
Viscosidad Mooney ML(1+4) a 100°C	125	124	126
Goma Unida (%)	50	32	44
PM_{sol} (x10⁻⁴)	0,678	0,466	0,463
Porcentaje Area No Dispersada (D%)	0,12	1,48	2,82
Propiedades del Compuesto			
Dureza	62	65	62
Módulo 100% (psi) MPa	(239) 1,65	(315)2,17	(270) 1,86
Módulo 300% (psi) MPa	(1087) 1,50	(1262)8,70	(1216) 8,38
Resistencia a tracción (psi) MPa	(4462) 30,8	(4099) 28,3	(4344) 30,0
Alargamiento, %	675	591	600
Tan Delta Máx. a 60 C (Barrido de tensión)	0,189	0,237	0,184
Velocidad de Crecimiento de Grietas (cm/por millón de ciclos)	0,8	5,0	5,8

Ejemplos Adicionales y Comparaciones

Los compuestos elastoméricos muy preferidos de acuerdo con la presente invención se produjeron de acuerdo con el método y aparato descritos anteriormente. En particular, se formaron nuevas composiciones de mezcla madre de látex de goma natural y carga de negro de humo, que tenían niveles de macro-dispersión y/o peso molecular de goma natural significativamente mejores que lo encontrado hasta ahora en composiciones conocidas formadas de los mismos o similares materiales de partida. La Figura 8 muestra el área superficial y la estructura de diversas cargas de negro de humo usadas en estas composiciones de mezcla madre preferidas, específicamente, se muestra el área superficial CTAB expresada en metros cuadrados por gramo de negro de humo por la norma ASTM D3765-85 y absorción de ftalato de dibutilo (CBPA), valor expresado en centímetros cúbicos de DBP por cien gramos de negro de humo por la norma ASTM D2414. Se observa que la Figura 8 se divide en tres regiones diferentes de negros de humo. La Región I contiene negros de humo que tienen baja estructura y alta área superficial, siendo aquellos más difíciles de dispersar en goma natural y otros elastómeros usando técnicas de mezcla en seco tradicionales. Por lo tanto, los negros de humo de la Región I no se usan comercialmente de manera tan amplia como otros negros de humo. La mezcla madre y las composiciones elastoméricas curadas preparadas con negros de humo de la Región I usando técnicas de mezcla en seco tradicionales tienen peor macro-dispersión y típicamente menor PM_{sol}. Los negros de humo de la Región II tienen mayor estructura que los de la Región I. Típicamente, consiguen una dispersión razonablemente buena en goma natural para productos de neumático de vehículo y similares si se someten a una mezcla en seco tan prolongada que el PM_{sol} de la goma natural se degrade significativamente. Los negros de humo de la Región III de la Figura 8 tienen menor área superficial respecto a su estructura. Por consiguiente, se han usado con una dispersión aceptable en goma natural por mezcla en seco aunque, de nuevo, con una degradación no deseable del PM_{sol}. La dispersión de los negros de humo de las tres Regiones de la Figura 8, específicamente, la macro-dispersión, mejora significativamente en los compuestos elastoméricos descritos en este documento, y pueden conseguirse con un PM_{sol} significativamente mayor que el de la goma natural de acuerdo con las realizaciones preferidas.

Muestras de control 1-443

Se prepararon muestras de control de la mezcla madre por mezcla en seco de acuerdo con los siguientes procedimientos, con fines de comparación de los compuestos elastoméricos de la presente invención.

ES 2 317 651 T3

1. Masticación de Goma Natural

Para producir mezclas madres secas con un amplio intervalo de peso molecular, se pre-masticaron balas de goma natural comercial (RSS1, SMR CV y SMR 10) en una mezcladora Banbury BR usando las siguientes condiciones (factor de carga: 0,75):

TABLA 11

Condiciones de Masticación de Goma Natural

Código de Muestra	Masticación	Velocidad del Rotor (rpm)	Agua de Refrigeración	Tiempo de masticación (min.)
M1	No			
M2	Sí	77	Conectada	4
M3	Sí	118	Conectada	6
M4	Sí	118	Conectada	10

2. Mezcla de Negro de Humo con Goma Natural Pre-Masticada

Para preparar mezclas madre secas de goma natural con diferentes niveles de calidad de macro-dispersión, se usaron los siguientes procedimientos de mezcla en una mezcladora Banbury BR. El factor de carga era de 0,70. En la siguiente Tabla 12 se describen los ingredientes de la mezcla madre y los procedimientos de mezcla.

TABLA 12

Formulación de Mezcla Madre en Seco de Goma Natural

Ingrediente	phr (Partes por cien partes de goma en peso)
Goma Natural	100
Negro de Humo	Véanse las Tablas a Continuación
Aceite	Véanse las Tablas a Continuación
Santofex (antioxidante)	0,4
TNPP (antioxidante)	0,3
Procedimientos de Mezcla: Minuto 0: añadir la natural goma pre-masticada (77 rpm, 45°C) Minuto 1: añadir negro, aceite y antioxidantes	

Se produjeron diferentes niveles de macro-dispersión mediante muestras de mezcla en seco de M1 a M4 de goma natural pre-masticada para tiempos de mezcla diferentes, como se muestra en la siguiente Tabla 13. Por ejemplo, el código de la muestra M2D1 en la Tabla 13 indica una muestra de control de goma natural pre-masticada M2 (véase la Tabla 11 anterior) mezclada durante 10 minutos de acuerdo con la formulación de la Tabla 12.

TABLA 13

Tiempos de Mezcla

Código de Muestra de Mezcla Madre NR en Seco	NR Pre-Masticada	Tiempo de Mezcla
M1D4	M1	4
M1D3	M1	6
M1D2	M1	8
M1D1	M1	10
M2D4	M2	4
M2D3	M2	6
M2D2	M2	8
M2D1	M2	10
M3D4	M3	4
M3D3	M3	6
M3D2	M3	8
M3D1	M3	10
M4D4	M4	4
M4D3	M4	6
M4D2	M4	8
M4D1	M4	10

3. *Mezcla Final de Muestras de Control de la Mezcla Madre de Goma Natural*

Para evaluar el rendimiento del compuesto, se añadieron ingredientes adicionales a las muestras control de mezcla madre de goma natural masticada en seco de la Tabla 13 de acuerdo con la formulación mostrada en la Tabla 14.

TABLA 14

Ingredientes Adicionales para la Mezcla Final

Ingrediente	Cantidad (phr)
Azo 66 (óxido de cinc)	4,0
Hystere 5016 (ácido esteárico)	2,0
Santoflex 13 (antioxidante)	2,0
Sunproof Improved (cera)	2,0
Wingstay 100 (antioxidante)	1,0
Santocure NS (acelerador de azufre)	1,8
Azufre	1,0

Los compuestos se curaron de acuerdo con técnicas de curado convencionales a 150°C hasta al menos la curación sustancialmente completa, típicamente entre 10 y 30 minutos. En este aspecto, se usaron los mismos o sustancialmente los mismos procedimientos de mezcla finales, incluyendo la formulación dada anteriormente en la Tabla 14, para todas las muestras de control, así como para todas las muestras de compuestos elastoméricos de la invención preparadas de la manera descrita a continuación (véanse los “Ejemplos de realizaciones preferidas”) que se curaron y ensayaron para las propiedades de los compuestos y características de rendimiento.

Las siguientes Tablas 15-23 indican el peso molecular del sol PM_{sol} y la macro-dispersión D(%) de las muestras de control 1 a 443. Las muestras se agrupan en tablas de acuerdo con la elección del negro de humo. Dentro de una tabla, las muestras se agrupan por elección de la goma natural y por la carga de negro de humo y carga de aceite. Los encabezados de una tabla muestran información de acuerdo con la nomenclatura convencional. De esta manera, por ejemplo, el encabezado para la Tabla 15 “N330/55 phr/0” indica negro de humo N330 de 55 phr sin aceite. Los sub-

ES 2 317 651 T3

encabezados de Tabla muestran la elección de goma natural. Específicamente, se observa que las muestras de control 1 a 450 se preparan a partir de goma natural de calidad convencional RSS1, SMRCV y SMR10. La descripción técnica de estas gomas naturales está ampliamente disponible, tal como en Rubber World Magazine Blue Book publicada por Lippincott y Peto, Inc. (Akron, Ohio, EE.UU.). También se muestra el peso molecular PM_{sol} de la goma natural antes de cualquier pre-masticación (M1) y después de diversas cantidades de pre-masticación (M2-M4) en las siguientes Tablas 15-23.

TABLA 15

Código	<i>N330I55phrI0</i>					
	RSS1			SMRCV		
	Nº de Muestra	$PM_{sol}W$	D(%)	Nº de Muestra	$PM_{sol}W$	D(%)
M1		1300			971	
M2		932			725	
M3		664			596	
M4		485			482	
M1D1	1	465	4,24	17	426	4,35
M1D2	2	571	3,70	18	467	3,89
M1D3	3	706	4,79	19	486	4,86
M1D4	4	770	4,52	20	535	4,78
M2D1	5	445	3,66	21	380	2,44
M2D2	6	490	2,68	22	398	3,71
M2D3	7	512	3,68	23	433	4,30
M2D4	8	581	3,93	24	498	5,81
M3D1	9	373	1,33	25	342	3,79
M3D2	10	402	2,50	26	358	4,35
M3D3	11	407	2,98	27	371	5,55
M3D4	12	452	3,35	28	408	5,01
M4D1	13	311	3,63	29	311	3,66
M4D2	14	337	3,40	30	325	5,31
M4D3	15	362	5,03	31	344	5,91
M4D4	16	382	5,23	32	369	5,67

ES 2 317 651 T3

TABLA 16

Código	Black Pearl 800/55phr/0					
	RSS1			SMRCV		
	Nº de Muestra	Pm _{sol} (K)	D(%)	Nº de Muestra	Pm _{sol} (K)	D(%)
M1		1041			869	
M2		786			662	
M3		663			491	
M4		527			420	
M1D1	113	507	12,20	129	418	5,15
M1D2	114	551	15,10	130	482	4,94
M1D3	115	700	10,20	131	515	6,93
M1D4	116	786	5,72	132	583	8,74
M2D1	117	420	5,65	133	403	2,60
M2D2	118	441	6,50	134	438	2,74
M2D3	119	549	7,70	135	434	2,83
M2D4	120	606	5,88	136	530	3,88
M3D1	121	387	3,26	137	366	2,38
M3D2	122	409	2,98	138	378	2,83
M3D3	123	456	3,61	139	399	3,04
M3D4	124	483	4,61	140	431	2,39
M4D1	125	339	2,13	141	311	2,22
M4D2	126	367	2,23	142	332	2,27
M4D3	127	360	2,60	143	344	2,27
M4D4	128	403	1,96	144	390	2,73

TABLA 17

Código	N351/33phr/20phr			
	RSS1			
	Nº de Muestra	Pm _{sol} (K)	D(%)	
M1		1300		
M2		803		
M3		601		
M1D1	401	854	2,08	
M1D2	402	969	3,41	
M1D3	403	1040	3,68	
M1D4	404	1130	4,91	
M2D1	405	648	1,15	
M2D2	406	668	2,16	
M2D3	407	675	2,98	
M2D4	408	721	4,70	
M3D1	409	532	1,10	
M3D2	410	537	2,17	
M3D3	411	535	2,45	
M3D4	412	558	4,06	

ES 2 317 651 T3

TABLA 18A

Código	Regal 250/55phr10					
	RSS1			SMRCV		
	Nº de Muestra	Pm _{sol} (K)	D(%)	Nº de Muestra	Pm _{sol} (K)	D(%)
M1		1332			1023	
M2		896			748	
M3		603			581	
M4		408			504	
M1D1	33	585	6,95	49	609	1,93
M1D2	34	669	8,03	50	634	3,29
M1D3	35	759	10,5	51	681	2,21
M1D4	36	896	14,1	52	702	4,09
M2D1	37	580	2,71	53	539	2,14
M2D2	38	602	2,61	54	569	2,72
M2D3	39	631	3,61	55	587	4,75
M2D4	40	667	5,43	56	595	6,25
M3D1	41	457	1,53	57	466	2,88
M3D2	42	476	2,09	58	449	3,19
M3D3	43	493	2,32	59	464	4,53
M3D4	44	495	3,54	60	500	5,89
M4D1	45	372	1,53	61	423	2,89
M4D2	46	382	2,09	62	433	3,42
M4D3	47	381	2,32	63	437	4,39
M4D4	48	403	3,54	64	447	4,73

TABLA 18B

Código	Regal 250/65/0			Regal 250/75/0			Regal 250/65/10		
	RSS1			RSS1			RSS1		
	Nº de Muestra	Pm _{sol} (K)	D(%)	Nº de Muestra	Pm _{sol} (K)	D(%)	Nº de Muestra	Pm _{sol} (K)	D(%)
M1		1138			1138			1138	
M2		901			901			901	
M3		660			660			660	
M4		483			483			483	
M1D1	65	570	1,50	81	539	2,87	97	661	1,89
M1D2	66	622	3,25	82	624	4,50	98	702	2,69
M1D3	67	707	7,50	83	685	4,17	99	741	3,14
M1D4	68	788	4,77	84	763	14,35	100	822	5,24
M2D1	69	534	1,62	85	484	4,32	101	593	0,91
M2D2	70	548	4,19	86	512	2,96	102	572	3,48
M2D3	71	585	4,31	87	557	4,71	103	642	4,23
M2D4	72	621	6,21	88	605	4,85	104	664	5,35
M3D1	73	459	3,64	89	429	2,27	105	507	2,65
M3D2	74	469	5,79	90	446	2,68	106	544	2,96
M3D3	75	511	5,30	91	466	3,46	107	535	3,69
M3D4	76	541	9,13	92	491	6,22	108	524	3,27
M4D1	77	380	2,34	93	368	2,11	109	416	1,85
M4D2	78	392	2,86	94	372	3,13	110	413	3,18
M4D3	79	399	4,59	95	375	2,92	111	418	6,96
M4D4	80	395	4,57	96	388	2,92	112	441	6,46

TABLA 19

Código	<i>N326/55phr10</i>					
	RSS1			SMRCV		
	Nº de Muestra	Pm _{sol} (K)	D(%)	Nº de Muestra	Pm _{sol} (K)	D(%)
M1		1200			1060	
M2		1030			934	
M3		724			111	
M4		635			644	
M1D1	145	550	3,49	161	644	1,15
M1D2	146	636	3,54	162	661	1,32
M1D3	147	650	5,89	163	697	1,35
M1D4	148	724	4,79	164	732	2,01
M2D1	149	517	3,16	165	590	1,50
M2D2	150	572	2,41	166	621	1,56
M2D3	151	613	3,11	167	641	2,22
M2D4	152	696	4,37	168	676	2,31
M3D1	153	489	2,78	169	551	1,22
M3D2	154	521	1,93	170	550	1,62
M3D3	155	504	3,14	171	563	2,06
M3D4	156	538	2,81	172	578	2,68
M4D1	157	415	1,74	173	487	1,96
M4D2	158	447	2,17	174	495	2,22
M4D3	159	466	3,13	175	505	2,99
M4D4	160	469	2,93	176	526	3,37

ES 2 317 651 T3

TABLA 20

Código	<i>N110/55phr/0</i>					
	RSS1			SMRCV		
	Nº de Muestra	PM _{sol} (K)	D(%)	Nº de Muestra	PM _{sol} (K)	D(%)
M1		937			730	
M2		764			653	
M3		569			541	
M4		449			463	
M1D1	369	360	1,24	385	334	1,28
M1D2	370	426	2,50	386	339	1,60
M1D3	371	490	2,69	387	372	1,42
M1D4	372	618	4,68	388	413	2,80
M2D1	373	340	0,69	389	309	0,72
M2D2	374	356	0,85	390	314	1,17
M2D3	375	395	0,90	391	342	1,27
M2D4	376	433	1,17	392	380	2,94
M3D1	377	295	0,81	393	271	0,94
M3D2	378	313	1,27	394	292	0,93
M3D3	379	333	1,20	395	314	1,43
M3D4	380	353	1,35	396	351	1,77
M4D1	381	255	1,12	397	260	0,74
M4D2	382	269	1,14	398	267	0,93
M4D3	383	287	1,30	399	284	1,49
M4D4	384	316	1,67	400	297	1,83

ES 2 317 651 T3

TABLA 21(A)

Código	S6740I55phrI0			
	RSS1			
	Nº de Muestra Pm _{sol} (K) D(%)			
M1		1080		
M2		837		
M3		724		
M4		532		
M1D1	412	515	1,24	
M1D2	413	556	1,32	
M1D3	414	633	1,41	
M1D4	415	732	1,43	
M2D1	416	433	0,86	
M2D2	417	451	0,90	
M2D3	418	495	1,53	
M2D4	419	542	2,15	
M3D1	420	405	0,25	
M3D2	421	418	0,50	
M3D3	422	447	0,75	
M3D4	423	469	0,73	
M4D1	424	371	0,21	
M4D2	425	387	0,42	
M4D3	426	382	0,30	
M4D4	427	396	0,56	

ES 2 317 651 T3

TABLA 21(B)

Código	<i>S6740/55phrI0</i>			
	SMRCV			
	Nº de Muestra Pm _{sol} (K) D(%)			
M1	876			
M2	754			
M3	574			
M4	444			
M1D1	428	433	0,25	
M1D2	429	441	0,36	
M1D3	430	467	0,34	
M1D4	431	540	0,84	
M2D1	432	399	0,35	
M2D2	433	399	0,41	
M2D3	434	422	0,62	
M2D4	435	469	0,44	
M3D1	436	340	0,44	
M3D2	437	363	0,81	
M3D3	438	377	0,89	
M3D4	439	403	0,86	
M4D1	440	363	0,65	
M4D2	441	328	1,05	
M4D3	442	342	1,52	
M4D4	443	360	1,99	

TABLA 22(A)

Código	<i>Regal 660/55phr/0</i>								
	RSS1			SMRCV			SMR10		
	Nº de Muestra	Pm _{sol} (K)	D(%)	Nº de Muestra	Pm _{sol} (K)	D(%)	Nº de Muestra	Pm _{sol} (K)	D(%)
M1		1110			836			746	
M2		844			709			632	
M3		609			584			492	
M4		522			513			416	
M1D1	177	674	8,35	193	564	1,87	209	501	9,54
M1D2	178	792	7,89	194	611	2,50	210	572	6,68
M1D3	179	891	8,53	195	708	3,08	211	681	7,37
M1D4	180	676	7,46	196	671	2,31	212	594	7,18
M2D1	181	598	8,56	197	520	5,28	213	463	2,82
M2D2	182	602	3,89	198	558	4,85	214	483	4,57
M2D3	183	697	6,40	199	603	2,88	215	565	3,92
M2D4	184	659	5,71	200	541	4,25	216	550	5,68
M3D1	185	473	2,03	201	486	2,79	217	395	2,13
M3D2	186	506	1,66	202	482	2,76	218	393	1,98
M3D3	187	562	1,94	203	504	3,54	219	443	2,49
M3D4	188	559	4,33	204	526	2,41	220	449	1,90
M4D1	189	401	2,18	205	415	3,16	221	335	1,49
M4D2	190	426	1,72	206	418	2,92	222	345	1,71
M4D3	191	466	1,48	207	446	2,80	223	363	1,78
M4D4	192	449	3,57	208	465	3,13	224	374	2,35

ES 2 317 651 T3

TABLA 22(B)

Código	Regal 660/45/0			Regal 660/65/0			Regal 660/65/10		
	RSS1			SMRCV			SMR10		
	Nº de Muestra	Pm_{sol}(K)	D(%)	Nº de Muestra	Pm_{sol}(K)	D(%)	Nº de Muestra	Pm_{sol}(K)	D(%)
M1		1245			1245			1245	
M2		876			876			876	
M3		625			625			625	
M4		482			482			482	
M1D1	225	646	3,45	241	563	14,55	257	639	1,63
M1D2	226	697	3,04	242	638	14,09	258	699	3,55
M1D3	227	762	7,70	243	691	13,64	259	814	5,44
M1D4	228	830	6,75	244	790	11,26	260	764	11,25
M2D1	229	574	4,79	245	469	5,88	261	572	2,77
M2D2	230	589	3,02	246	507	7,31	262	580	4,39
M2D3	231	636	6,41	247	558	9,72	263	610	5,51
M2D4	232	675	6,55	248	543	10,59	264	638	7,29
M3D1	233	471	2,66	249	420	5,48	265	474	4,10
M3D2	234	481	5,17	250	426	6,97	266	485	5,72
M3D3	235	510	7,78	251	468	8,81	267	502	6,24
M3D4	236	518	7,89	252	471	9,55	268	495	7,13
M4D1	237	388	3,20	253	335	5,19	269	390	5,02
M4D2	238	392	5,65	254	344	6,06	270	365	5,88
M4D3	239	397	5,14	255	344	5,59	271	410	7,45
M4D4	240	403	7,54	256	361	8,54	272	388	7,59

ES 2 317 651 T3

TABLA 23(A)

Código	<i>N234/55phr0</i>								
	RSS1			SMRCV			SMR10		
	Nº de Muestra	P _m _{sol} (K)	D(%)	Nº de Muestra	P _m _{sol} (K)	D(%)	Nº de Muestra	P _m _{sol} (K)	D(%)
M1		1060			845			743	
M2		811			712			621	
M3		595			577			445	
M4		466			477			388	
M1D1	273	350	1,88	289	312	0,61	305	325	0,78
M1D2	274	476	3,40	290	317	0,64	306	363	1,66
M1D3	275	459	2,70	291	361	1,03	307	400	1,89
M1D4	276	665	2,70	292	419	1,56	308	459	1,73
M2D1	277	323	0,40	293	304	0,76	309	294	0,54
M2D2	278	371	0,73	294	306	0,72	310	321	1,24
M2D3	279	398	0,74	295	318	0,74	311	354	1,28
M2D4	280	464	1,42	296	357	1,30	312	363	1,39
M3D1	281	278	0,47	297	260	0,53	313	260	0,69
M3D2	282	304	0,83	298	272	0,65	314	268	0,48
M3D3	283	323	0,82	299	295	0,58	315	289	1,38
M3D4	284	360	1,06	300	302	1,14	315	303	0,78
M4D1	285	251	0,61	301	244	0,53	317	236	1,00
M4D2	286	266	0,51	302	253	0,81	318	239	0,77
M4D3	287	273	0,64	303	266	0,62	319	257	0,72
M4D4	288	282	0,53	304	296	0,88	320	268	1,30

TABLA 23(B)

Código	N234I45I0			N234I65I0			N234I65I0		
	RSS1			RSS1			RSS1		
	Nº de Muestra	P _{m_{sol}} (K)	D(%)	Nº de Muestra	P _{m_{sol}} (K)	D(%)	Nº de Muestra	P _{m_{sol}} (K)	D(%)
M1		1185			1185			1185	
M2		828			828			828	
M3		623			623			623	
M4		462			462			462	
M1D1	321	507	7,33	337	336	3,44	353	395	5,51
M1D2	322	598	8,15	338	458	5,09	354	478	7,68
M1D3	323	731	8,97	339	479	8,17	355	555	9,46
M1D4	324	772	12,02	340	706	9,90	356	637	8,39
M2D1	325	486	3,48	341	255	3,22	357	295	0,58
M2D2	326	479	5,44	342	288	3,34	358	352	1,23
M2D3	327	527	5,51	343	295	4,65	359	394	1,35
M2D4	328	566	7,70	344	393	5,45	360	449	2,37
M3D1	329	419	0,88	345	237	1,50	361	292	0,86
M3D2	330	423	1,24	346	252	1,78	362	286	1,14
M3D3	331	431	2,55	347	270	2,88	363	313	2,19
M3D4	332	458	4,03	348	304	3,92	364	340	2,51
M4D1	333	341	0,62	349	226	1,18	365	265	0,83
M4D2	334	338	1,13	350	214	1,81	366	273	0,99
M4D3	335	319	1,37	351	233	2,97	367	291	1,39
M4D4	336	354	2,06	352	258	3,83	368	307	2,41

Ejemplos de Realización Preferidos

Se prepararon muestras adicionales de compuestos elastoméricos de acuerdo con la presente invención. Específicamente, se produjo una serie de compuestos elastoméricos de goma natural n° 1-32 de acuerdo con la presente invención, usando aparatos y procedimientos generalmente de acuerdo con los del Ejemplo A anterior. Los compuestos elastoméricos comprendían látex de campo de goma natural de Malasia con las propiedades mostradas a continuación en la Tabla 24. Los compuestos elastoméricos comprenden cada uno adicionalmente negro de humo con propiedades morfológicas (estructura y área superficial) de las Regiones I, II o III de la Figura 8. Específicamente, se usaron los siguientes negros de humo: Regal® 660, N234, N326, N110, Regal® 250, N330, Black Pearl® 800, Sterling® 6740 y N351. Las cargas de negro de humo variaban de 30 a 75 phr, y las cargas de aceite diluyente estaban en una cantidad de 0 a 20 phr. Los detalles de producción para las muestras de compuestos elastoméricos n° 1-32 se muestran a continuación en la Tabla 25.

Como se ha indicado anteriormente, el aparato y procedimientos usados para preparar los compuestos elastoméricos n° 1-32 estaban generalmente de acuerdo con los del Ejemplo A, incluyendo los aditivos de formulación de la mezcla madre mostrados en la Tabla 2. A continuación se muestra una descripción más detallada del aparato y procedimientos usados para los compuestos elastoméricos n° 1-32.

1. Aparato

Se prepararon las muestras de la invención nº 1-32 usando un aparato de producción de mezcla madre sustancialmente de acuerdo con el aparato de la invención descrito anteriormente con referencia a las Figuras 1, 4 y 7. El diámetro de la punta de la boquilla de suspensión (véase el número de referencia 167 en la Figura 7) y la longitud de la zona (véase el número de referencia 168 en la Figura 7) se dan en la Tabla 25 para cada una de las muestras nº 1-32. La zona de coagulación del aparato tenía cuatro zonas de diámetro progresivamente mayor desde la zona de mezcla hasta la zona de descarga. El diámetro y la longitud axial de cada una de las cuatro zonas (estando la primera zona parcialmente dentro del cabezal de mezcla y parcialmente dentro del prolongador sellado del mismo) se indican en la Tabla 25. Había interconexiones ajustadas, axialmente cortas, entre las zonas.

2. Preparación de Suspensión de Negro de Humo

Se mezclaron bolsas de negro de humo con agua desionizada en un tanque de suspensión de negro de humo equipado con un agitador. El agitador rompió los gránulos en fragmentos para formar una suspensión de negro de humo bruta. La concentración de negro de humo (como porcentaje en peso) en la suspensión de negro de humo para cada muestra se da en la Tabla 25. Durante la operación, esta suspensión se bombeó continuamente mediante una bomba de diafragma de aire a una trituradora para la dispersión inicial. La suspensión se suministró después mediante una bomba de diafragma de aire a un molino de coloides que después se suministró hacia una bomba de cavidad progresiva a un homogenizador, específicamente, el microfluidizador modelo M210 de Microfluidics International Corporation. El microfluidizador produjo una suspensión finamente triturada. El caudal de suspensión desde el microfluidizador a la zona de mezcla se ajustó mediante la presión del microfluidizador, actuando el microfluidizador como una bomba de desplazamiento positivo de alta presión. El caudal de suspensión se controló con un medidor de flujo másico Micromotion®. La presión a la que se suministró la suspensión de negro de humo al homogenizador y la presión de salida del homogenizador (todas las presiones están en psig) se indican para cada muestra en la Tabla 25. Desde el homogenizador se suministró la suspensión de negro de humo a un acumulador para reducir cualquier fluctuación en la presión de la suspensión en la punta de la boquilla de suspensión de la zona de mezcla. La presión de la punta de la boquilla de suspensión y el caudal al que se suministró la suspensión en la zona de mezcla para cada muestra se da en la Tabla 25.

3. Suministro de Látex

Se cargó látex a de 0,208 m³ (55 galones) a un tambor de suministro. Después, se añadió la emulsión de antioxidante al látex y se mezcló antes de la carga. Los antioxidantes que se añadieron estaban compuestos por tris nonil fenil fosfito (TNPP) y Santoflex® 134 (mezcla de alquil aril p-fenilen diamina) en las cantidades mostradas en la Tabla 25. Cada uno de los antioxidantes se preparó como una emulsión al 40% en peso usando 4 partes de oleato potásico por 100 partes de antioxidante junto con hidróxido potásico para ajustar la emulsión a un pH de aproximadamente 10. Se añadió el aceite diluyente, si lo hubiera, en la cantidad mostrada en la Tabla 25. Se usó una bomba peristáltica para mover el látex desde el tambor de suministro a la zona de mezcla del reactor de coagulación. El caudal y velocidad del látex se muestran en la Tabla 25. El flujo de látex se midió automáticamente con un medidor de flujo másico Endress + Hauser. La carga de negro de humo deseada se obtuvo manteniendo la proporción apropiada de la velocidad de suministro de látex a la velocidad de suministro de la suspensión de negro de humo.

4. Mezcla de Negro de Humo y Látex

La suspensión de negro de humo y el látex se mezclaron incorporando el látex en la suspensión de negro de humo. Durante la incorporación, el negro de humo se mezcló íntimamente en el látex y la mezcla coaguló. Los “elementos vermiformes” esponjosos, húmedos, blandos de coágulo salieron del reactor de coagulación.

5. Deshidratación

El contenido de agua del grumo húmedo descargado del reactor de coagulación se muestra en la Tabla 25. El grumo húmedo se deshidrató con una extrusora de deshidratación (The French Oil Mill Machinery Company; 8,89 cm (3^{1/2} pulgadas) de diámetro). En la extrusora, el grumo húmedo se comprimió y el agua se exprimió del grumo y atravesó un tambor ranurado de la extrusora. El contenido de humedad del grumo final se muestra en la Tabla 25 para cada una de las muestras de la invención.

6. Secado y Refrigeración

El grumo deshidratado se dejó caer en una segunda extrusora donde se comprimió y se calentó de nuevo. El agua se retiró por evaporación instantánea tras la expulsión del grumo a través de la placa del troquel de la extrusora. La temperatura de salida del producto y el contenido de humedad se muestran en la Tabla 25. El grumo seco, caliente se enfrió rápidamente (aproximadamente 20 segundos) a aproximadamente 37,8°C (100°F) mediante un transportador vibratorio de aire forzado.

ES 2 317 651 T3

TABLA 24

Propiedades del Látex de Goma Natural

Tipo de Látex	Fuente	Aditivos	%Goma seca	%Sólidos Totales	% Cenizas	Nitrógeno ppm	Ácido Graso Volátil
Concentrado	TITI Latex SDN. BHD.	0,35% NH ₃ , ZnO, TMTD 0,1% HHS	60	62,0	0,15	0,29	0,022
Látex de campo	RRIM ^a , 9/94	0,15% HNS ^c 0,3% NH ₃ , ZnO, TMTD ^b	28,4	34,2	0,38	0,366	0,052
a. RRIM es el Instituto de Investigación sobre Gomas de Malasia b. ZnO/TMTD: usado para conservación biológica, típico al 0,025% de una mezcla 1:1 c. HNS: sulfato de hidroxilamina neutro, estabilizador de viscosidad Mooney							

* = 0,0635

 Δ = 0,0991 $\oplus$ = 0,0584**Tabla 25 Detalles de Producción de la Muestra de la Invención**

N° de Muestra de la Invención	Compuesto Elastomérico Cabot				Punta Boquilla Suspensión		MicroFluidizador	
	Tipo de látex	Negro de humo		Carga de aceite (phr)	Día cm (in)	Longitud zona cm (in)	Presión entrada MPa (psi)	Presión salida MPa (psi)
		Tipo	Carga (phr)					
1	látex de campo	N330	55	0	* (0,025)	1,27 (0,5)	1,31 (190)	20,7 (3000)
2	látex de campo	N330	55	0	Δ (0,039)	2,54 (1)	2,07 (300)	0 (0)
3	látex de campo	N330	55	0	Δ (0,039)	2,54 (1)	2,07 (300)	0 (0)
4	látex de campo	REGAL 250	55	0	* (0,025)	1,27 (0,5)	1,24 (180)	24,1 (3500)
5	látex de campo	REGAL 250	65	0	* (0,025)	1,27 (0,5)	2,07 (300)	69,0 (10000)
6	látex de campo	REGAL 250	75	0	* (0,025)	1,27 (0,5)	1,38 (200)	89,6 (13000)
7	látex de campo	REGAL 250	65	10	* (0,025)	1,27 (0,5)	1,72 (250)	82,7 (12000)
8	látex de campo	BLACK PEARL 800	55	0	* (0,025)	1,27 (0,5)	1,38 (200)	27,6 (4000)
9	látex de campo	N326	55	0	* (0,025)	2,54 (1)	1,72 (250)	20,7 (3000)
10	látex de campo	REGAL 660	55	0	* (0,025)	2,54 (1)	-	-

N° de Muestra de la Invención	Compuesto Elastomérico Cabot				Punta Boquilla Suspensión		MicroFluidizador	
	Tipo de Látex	Negro de humo		Carga de aceite (phr)	Dia cm (in)	Longitud zona cm (in)	Presión entrada MPa (psi)	Presión salida MPa (psi)
		Tipo	Carga (phr)					
11	látex de campo	REGAL 660	45	0	* (0,025)	1,27 (0,5)	1,38 (200)	86,2 (12500)
12	látex de campo	REGAL 660	85	0	* (0,025)	1,27 (0,5)	1,79 (260)	103 (15000)
13	látex de campo	REGAL 660	85	10	* (0,025)	1,27 (0,5)	1,38 (200)	82,7 (12000)
14	látex de campo	N234	55	0	* (0,025)	2,54 (1)	1,24 (180)	37,9 (5500)
15	látex de campo	N234	55	0	* (0,025)	1,27 (0,5)	-	100 (14500)
16	látex de campo	N234	55	0	* (0,025)	1,27 (0,5)	-	100 (14500)
17	látex de campo	N234	55	0	* (0,025)	1,27 (0,5)	-	100 (14500)
18	látex de campo	N234	45	0	* (0,025)	1,27 (0,5)	1,38 (200)	89,6 (13000)
19	látex de campo	N234	65	0	* (0,025)	1,27 (0,5)	1,52 (220)	89,6 (13000)
20	látex de campo	N234	65	10	* (0,025)	1,27 (0,5)	2,07 (300)	100 (14500)
21	látex de campo	N110	55	0	* (0,025)	2,54 (1)	0,827 (120)	31,0 (4500)
22	látex de campo concentrado de látex	N351	33	20	* (0,025)	1,27 (0,5)	1,72 (250)	86,2 (12500)
23	látex de campo	STERLING 6740	55	0	* (0,025)	1,27 (0,5)	1,72 (250)	82,7 (12000)

N° de Muestra de la Invención	Compuesto Elastomérico Cabot				Punta Boquilla Suspensión		MicroFluidizador	
	Tipo de Látex	Negro de humo		Carga de aceite (phr)	Dia cm (in)	Longitud zona cm (in)	Presión entrada MPa (psi)	Presión salida MPa (psi)
		Tipo	Carga (phr)					
24	látex de campo	N234	48	5	⊕ (0,023)	1,27 (0,5)	1,72 (250)	75,8 (11000)
25	látex de campo	N234	53	5	⊕ (0,023)	1,27 (0,5)	1,72 (250)	75,8 (11000)
26	látex de campo	N234	58	5	⊕ (0,023)	1,27 (0,5)	1,72 (250)	75,8 (11000)
27	látex de campo	N234	63	5	⊕ (0,023)	1,27 (0,5)	1,72 (250)	75,8 (11000)
28	látex de campo	N234	88	5	⊕ (0,023)	1,27 (0,5)	1,72 (250)	75,8 (11000)
29	látex de campo concentrado	N234	49	5	⊕ (0,023)	1,27 (0,5)	-	-
30	de látex concentrado	N234	54	5	⊕ (0,023)	1,27 (0,5)	-	75,8 (11000)
31	de látex concentrado	N234	63	5	⊕ (0,023)	1,27 (0,5)	-	75,8 (11000)
32	de látex concentrado	N234	85	5	⊕ (0,023)	1,27 (0,5)	-	75,8 (11000)

Tabla 25 (Continuación)

Nº de Muestra de la Inventación	Zona de Coagulación										Susp. CB CB conc., (%p)
	1ª parte		2ª parte		3ª parte		4ª parte				
	Dia cm (in)	Longitud cm (in)	Dia cm (in)	Longitud cm (in)	Dia cm (in)	Longitud cm (in)	Dia cm (in)	Longitud cm (in)			
1	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	15,2		
2	0,483 (0,19)	2,79 (1,1)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	14,9		
3	0,483 (0,19)	2,79 (1,1)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	14,9		
4	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	19,0		
5	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	21,0		
6	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	21,0		
7	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	21,0		
8	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	15,0		
9	0,483 (0,19)	2,79 (1,1)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	14,8		
10	0,483 (0,19)	2,79 (1,1)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	14,9		
11	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	15,2		
12	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	15,2		
13	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	15,2		
14	0,483 (0,19)	2,79 (1,1)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	14,8		
15	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	13,7		
16	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	13,7		
17	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	13,7		

Nº de Muestra de la Inventación	Zona de Coagulación								Susp. CB CB conc., (%p)
	1ª parte		2ª parte		3ª parte		4ª parte		
	Dia cm (in)	Longitud cm (in)	Dia cm (in)	Longitud cm (in)	Dia cm (in)	Longitud cm (in)	Dia cm (in)	Longitud cm (in)	
18	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	14,8
19	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	14,8
20	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	14,8
21	0,483 (0,19)	2,79 (1,1)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	11,8
22	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	15,0
23	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	14,7
24	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	13,5
25	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	13,5
26	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	13,5
27	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	13,5
28	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	13,5
29	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	12,8
30	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	12,8
31	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	12,8
32	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)	12,8

Tabla 25 (Continuación)

Nº de Muestra de la Inventación	Presión Punta Boquilla Suspensión MPa (psi)	Zona de Mezcla										
		Caudal suspensión		Velocidad suspensión	Antioxidante		Caudal Látex	Velocidad Látex				
		kg/min	(lb/min)	m/s	(pies)	TNPP (phr)	Santoflex (phr)	kg/min	(lbs/min)	m/s	(pies)	
1	9,65	(1400)	2,09	(4,6)	102	(336)	0,3	0,4	2,13	(4,7)	2,07	(6,8)
2	2,93	(425)	3,72	(8,2)	75,3	(247)	0,3	0,4	4,04	(8,9)	4,02	(13,2)
3	2,93	(425)	3,72	(8,2)	75,3	(247)	0,3	0,4	4,04	(8,9)	4,02	(13,2)
4	10,3	(1500)	2,18	(4,8)	105	(344)	0,3	0,4	3,04	(6,7)	2,96	(9,7)
5	10,3	(1500)	2,36	(5,2)	113	(370)	0,3	0,4	3,08	(8,8)	2,99	(9,8)
6	10,9	(1575)	2,36	(5,2)	113	(370)	0,3	0,4	2,68	(5,9)	2,59	(8,5)
7	10,7	(1550)	2,36	(5,2)	113	(370)	0,3	0,4	3,13	(6,9)	3,05	(10,0)
8	12,4	(1800)	2,36	(5,2)	116	(380)	0,3	0,4	2,22	(4,9)	2,16	(7,1)
9	4,14	(800)	1,91	(4,2)	93,9	(308)	0,3	0,4	1,81	(4,0)	1,77	(5,8)
10	-		1,81	(4,0)	89,3	(293)	0,3	0,4	1,63	(3,6)	1,59	(5,2)
11	10,3	(1500)	2,31	(5,1)	114	(373)	0,3	0,4	3,18	(7,0)	3,08	(10,1)
12	8,96	(1300)	2,18	(4,8)	107	(351)	0,3	0,4	2,09	(4,6)	2,04	(6,7)
13	9,48	(1375)	2,22	(4,9)	109	(358)	0,3	0,4	2,18	(4,8)	2,10	(6,9)
14	6,21	(800)	2,40	(5,3)	118	(388)	0,3	0,4	2,18	(4,8)	2,10	(6,9)

Nº de Muestra de la Invencción	Presión Punta Boquilla Suspensión MPa	Zona de Mezcla				
		Caudal suspensión kg/min (lb/min)	Velocidad suspensión m/s (pies)	Antioxidante		Caudal Látex kg/min (lbs/min)
				TNPP (phr)	Santoflex (phr)	
15	9,65 (1400)	2,59 (5,7)	128 (420)	0,3	0,4	2,45 (5,4)
16	9,65 (1400)	2,59 (5,7)	128 (420)	0,3	0,4	2,45 (5,4)
17	9,65 (1400)	2,59 (5,7)	128 (420)	0,3	0,4	2,45 (5,4)
18	11,0 (1600)	2,36 (5,2)	116 (381)	0,3	0,4	2,95 (6,5)
19	11,4 (1650)	2,40 (5,3)	118 (388)	0,3	0,4	2,04 (4,5)
20	11,2 (1625)	2,40 (5,3)	118 (388)	0,3	0,4	2,09 (4,6)
21	6,21 (900)	2,40 (5,3)	120 (394)	0,3	0,4	1,86 (4,1)
22	10,7 (1550)	2,31 (5,1)	114 (373)	0,3	0,4	2,31 (5,1)
23	10,7 (1550)	2,36 (5,2)	116 (381)	0,3	0,4	2,59 (5,7)
24	15,7 (2270)	2,31 (5,1)	135 (444)	0,3	0,4	2,77 (6,1)
25	15,5 (2250)	2,31 (5,1)	135 (444)	0,3	0,4	2,50 (5,5)
26	15,7 (2270)	2,31 (5,1)	135 (444)	0,3	0,4	2,27 (5,0)
27	15,6 (2260)	2,31 (5,1)	135 (444)	0,3	0,4	2,09 (4,6)
28	-	2,31 (5,1)	135 (444)	0,3	0,4	1,91 (4,2)
29	16,2 (2350)	2,40 (5,3)	141 (463)	0,3	0,4	1,18 (2,6)
30	16,3 (2380)	2,40 (5,3)	141 (463)	0,3	0,4	1,04 (2,3)
						2,38 (7,8)
						2,38 (7,8)
						2,38 (7,8)
						2,87 (9,4)
						1,98 (6,5)
						2,04 (6,7)
						1,80 (5,9)
						2,32 (7,6)
						2,53 (8,3)
						2,68 (8,6)
						2,41 (7,9)
						2,20 (7,2)
						2,01 (6,6)
						1,86 (6,1)
						1,16 (3,8)
						1,04 (3,4)

N° de Muestra de la Invención	Presión Punta Boquilla Suspensión MPa (psi)	Zona de Mezcla				
		Caudal suspensión kg/min (lb/min)	Velocidad suspensión mls (pie/s)	Antioxidante		Caudal Látex kg/min (lbs/min)
				TNPP (phr)	Santoflex (phr)	
31	16,2 (2350)	2,40 (5,3)	141 (463)	0,3	0,4	0,95 (3,1)
32	16,7 (2420)	2,40 (5,3)	141 (463)	0,3	0,4	0,91 (3,0)

Tabla 25 (Continuación)

N° de Muestra de la Invención	Deshidratación		Secado y Refrigeración	
	Humedad Inicial del Grumo (%)	Humedad Final del grumo (%)	Temperatura del Producto °C (°F)	Humedad del Producto (%)
1	77,6	6,5	156 (312)	0,3
2	78,7	-	232 (450)	0,2
3	78,7	7,8	204 (400)	0,2
4	74,9	-	177 (350)	0,3
5	76,2	7,9	154 (310)	0,2
6	76,4	11,4	-	0,2
7	75,6	8,8	168 (335)	0,3

Nº de Muestra de la Inventación	Deshidratación		Secado y Refrigeración	
	Humedad Inicial del Grumo (%)	Humedad Final del grumo (%)	Temperatura del Producto °C	Humedad del Producto (%)
8	77,7	8,5	154	0,2
9	77,9	8,9	174	0,2
10	77,8	-	-	0,4
11	78,7	9,7	141	0,5
12	79,7	-	168	0,2
13	79,1	-	-	0,9
14	77,9	8,4	166	0,1
15	79,2	-	(330)	-
16	79,2	10,3	Secado en horno	-
17	79,2	11,2	Secado en horno	-
18	79,0	15,0	Secado en horno	-
19	80,0	3,6	188	0,4
20	79,5	9,4	163	0,3
21	80,5	9,5	174	0,5
22	65,1	9,1	177	0,2
23	78,1	6	138	0,3
24	77,4	-	166	0,8
			193	0,3

N° de Muestra de la Inventación	Deshidratación		Secado y Refrigeración	
	Humedad Inicial del Grumo (%)	Humedad Final del grumo (%)	Temperatura del Producto °C	Humedad del Producto (%)
25	77,8	-	194	0,4
26	78,1	-	204	0,7
27	78,4	-	210	0,4
28	78,7	-	216	1,1
29	71,2	-	204	0,6
30	72,3	-	216	0,4
31	73,3	-	204-232	0,9
32	74,1	-	204-232	0,2

ES 2 317 651 T3

Debe observarse que las muestras 2 y 3 se produjeron sin aproximadamente presión de salida en la salida del microfluidizador, etc., para determinar la macro-dispersión en condiciones de proceso adversas.

La excelente dispersión del negro de humo en las mezclas madre resultantes se demuestra mediante la calidad de su macro-dispersión y el peso molecular de la parte sol PM_{sol} . La Tabla 26 a continuación muestra el PM_{sol} y los valores de macro-dispersión para las muestras 1-32 de la invención, junto con el negro de humo y aceite, si lo hubiera, usados en cada una de las muestras. La carga de negro de humo y la carga de aceite se muestran como valores phr en la Tabla 26.

TABLA 26

Peso Molecular Sol y Área No Dispersada de Muestras de la Invención

Nº de Muestra de la Invención	CBI Carga / Aceite	$PM_{sol}(K)$	D(%)
1	N330/55/0	305	0,26
2	N330/55/0	726	0,54
3	N330/55/0	544	0,40
4	R250/55/0	876	0,08
5	R250/65/0	670	0,16
6	R250/75/0	655	0,03
7	R250/65/10	519	0,02
8	BP800/55/0	394	0,14
9	N326/55/0	666	0,20
10	R660/55/0	678	0,12
11	R660/45/0	733	0,05
12	R660/65/0	568	0,04
13	R660/65/10	607	0,02
14	N234/55/0	433	0,15
15	N234/55/0	1000	0,10
16	N234/55/0	500	0,15
17	N234/55/0	550	0,10
18	N234/45/0	495	0,17
19	N234/65/0	359	0,20
20	N234/65/10	350	0,11
21	N110/55/0	612	0,17

Nº de Muestra de la Invención	CBI Carga / Aceite	PM_{sol}(K)	D(%)
22	N351/33/20	800	0,10
23	S6740/55/0	630	0,10
24	N234/48/5	569	0,05
25	N234/53/5	485	0,12
26	N234/58/5	447	0,12
27	N234/63/5	403	0,13
28	N234/68/5	378	0,16
29	N234/49/5	618	0,12
30	N234/54/5	482	0,16
31	N234/63/5	390	0,17
32	N234/65/5	325	0,20

Los resultados para todas las muestras de la invención que tenían una carga de negro de humo de 55 phr se muestran en la parte semi-logarítmica de la Figura 9 junto con los valores de macro-dispersión y PM_{sol} para una serie correspondiente a las muestras de control de goma natural descritas anteriormente producidas mediante técnicas de mezcla en seco. Al menos un dato puntual para una muestra de la invención que comprende 55 phr de carga para cada negro de humo se muestra en la Figura 9, junto con todas las muestras de control que tienen cargas de negro de humo de 55 phr. (Las muestras de control 401 a 412, también se muestran en la Figura 9, que usan 33 phr de negro de humo N351 y 20 partes de aceite diluyente). Puede observarse en la Tabla 26 y en la Figura 9 que las muestras de la invención tienen una excelente macro-dispersión. Específicamente, las muestras de la invención tienen valores de D(%) generalmente por debajo del 0,2% incluso a valores de PM_{sol} por encima de $0,85 \times 10^6$ mientras que las muestras de control nunca consiguen dicha macro-dispersión excelente a cualquier PM_{sol}. De esta manera, los datos mostrados en la Figura 9 ponen de manifiesto claramente que la calidad de la macro-dispersión de los nuevos compuestos elastoméricos en un amplio intervalo de valores PM_{sol} es significativamente superior a la que se consigue usando ingredientes comparables en métodos de mezcla en seco anteriormente conocidos. Los símbolos usados para los diversos datos puntuales se muestran en la Figura 9 y aquellos usados en las Figuras 10-25 analizadas posteriormente se explican en las leyendas a continuación.

(Tabla pasa a página siguiente)

Títulos de las Figuras

Figura 9

5 *Calidad de Dispersión y PM_{sol} de Mezclas Madre NR*

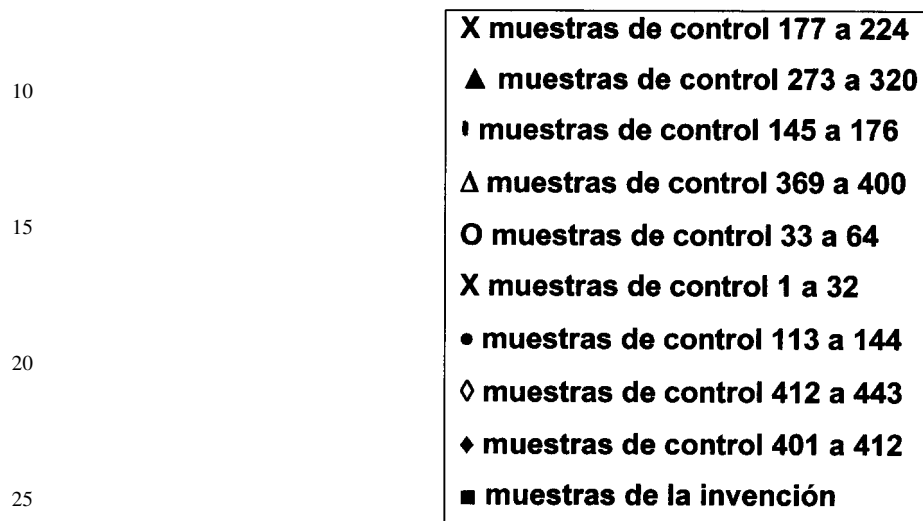
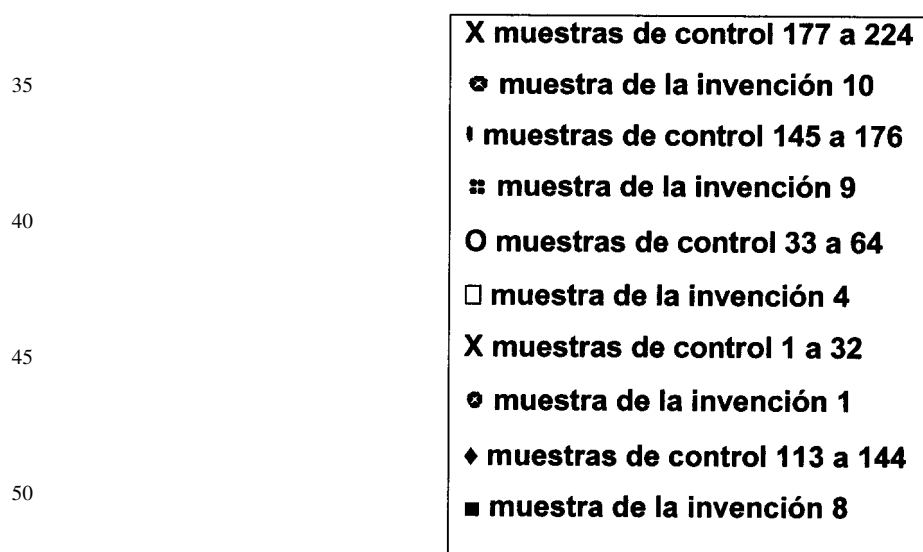


Figura 10

30 *Calidad de Dispersión y PM_{sol} de Mezclas Madre NR (Región I)*



55 Figura 11

Calidad de Dispersión y PM_{sol} de Mezclas Madre NR (Región II)

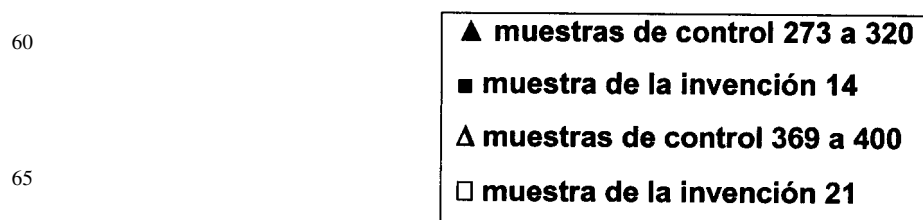


Figura 12

Calidad de Dispersión y PM_{sol} de Mezclas Madre NR (Región III)

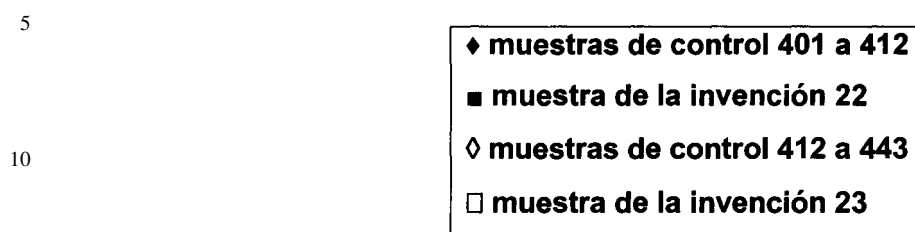


Figura 13

Calidad de Dispersión y PM_{sol} de Mezclas Madre NR (Negro de Humo N330, 55 phr)

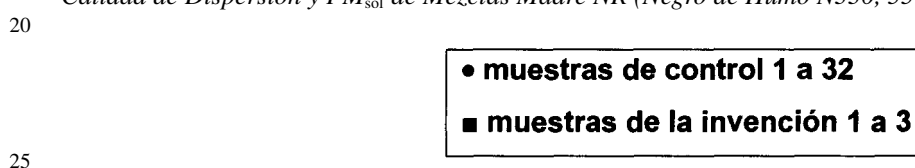


Figura 14

Calidad de Dispersión y PM_{sol} de Mezclas Madre NR (Negro de Humo REGAL 250)

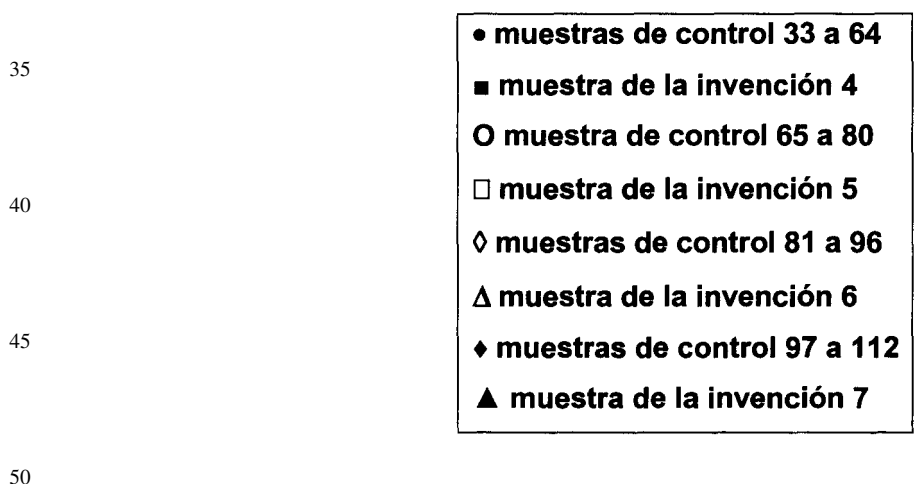
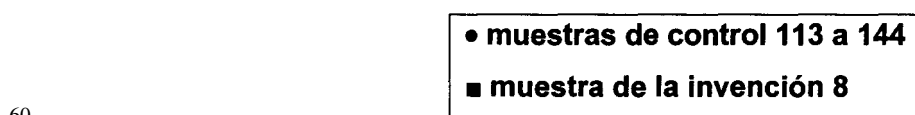


Figura 15

Calidad de Dispersión y PM_{sol} de Mezclas Madre NR (Negro de Humo BLACK PEARL 800, 55 phr)



65

Figura 16

Calidad de Dispersión y PM_{sol} de Mezclas Madre NR (Negro de Humo N326, 55 phr)

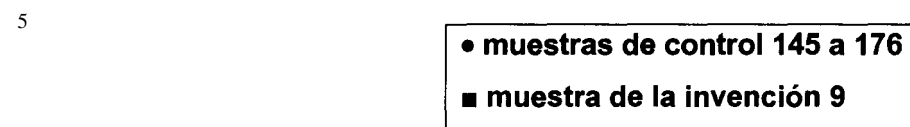


Figura 17

Calidad de Dispersión y PM_{sol} de Mezclas Madre NR (Negro de Humo REGAL 660)

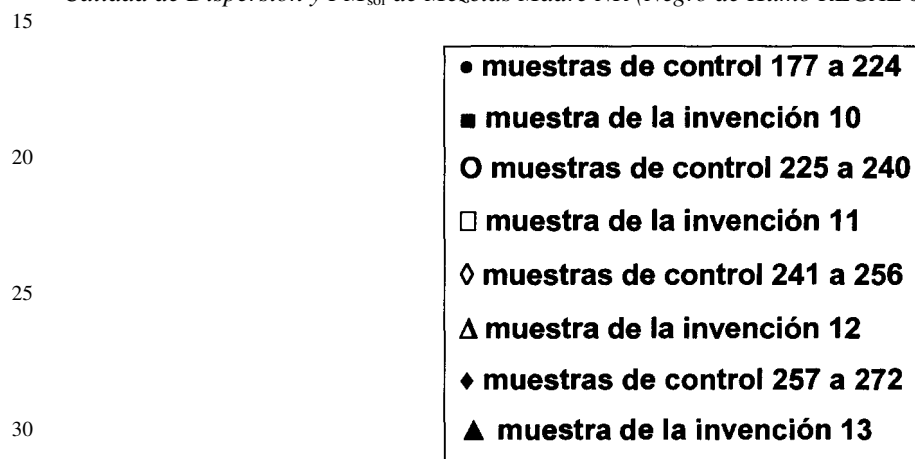


Figura 18

Calidad de Dispersión y PM_{sol} de Mezclas Madre NR (Negro de Humo N234)

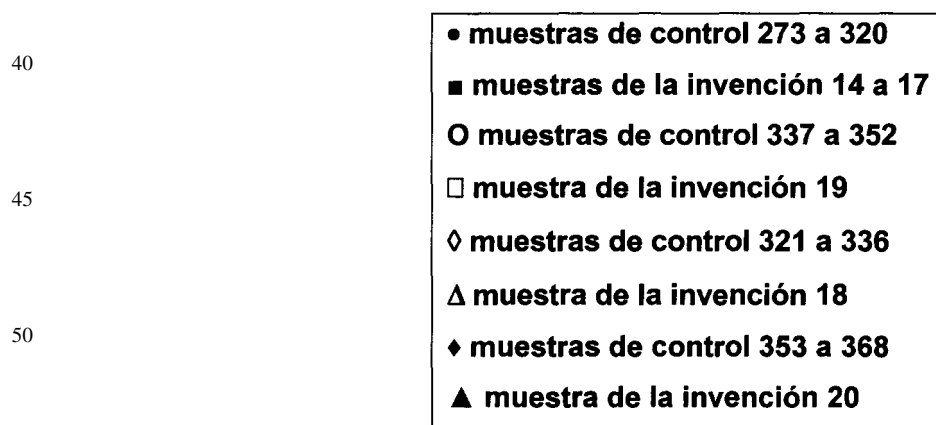


Figura 19

Calidad de Dispersión y PM_{sol} de Mezclas Madre NR (Negro de Humo N110, 55 phr)

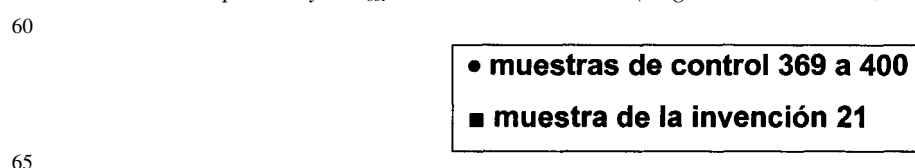


Figura 20

Calidad de Dispersión y PM_{sol} de Mezclas Madre NR (Negro de Humo N351, 33 phr)

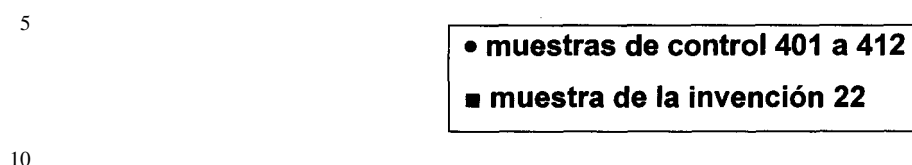
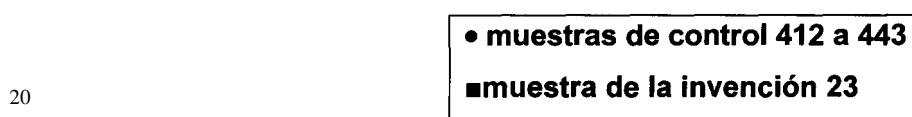


Figura 21

15 *Calidad de Dispersión y PM_{sol} de Mezclas Madre NR (Negro de Humo STERLING 6740, 55 phr)*



25 Figura 22

Efecto de PM_{sol} sobre la Velocidad de Crecimiento de Grieta (Compuestos NR que Contienen Negro de Humo N234 a 55 phr de Carga)

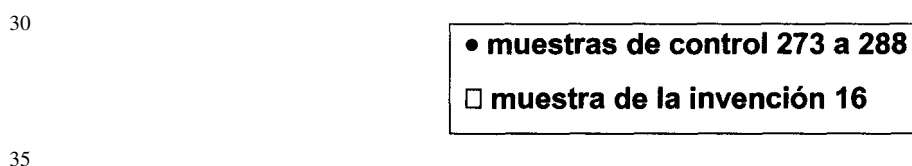
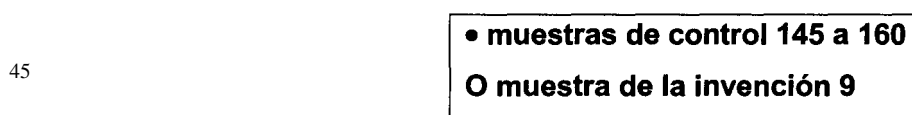


Figura 23

40 *Efecto de PM_{sol} sobre la Velocidad de Crecimiento de Grieta (Compuestos NR que Contienen Negro de Humo N326 a 55 phr de Carga)*



50 Figura 24

Efecto de PM_{sol} sobre la Velocidad de Crecimiento de Grieta (Compuestos NR que Contienen Negro de Humo REGAL 660 Negro de Humo a 55 phr de Carga)

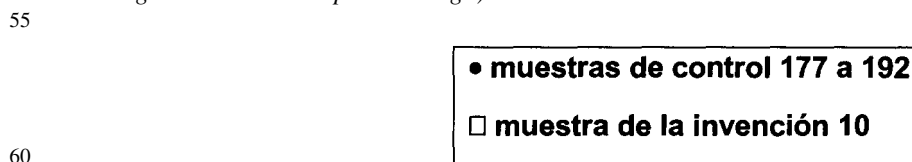


Figura 25

Tan δ Máx (Barrido de Tensiones a 60°C) de Compuestos NR que Contienen Negro de Humo N234 a Diferentes Cargas

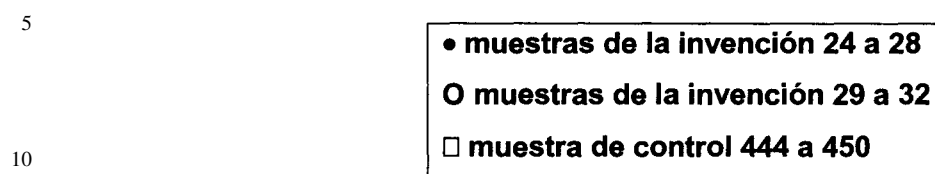


Figura 30

Calidad de Macro-dispersión y PM de la Parte Sol de una Mezcla Madre NR que Contiene Agregados de Doble Fase (Negro de Humo/Sílice)

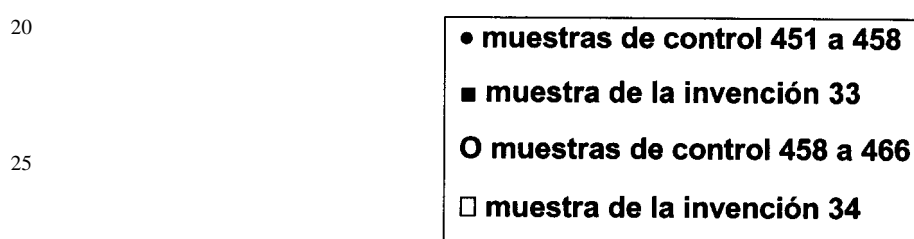
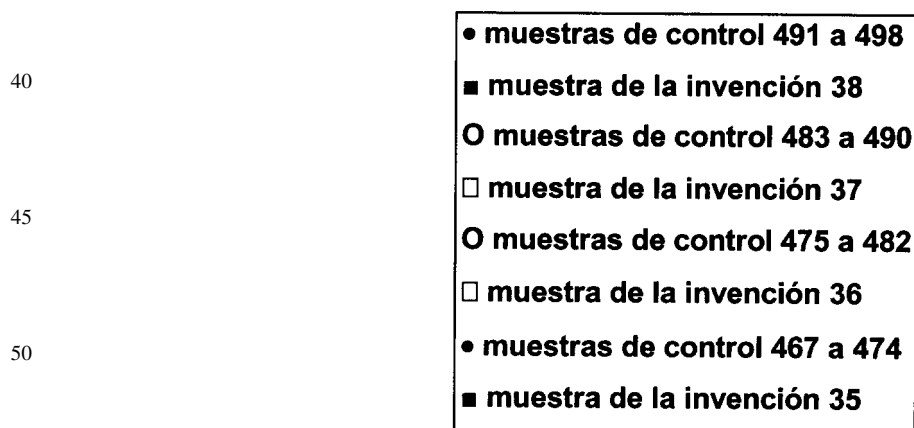


Figura 31

Calidad de Macro-dispersión y PM de la Parte Sol de una Mezcla Madre NR que Contiene una Mezcla de Negro de Humo y Sílice



Los valores de la macro-dispersión para los compuestos elastoméricos de la invención mostrados en la Figura 9 se describen mediante las siguientes ecuaciones:

$$D(\%) < 0,2\% \quad (1)$$

cuando PM_{sol} es menor de $0,45 \times 10^6$; y

$$\log(D) < \log(0,2) + 2,0 \times [PM_{sol} - (0,45 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (2)$$

cuando $0,45 \times 10^6 < PM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Del análisis anterior se reconocerá que la macro-dispersión $D(\%)$ en la ecuación anterior (1) es el porcentaje de área no dispersada medido para defectos mayores de 10 micrómetros. Puede observarse en la Figura 9 que $D(\%)$ igual a 0,2% es el umbral de calidad de macro-dispersión para todos los negros de humo en las Regiones I, II y III para las mezclas madre secas de goma natural. Es decir, ninguna de las mezclas madre masticadas secas consiguieron una calidad de macro-dispersión del 0,2% a cualquier PM_{sol} incluso después de mezclar lo suficiente como para degradar el PM_{sol} por debajo de $0,45 \times 10^6$, como se describe mediante la ecuación (1) anterior. Cuando el PM_{sol} de las muestras de control de la mezcla madre seca mostradas en la Figura 9 está entre $0,45 \times 10^6$ y $1,1 \times 10^6$, la calidad de dispersión es aún peor mientras que, en contraste, la calidad de dispersión de las muestras de la invención que tienen un PM_{sol} en el intervalo permanece excelente. Ninguna de las realizaciones preferidas mostradas en la Figura 9 que tienen un PM_{sol} entre $0,45 \times 10^6$ y $1,1 \times 10^6$ supera el límite de la macro-dispersión preferida del 0,2%. En este aspecto, debe entenderse que los datos puntuales para realizaciones preferidas que se observan en la Figura 9 (y en otras Figuras analizada a continuación) se sitúan en el eje X (es decir, a un valor $D(\%)$ del 0,1%) pueden tener una calidad de macro-dispersión del 0,1% o incluso mejor (es decir, menor) valor de $D(\%)$.

Muestras de Negro de Humo de la Región I

Las muestras de la invención que comprende negros de humo que tienen propiedades morfológicas (es decir, estructuras y área superficial) de la Región I en la Figura 8, y las muestras de control correspondientes descritas anteriormente preparadas con dichos negros de humo de la Región I, se comparan en la representación semi-logarítmica de la Figura 10. Específicamente, la Figura 10 muestra los valores de macro-dispersión y valores de PM_{sol} de las muestras de la invención y muestras de control correspondientes que comprenden los negros de humo Regal® 660, N326, Regal® 250, N330 y Black Pearl® 800, a una carga de negro de humo que varía de 30 phr a 75 phr y una carga de aceite diluyente que varía de 0 phr a 20 phr. Se observa una dispersión de negro de humo excelente en la Figura 10 para todas las muestras de la invención que representan las realizaciones preferidas de los compuestos elastoméricos de acuerdo con la presente descripción. Todas las muestras de la invención están ventajosamente por debajo de la línea 101 de la Figura 10, mientras que todas las muestras de control tienen peor dispersión, estando por encima de la línea 101. De hecho, las realizaciones preferidas mostradas en la Figura 10, comprenden incluso negros de humo de la Región I, la más difícil de dispersar, caen por debajo de un valor $D(\%)$ del 0,3%. Las realizaciones más preferidas tienen todas un valor $D(\%)$ que no supera el 0,2%, incluso a un valor de PM_{sol} que supera ventajosamente 7×10^6 . Los datos mostrados en la Figura 10 ponen de manifiesto claramente que la calidad de la macro-dispersión de los nuevos compuestos elastoméricos descritos en este documento que comprenden negros de humo de la Región I en un amplio intervalo de valores de PM_{sol} es significativamente superior a la que puede conseguirse usando ingredientes comparables mediante los métodos de mezcla de masticación en seco anteriores. Los valores de macro-dispersión para los compuestos elastoméricos de la invención mostrados en la Figura 10 se describen mediante las siguientes ecuaciones:

$$D(\%) < 1,0\% \quad (3)$$

cuando PM_{sol} es menor de $0,7 \times 10^6$; y

$$\log(D) < \log(1,0) + 2,5 \times [PM_{sol} - (0,7 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (4)$$

cuando $0,7 \times 10^6 < PM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Se reconocerá que $D(\%)$ es el porcentaje de área no dispersada medido para defectos mayores de 10 micrómetros y que el 1% es el umbral de calidad de macro-dispersión para todos los negros de humo en la Región I para las mezclas madre de goma natural de acuerdo con la presente invención. Es decir, ninguna de las mezclas madre masticadas en seco consiguió una calidad de macro-dispersión del 1,0% o mejor a cualquier PM_{sol} incluso después de mezclar en seco lo suficiente como para degradar el PM_{sol} por debajo de 7×10^6 , como se describe mediante la ecuación (3) anterior. Cuando el PM_{sol} de las muestras de control de la mezcla madre seca mostradas en la Figura 10 está entre $0,7 \times 10^6$ y $1,1 \times 10^6$, la calidad de dispersión es aún peor. En contraste, la calidad de dispersión de las muestras de la invención que tienen un PM_{sol} en este intervalo permanece excelente. La realización preferida mostrada en la Figura 10 que tiene un PM_{sol} entre 7×10^6 y $1,1 \times 10^6$ está por debajo del límite de la macro-dispersión preferida del 0,2%. Puede observarse que los compuestos elastoméricos de la invención que comprenden negros de humo de la Región I proporcionan un equilibrio no alcanzado hasta ahora entre la calidad de la macro-dispersión y el PM_{sol} .

Muestras de Negro de Humo de la Región II

Las muestras de la invención que comprende negros de humo que tienen propiedades morfológicas (es decir, estructuras y área superficial) de la Región II en la Figura 8, y las muestras de control correspondientes descritas anteriormente preparadas con dichos negros de humo de la Región II, se comparan en la representación semi-logarítmica de la Figura 11. Específicamente, la Figura 11 muestra los valores de macro-dispersión y valores de PM_{sol} de las muestras de la invención y las muestras de control correspondientes que comprenden los negros de humo N234 y N110, a una carga de negro de humo que varía de 40 phr a 70 phr y una carga de aceite diluyente que varía de 0 phr a 10 phr. Se observa una dispersión de negro de humo excelente en la Figura 10 para todas las muestras de la invención que representan las realizaciones preferidas de los compuestos elastoméricos de acuerdo con la presente descripción. Las muestras de la invención están ventajosamente por debajo de la línea 111 de la Figura 11, mientras

ES 2 317 651 T3

que todas las muestras de control tienen peor dispersión están por encima de la línea 111. De hecho, las realizaciones preferidas mostradas en la Figura 11, que comprenden negros de humo de la Región II caen por debajo de un valor D(%) del 3%. Las realizaciones más preferidas tienen un valor D(%) que no supera el 0,2% a cualquier valor de PM_{sol} . Los datos mostrados en la Figura 11 ponen de manifiesto claramente que la calidad de la macro-dispersión de los nuevos compuestos elastoméricos descritos en este documento que comprenden negros de humo de la Región II en un amplio intervalo de valores de PM_{sol} es significativamente mejor que la que puede conseguirse usando ingredientes comparables mediante los métodos de mezcla en seco anteriores. Los valores de macro-dispersión para los compuestos elastoméricos de la invención mostrados en la Figura 11 se describen mediante las siguientes ecuaciones:

$$D(\%) < 0,3\% \quad (5)$$

cuando PM_{sol} es menor de $0,35 \times 10^6$; y

$$\log(D) < \log(0,3) + 2,8 \times [PM_{sol} - (0,35 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (6)$$

cuando $0,35 \times 10^6 < PM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Se reconocerá que D(%) de 0,30% es el umbral de calidad de macro-dispersión para todos los negros de humo en la Región II para las mezclas madre de goma natural de acuerdo con la presente invención y $0,35 \times 10^6$ es el umbral de PM_{sol} . Es decir, ninguna de las mezclas madre en seco consiguieron una calidad de macro-dispersión del 0,30% o mejor a cualquier PM_{sol} incluso después de mezclar en seco lo suficiente como para degradar el PM_{sol} por debajo de $0,35 \times 10^6$, como se describe mediante la ecuación (5) anterior. Cuando el PM_{sol} de las muestras de control de la mezcla madre seca mostradas en la Figura 11 está entre $0,35 \times 10^6$ y $1,1 \times 10^6$, la calidad de dispersión es aún peor. En contraste, la calidad de dispersión de las muestras de la invención que tienen PM_{sol} en este intervalo permanece excelente. Las realizaciones preferidas mostradas en la Figura 11 que tienen PM_{sol} entre $0,35 \times 10^6$ y $1,1 \times 10^6$ están por debajo del límite de la macro-dispersión preferida del 0,2%. Puede observarse que los compuestos elastoméricos de la invención que comprenden negros de humo de la Región II proporcionan un equilibrio no alcanzado hasta ahora entre la calidad de la macro-dispersión y el PM_{sol} .

Muestras de Negro de Humo de la Región III

Las muestras de la invención que comprende negros de humo que tienen propiedades morfológicas (es decir, estructuras y área superficial) de la Región III en la Figura 8, y las muestras de control correspondientes descritas anteriormente preparadas con dichos negros de humo de la Región III, se comparan en la representación semi-logarítmica de la Figura 12. Específicamente, la Figura 12 muestra los valores de macro-dispersión y valores de PM_{sol} de las muestras de la invención y las muestras de control correspondientes que comprenden los negros de humo N351 y Sterling 6740, variando la carga de negro de humo de 30 phr a 70 phr y variando la carga de aceite diluyente de 0 phr a 20 phr. Se observa una dispersión de negro de humo excelente en la Figura 12 para todas las muestras de la invención que representan las realizaciones preferidas de los compuestos elastoméricos de acuerdo con la presente descripción. Todas las muestras de la invención están ventajosamente por debajo de la línea 121 de la Figura 12, mientras que todas las muestras de control que tienen peor dispersión están por encima de la línea 121. De hecho, las realizaciones preferidas mostradas en la Figura 12, que comprenden negros de humo de la Región III caen o están por debajo de un valor D(%) del 0,1%, incluso a un valor de PM_{sol} que ventajosamente supera $0,3\% \times 10^6$ e incluso $0,7 \times 10^6$. Los datos mostrados en la Figura 12 ponen de manifiesto claramente que la calidad de la macro-dispersión de los nuevos compuestos elastoméricos descritos en este documento que comprenden negros de humo de la Región III en un amplio intervalo de valores de PM_{sol} es significativamente mejor que la que puede conseguirse usando ingredientes comparables mediante los métodos de mezcla en seco anteriores. Los valores de macro-dispersión para los compuestos elastoméricos de la invención mostrados en la Figura 12 se describen mediante las siguientes ecuaciones:

$$D(\%) < 0,1\% \quad (7)$$

cuando PM_{sol} es menor de $0,35 \times 10^6$; y

$$\log(D) < \log(0,1) + 2,0 \times [PM_{sol} - (0,30 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (8)$$

cuando $0,30 \times 10^6 < PM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Se reconocerá que D(%) del 0,1% es el umbral de calidad de macro-dispersión para todos los negros de humo en la Región III para las mezclas madre de goma natural de acuerdo con la presente invención y $0,3 \times 10^6$ es el umbral del valor de PM_{sol} . Es decir, ninguna de las mezclas madre en seco consiguió una calidad de macro-dispersión del 0,1% a cualquier PM_{sol} , incluso después de mezclar en seco lo suficiente como para degradar el PM_{sol} por debajo de $0,35 \times 10^6$, como se describe mediante la ecuación (7) anterior. Cuando el PM_{sol} de las muestras de control de la mezcla madre seca mostradas en la Figura 12 está entre $0,30 \times 10^6$ y $1,1 \times 10^6$, la calidad de dispersión es aún peor. En contraste, la calidad de dispersión de las muestras de la invención que tienen PM_{sol} en este intervalo permanece excelente. Las

ES 2 317 651 T3

realizaciones preferidas mostradas en la Figura 12 que tienen un PM_{sol} entre $0,30 \times 10^6$ y $1,1 \times 10^6$ caen bastante por debajo del límite preferido de macro-dispersión del 0,2% y, de hecho, están en o por debajo del valor de $D(\%)$ del 0,1%. Puede observarse que los compuestos elastoméricos de la presente invención que comprenden negros de humo de la Región III proporcionan un equilibrio no alcanzado hasta ahora entre la calidad de la macro-dispersión y el PM_{sol} .

Comparaciones de Muestras Adicionales

Los valores de macro-dispersión para las muestras de la invención se muestran gráficamente en las representaciones semi-logarítmicas de las Figuras 13 a 21, como una función de sus valores PM_{sol} como en las Figuras 8 a 12 analizadas anteriormente. Más específicamente, en las Figuras 13 a 21 todas las muestras de la invención descritas anteriormente que comprenden un negro de humo particular (limitándose a aquellos de una carga de negro de humo específica cuando así se indica) se muestran juntas en una sola representación semi-logarítmica junto con las muestras de control correspondientes. (Véanse las leyendas anteriores que dan los números de referencia de las muestras de la invención y muestras de control incluidas en cada figura). De esta manera, la Figura 13 muestra la calidad de dispersión y el PM_{sol} de la invención y las muestras de control descritas anteriormente que comprenden negro de humo N330 de 55 phr. Los datos mostrados en la figura 13 ponen claramente de manifiesto que la calidad de la macro-dispersión de los nuevos compuestos elastoméricos de la invención, que comprenden negro de humo N330, en un amplio intervalo de valores de PM_{sol} es significativamente superior que la de las muestras de control. La macro-dispersión para los compuestos elastoméricos de la invención que comprenden negro de humo N330, como se muestra en la figura 13 se describen mediante las siguientes ecuaciones:

$$D(\%) < 1\% \quad (9)$$

cuando $PM_{sol} < 0,6 \times 10^6$; y

$$\log(D) < \log(1) + 2,5 \times [PM_{sol} - (0,6 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (10)$$

cuando $0,6 \times 10^6 < PM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Ninguna de las mezclas madre masticadas en seco consiguió una calidad de macro-dispersión del 1,0% a cualquier PM_{sol} , incluso después de mezclar en seco lo suficiente como para degradar el PM_{sol} por debajo de $0,6 \times 10^6$ (véase la Ecuación 9 anterior). En las muestras de control que comprendían negro de humo N330 de 55 phr en las que el PM_{sol} se mantuvo entre $0,6 \times 10^6$ y $1,1 \times 10^6$, el valor de $D(\%)$ es incluso mayor, tal como mayor del 4% de área no dispersada.

La Figura 14 muestra la calidad de dispersión y el PM_{sol} de las muestras de la invención y de control descritas anteriormente que comprenden negro de humo REGAL[®]250. Las muestras control de la invención seleccionadas mostradas en la figura 14 comprenden aceite, como se ha indicado anteriormente. Los datos mostrados en la figura 14 ponen de manifiesto claramente que la calidad de la macro-dispersión de los nuevos compuestos elastoméricos de la invención que comprenden negro de humo REGAL[®]250, en un amplio intervalo de valores de PM_{sol} es significativamente superior que la de las muestras de control. Los valores de macro-dispersión para los compuestos elastoméricos de la invención que comprenden negro de humo REGAL[®]250, como se muestra en la figura 14 se describen mediante las siguientes ecuaciones:

$$D(\%) < 1\% \quad (9)$$

cuando $PM_{sol} < 0,6 \times 10^6$; y

$$\log(D) < \log(1) + 2,5 \times [PM_{sol} - (0,6 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (10)$$

cuando $0,6 \times 10^6 < PM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Ninguna de las muestras de control consiguió una calidad de macro-dispersión del 1,0% o mejor a cualquiera de los PM_{sol} , incluso después de mezclar en seco lo suficiente como para degradar el PM_{sol} por debajo de $0,6 \times 10^6$. En contraste, los compuestos elastoméricos de la invención que comprendían negro de humo REGAL[®]250 con PM_{sol} por encima de $0,6 \times 10^6$ tienen una macro-dispersión excelente, tal como $D(\%)$ menor del 0,2%. Las propiedades de los compuestos y características de rendimiento para las muestras de la invención y de control mostradas en la Figura 14, que comprenden negro de humo REGAL[®]250 se indican en la Tabla 27 a continuación. Puede observarse que la muestra n° 4 de la invención tiene una resistencia excepcionalmente buena al crecimiento de grietas como se indica por su valor de velocidad de crecimiento de grietas muy bajo, de solo 0,92 cm/millón de ciclos. De hecho, la muestra de la invención es bastante mejor que las muestras de control correspondientes. Se cree que esto es debido en gran medida al mejor PM_{sol} y macro-dispersión del negro de humo en la muestra de la invención, como se ha analizado anteriormente.

ES 2 317 651 T3

TABLA 27

Propiedades de Compuesto de los Compuestos NR que Contienen Negro de Humo REGAL 250 a una Carga de 55 phr

N° de Muestra	Mooney ML (1+4) a 100°C	Dureza E100 MPa (psi)	E300 MPa (psi)	Tracción MPa (psi)	EB(%)	
control 33	60,63	55,35	1,25 (181,26)	6,89 (999,82)	28,2 (4090,24)	675,0
control 34	73,58	57,80	1,62 (235,14)	8,92 (1293,88)	27,4 (3978,24)	595,0
control 35	81,49	58,65	1,68 (243,66)	8,72 (1265,26)	28,3 (4103,41)	613,0
control 36	84,04	59,95	1,68 (244,23)	8,38 (1215,87)	27,3 (3960,32)	614,0
control 37	57,35	56,75	1,51 (218,70)	8,69 (1259,99)	28,4 (4119,85)	502,0
control 38	60,10	57,05	1,49 (216,75)	8,32 (206,60)	27,7 (4023,65)	620,0
control 39	68,28	57,25	1,55 (225,44)	8,66 (1256,23)	28,5 (4134,06)	621,0
control 40	77,40	59,10	1,76 (255,15)	9,18 (1330,87)	28,0 (4059,01)	597,0
control 41	44,40	56,25	1,49 (216,00)	8,38 (1214,78)	27,9 (4038,68)	618,0
control 42	47,96	56,50	1,48 (214,53)	8,29 (1202,93)	27,2 (3944,05)	613,0
control 43	49,84	57,05	1,53 (221,26)	8,47 (1229,07)	27,7 (4018,24)	611,0
control 44	50,10	56,60	1,45 (210,50)	7,87 (1140,90)	28,0 (4058,33)	638,0
control 45	36,82	52,90	1,22 (177,47)	6,78 (982,86)	26,1 (3790,56)	533,0
control 46	38,23	54,50	1,37 (198,63)	7,66 (1111,04)	26,6 (3860,56)	629,0
control 47	35,35	54,60	1,37 (199,03)	7,65 (1110,00)	26,7 (3871,49)	505,0
control 48	40,58	55,50	1,41 (204,52)	7,86 (1139,94)	27,3 (3961,06)	632,0
inv. 4	71,97	57,00	1,50 (218,18)	8,48 (1230,30)	27,8 (4036,30)	611,0

Nº de Muestra	Rebote	Velocidad Crecimiento Grietas (cm / millón ciclos)	Pérdida por Abrasión (g)	Tan δ a 0°C	Tan δ a 60°C
control 33	64,50	2,00	0,191	0,167	0,091
control 34	64,55	1,83	0,182	0,155	0,083
control 35	63,75	238	0,192	0,150	0,091
control 36	63,30	1,42	0,180	0,162	0,091
control 37	64,65	3,00	0,168	0,176	0,100
control 38	63,45	2,99	0,163	0,184	0,099
control 39	63,90	2,17	0,186	0,170	0,092
control 40	62,30	1,69	0,182	0,175	0,093
control 41	64,20	2,84	0,190	0,189	0,102
control 42	64,20	3,24	0,182	0,168	0,103
control 43	64,50	3,52	0,177	0,183	0,101
control 44	63,90	3,50	0,179	0,185	0,104
control 45	63,80	3,86	0,199	0,197	0,104
control 46	64,30	3,94	0,191	0,184	0,107
control 47	64,35	3,81	0,192		0,106
control 48	63,65	3,46	0,180	0,182	0,110
inv. 4	64,70	0,92	0,190	0,148	0,096

La Figura 15 muestra la calidad de dispersión y el PM_{sol} de las muestras de la invención y de control descritas anteriormente que comprenden negro de humo BLACK PEARL®800 a una carga de 55 phr. Los datos mostrados en la Figura 15 ponen de manifiesto claramente que la calidad de la macro-dispersión de los nuevos compuestos elastoméricos de la invención que comprenden negro de humo BLACK PEARL®800 es significativamente mejor que la de las muestras de control. Los valores de macro-dispersión para los compuestos elastoméricos de la invención que comprenden negro de humo BLACK PEARL®800 como se muestra en la Figura 15 se describen mediante las siguientes ecuaciones:

$$D(\%) < 1,5\% \quad (11)$$

cuando $PM_{sol} < 0,65 \times 10^6$; y

$$\log(D) < \log(1,5) + 2,5 \times [PM_{sol} - (0,65 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (12)$$

cuando $0,65 \times 10^6 < PM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Ninguna de las muestras de control consiguió una calidad de macro-dispersión del 1,0% o mejor a cualquiera de los PM_{sol} , incluso después de mezclar en seco lo suficiente como para degradar el PM_{sol} por debajo de $0,65 \times 10^6$. En contraste, los compuestos elastoméricos de la invención que comprendían negro de humo BLACK PEARL®800 con PM_{sol} por encima de $0,65 \times 10^6$ tienen una macro-dispersión excelente, tal como $D(\%)$ menor del 0,2%. Las propiedades de los compuestos y características de rendimiento para las muestras de la invención y de control mostradas en la Figura 15, que comprenden negro de humo BLACK PEARL®800 se indican en la Tabla 28 a continuación. Puede observarse que la muestra nº 8 de la invención tiene una resistencia excepcionalmente buena al crecimiento de grietas, como se indica por su valor de velocidad de crecimiento de grietas muy bajo de solo 0,27 cm/millón de ciclos. De hecho, las muestras de la invención son bastante mejores que las muestras de control correspondientes. Se cree que esto es debido en gran medida al mejor PM_{sol} y macro-dispersión del negro de humo en la muestra de la invención, como se ha analizado anteriormente.

ES 2 317 651 T3

TABLA 28

Propiedades de Compuesto de los Compuestos NR que Contienen Negro de Humo BLACK PEARL 800 a una Carga de 55 phr

N° de Muestra	Mooney ML (1+4) a 100°C	Dureza	E100 MPa (psi)	E300 MPa (psi)	Tracción MPa (psi)	EB (%)
control 113	110,5	66,4	2,38 (345,0)	9,19 (1333,0)	26,7 (3878,0)	598
control 114	109,0	67,3	2,53 (367,0)	9,84 (1427,0)	27,8 (4033,0)	606
control 115	106,4	67,2	2,50 (363,0)	9,04 (1311,0)	26,9 (3896,0)	610
control 116	105,7	69,0	2,22 (322,0)	8,29 (1202,0)	26,6 (3856,0)	626
control 117	110,6	67,1	2,18 (316,0)	9,65 (1400,0)	28,8 (4180,0)	616
control 118	118,9	67,1	2,14 (310,0)	9,62 (1395,0)	27,4 (3967,0)	607
control 119	111,9	67,7	2,13 (309,0)	9,12 (1323,0)	28,6 (4149,0)	634
control 120	110,6	67,6	2,57 (373,0)	8,19 (1188,0)	29,0 (4199,0)	653
control 121	114,7	66,3	1,98 (287,0)	8,20 (1262,0)	29,9 (4329,0)	667
control 122	110,6	65,8	1,99 (288,0)	8,43 (1223,0)	29,1 (4217,0)	659

ES 2 317 651 T3

Nº de Muestra	Mooney ML (1+4) a 100°C	Dureza	E100 MPa (psi)	E300 MPa (psi)	Tracción MPa (psi)	EB (%)
control 123	115,0	67,5	1,93 (280,0)	8,84 (1282,0)	28,1 (4071,0)	624
control 124	116,5	66,5	2,13 (309,0)	9,57 (1388,0)	28,7(4166,0)	623
control 125	113,4	65,4	1,94 (281,0)	8,78 (1274,0)	27,4 (3978,0)	631
control 126	101,4	66,8	1,93 (280,0)	8,43 (1222,0)	29,0 (4206)	656
control 127	105,5	60,4	1,81 (262,0)	7,93 (1150,0)	28,7(4167,0)	670
control 128	110,7	66,8	2,01 (292,0)	8,97 (1301,0)	29,0 (4209,0)	643
invención 8	131,3	62,5	1,57 (227,0)	8,90 (1291,0)	23,6(3418,0)	532

Nº de Muestra	Rebote	Velocidad de Crecimiento de Grietas (cm/millón ciclos)	Pérdida por Abrasión (g)	Tan δ a 0°C	Tan δ a 60°C
control 113	44,7	3,14	0,148	0,281	0,184
control 114	45,0	2,72	0,125	0,274	0,185
control 115	47,0	2,54	0,163	0,233	0,171
control 116	46,6	2,41	0,194	0,244	0,163
control 117	40,9	4,56	0,086	0,327	0,214
control 118	41,8	2,80	0,112	0,335	0,225
control 119	41,7	4,33	0,091	0,321	0,216
control 120	42,1	3,89	0,095	0,301	0,207
control 121	39,2	3,38	0,075	0,312	0,256
control 122	38,7	4,58	0,108	0,344	0,236
control 123	40,2	4,79	0,103	0,329	0,232
control 124	41,7	3,78	0,102	0,321	0,209
control 125	38,9	3,40	0,076	0,352	0,248
control 126	38,1	5,57	0,070	0,355	0,241

Nº de Muestra	Rebote	Velocidad de Crecimiento de Grietas (cm/millón ciclos)	Pérdida por Abrasión (g)	Tan δ a 0°C	Tan δ a 60°C
control 127	38,2	4,79	0,073	0,346	0,254
control 128	39,4	3,40	0,113	0,357	0,23
invención 8	44,8	0,27	0,130	0,297	0,199

La Figura 16 muestra la calidad de dispersión y el PM_{sol} de las muestras de la invención y de control descritas anteriormente que comprenden negro de humo N326 a una carga de 55 phr. Los datos mostrados en la Figura 16 ponen de manifiesto claramente que la calidad de la macro-dispersión de los nuevos compuestos elastoméricos de la invención que comprenden negro de humo N326 es significativamente mejor que la de las muestras de control. Los valores de macro-dispersión para los compuestos elastoméricos de la invención que comprenden negro de humo N326 como se muestra en la Figura 16 se describen mediante las siguientes ecuaciones:

$$D(\%) < 1\% \quad (13)$$

cuando $PM_{sol} < 0,7 \times 10^6$; y

$$\log(D) < \log(1) + 2,5 \times [PM_{sol} - (0,7 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (14)$$

cuando $0,7 \times 10^6 < PM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Ninguna de las muestras de control consiguió una calidad de macro-dispersión del 1,0% o mejor a cualquiera de los PM_{sol} , incluso después de mezclar en seco lo suficiente como para degradar el PM_{sol} por debajo de $0,7 \times 10^6$. En contraste, los compuestos elastoméricos de la invención que comprendían negro de humo N326 con PM_{sol} por encima de $0,7 \times 10^6$ tienen una macro-dispersión excelente, tal como $D(\%)$ no mayor del 0,2%. Las propiedades de los compuestos y características de rendimiento para las muestras de la invención y de control mostradas en la Figura 16, que comprenden negro de humo N326 se indican en la Tabla 29 a continuación. Puede observarse que la muestra nº 9 de la invención tiene una resistencia excepcionalmente buena al crecimiento de grietas como se indica por su valor de velocidad de crecimiento de grietas muy bajo, de solo 0,77 cm/millón de ciclos. De hecho, la muestra de la invención es mucho mejor que las muestras de control correspondientes. Se cree que esto es debido en gran medida al mejor PM_{sol} y macro-dispersión del negro de humo en la muestra de la invención, como se ha analizado anteriormente.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 317 651 T3

TABLA 29

Propiedades de Compuesto de Compuestos NR que Contienen Negro de Humo N326 a una Carga de 55 phr

N° de Muestra	Mooney ML (1+4) a 100°C	Dureza	E100 MPa (psi)	E300 MPa (psi)	Tracción MPa (psi)	EB (%)
control 145	64,5	60,5	1,99 (289)	11,8 (1713)	27,0 (3921)	548
control 146	88,2	62,4	2,34 (340)	12,4 (18,02)	28,2 (4094)	553
control 147	91,7	63,3	2,70 (391)	13,2 (1917)	27,5 (3991)	528
control 148	96,8	64,3	2,25 (326)	11,5 (1664)	27,9 (4045)	572
control 149	62,4	61,5	2,14 (310)	12,2 (1763)	27,8 (4029)	552
control 150	67,7	62,6	2,25 (326)	12,8 (1855)	28,0 (4055)	551
control 151	76,5	60,6	1,98 (287)	11,3 (1642)	27,7 (4015)	575
control 152	79,4	60,1	2,27 (329)	11,8 (1720)	27,4 (3980)	559
control 153	57,2	79,4	1,24 (2,82)	11,2 (16,23)	27,4 (3968)	579
control 154	57,2	62,8	2,44 (354)	13,0 (1889)	26,7 (3879)	525
control 155	57,3	62,2	2,23 (323)	12,2 (1763)	27,0 (3918)	556
control 156	60,1	61,9	2,14(310)	11,5 (1667)	27,0 (3918)	564
control 157	45,1	61,2	2,26 (328)	12,1 (1748)	26,0 (3768)	533
control 158	50,1	60,6	2,17(328)	12,0 (1740)	26,3 (3717)	546

ES 2 317 651 T3

Nº de Muestra	Mooney ML (1+4) a 100°C	Dureza E100 MPa (psi)	E300 MPa (psi)	Tracción MPa (psi)	EB (%)
control 159	53,2	61,3 2,11 (306)	11,6 (1675)	26,8 (3886)	563
control 160	50,5	62,6 2,28 (331)	12,1 (1752)	26,8 (3884)	549
invención 9	77,8	60,9 1,91 (277)	10,8 (1563)	28,7 (4167)	593

Nº de Muestra	Rebote	Velocidad de Crecimiento de Grietas (cm/millón ciclos)	Pérdida por Abrasión (g)	Tan δ a 0°C	Tan δ a 60°C
control 145	57,8	2,84	0,0952	0,225	0,129
control 146	58,1	2,52	0,0887	0,217	0,126
control 147	57,6	2,03	0,0946	0,205	0,123
control 148	56,3	1,63	0,0927	0,221	0,129
control 149	57,2	3,39	0,0827	0,234	0,142
control 150	56,8	2,77	0,0866	0,234	0,150
control 151	55,6	2,61	0,0933	0,241	0,149
control 152	54,5	2,79	0,0857	0,249	0,155
control 153	55,4	3,12	0,0911	0,258	0,170
control 154	56,0	3,35	0,0958	0,241	0,147
control 155	55,4	3,63	0,0811	0,254	0,152
control 156	54,9	3,55	0,0906	0,261	0,153
control 157	55,5	3,02	0,0931	0,254	0,149
control 158	55,4	3,81	0,0914	0,249	0,150
control 159	54,9	3,23	0,0933	0,240	0,158
control 160	55,2	3,19	0,0942	0,246	0,163
invención 9	58,4	0,77	0,0939	0,225	0,136

ES 2 317 651 T3

La Figura 17 muestra la calidad de dispersión y el PM_{sol} de las muestras de la invención y de control descritas anteriormente que comprenden negro de humo REGAL (marca comercial) 660. Las muestras de la invención y de control seleccionadas mostradas en la Figura 17 comprenden aceite, como se ha indicado anteriormente. Los datos mostrados en la Figura 17 ponen de manifiesto claramente que la calidad de la macro-dispersión de los nuevos compuestos elastoméricos de la invención que comprenden negro de humo REGAL 660 en un amplio intervalo de PM_{sol} es significativamente mejor que la de las muestras de control. Los valores de macro-dispersión para los compuestos elastoméricos de la invención que comprenden negro de humo REGAL 660 como se muestra en la Figura 17 se describen mediante las siguientes ecuaciones:

$$D(\%) < 1\% \quad (15)$$

cuando $PM_{sol} < 0,6 \times 10^6$; y

$$\log(D) < \log(1) + 2,5 \times [PM_{sol} - (0,6 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (16)$$

cuando $0,6 \times 10^6 < PM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Ninguna de las muestras de control consiguió una calidad de macro-dispersión del 1,0% o mejor a cualquiera de los PM_{sol} , incluso después de mezclar en seco lo suficiente como para degradar el PM_{sol} por debajo de $0,6 \times 10^6$. En contraste los compuestos elastoméricos de la invención que comprendían negro de humo REGAL 660 con PM_{sol} por encima de $0,6 \times 10^6$ tienen una macro-dispersión excelente, tal como $D(\%)$ menor del 0,2%. Las propiedades del compuesto y características de rendimiento para la muestra nº 10 de la invención y diversas muestras de control mostradas en la Figura 17, que comprenden negro de humo REGAL 660 se indican en la Tabla 30 a continuación. Puede observarse que la muestra nº 10 de la invención tiene una resistencia excepcionalmente buena al crecimiento de grietas como se indica por su valor de velocidad de crecimiento de grietas muy bajo, de solo 0,69 cm/millón de ciclos. De hecho, las muestras de la invención son bastante mejores que las muestras de control correspondientes. Se cree que esto es debido en gran medida al mejor PM_{sol} y macro-dispersión del negro de humo en la muestra de la invención, como se ha analizado anteriormente.

TABLA 30

Propiedades de Compuesto de Compuestos NR que Contienen Negro de Humo REGAL 660 a una Carga de 55 phr

Nº de Muestra	Mooney ML (1+4) a 100°C	Dureza E100 MPa (psi)	E300 Mpa (Psi)	Tracción MPa (psi)	EB (%)
control 177		61,0	1,47 (213)	6,50 (942)	702

ES 2 317 651 T3

Nº de Muestra	Mooney ML (1+4) a 100°C	Dureza E100 MPa (psi)	E300 Mpa (Psi)	Tracción MPa (psi)	EB (%)	
control 178	87,6	63,2	1,60 (232)	6,50 (943)	27,6 (4002)	694
control 179	87,1	64,9	1,97 (285)	7,82 (1134)	27,7(4016)	644
control 180	85,6	64,0	1,87 (271)	8,26 (1198)	28,0 (4058)	618
control 181	80,1	51,0	1,42 (206)	6,52 (945)	28,3 (4098)	661
control 182	93,4	59,0	1,32 (192)	5,76 (8,35)	27,1 (3924)	733
control 183	89,0	61,0	1,48 (215)	6,34 (920)	28,5(4134)	698
control 184	83,4	62,4	1,54 (223)	6,87 (996)	29,2 (4236)	694
control 185	70,1	60,0	1,23 (178)	5,47 (794)	26,0 (3768)	717
control 186	69,8	60,3	1,35 (196)	6,34 (920)	27,9(4051)	666
control 187	76,7	63,5	1,15 (166)	5,91 (866)	28,7(4157)	720
control 188	72,1	62,0	1,32 (191)	6,09 (883)	28,8(4182)	704
control 189	54,3	61,2	1,53 (222)	7,44 (1079)	29,2 (4240)	674
control 190	55,7	61,1	1,33(193)	6,50 (942)	28,4(4125)	692
control 191		65,0				
control 192	61,1	60,4	1,32 (191)	6,22 (9,2)	28,9 (4189)	710
invención 10	88,1	62,9	1,72 (249)	8,29 (12,02)	29,6 (4292)	634

Nº de Muestra	Rebote	Velocidad de Crecimiento de Grietas (cm/millón ciclos)	Pérdida por Abrasión (g)	Tan δ a 0°C	Tan δ a 60°C
control 177	54,6				0,131
control 178	55,6	2,34	0,1649	0,194	0,129
control 179	53,7	2,78	0,1620	0,200	0,140
control 180	52,9	2,98	0,1385	0,220	0,153
control 181	51,0	3,41	0,1189	0,267	0,185
control 182	49,9	3,11	0,1076	0,270	0,194
control 183	50,1	3,15	0,1086	0,264	0,192

Nº de Muestra	Rebote	Velocidad de Crecimiento de Grietas (cm/millón ciclos)	Pérdida por Abrasión (g)	Tan δ a 0°C	Tan δ a 60°C
control 184	48,0	3,11	0,1085	0,284	0,208
control 185	47,5	4,59	0,0937	0,306	0,209
control 186	48,5	4,06	0,1008	0,295	0,211
control 187	47,7	3,53	0,1041	0,297	0,198
control 188	47,8	3,79	0,0985	0,285	0,207
control 189	47,5	3,71	0,0957	0,306	0,203
control 190	46,8	4,14	0,0962	0,300	0,200
control 191	47,4				0,226
control 192	46,5	4,78	0,0897	0,301	0,226
invención 10	48,2	0,69	0,0942	0,271	0,178

La Figura 18 muestra la calidad de dispersión y el PM_{sol} de las muestras de la invención y de control descritas anteriormente que comprenden negro de humo N234. Las muestras de la invención y de control seleccionadas mostradas en la Figura 18 comprenden aceite, como se ha indicado anteriormente. Los datos mostrados en la Figura 18 ponen de manifiesto claramente que la calidad de la macro-dispersión de los nuevos compuestos elastoméricos de la invención que comprenden negro de humo N234 en un amplio intervalo de PM_{sol} es significativamente mejor que la de las muestras de control. Los valores de macro-dispersión para los compuestos elastoméricos de la invención que comprenden negro de humo N234 como se muestra en la Figura 18 se describen mediante las siguientes ecuaciones:

$$D(\%) < 0,3\% \quad (17)$$

cuando $PM_{sol} < 0,35 \times 10^6$; y

$$\log(D) < \log(0,3) + 2,8 \times [PM_{sol} - (0,35 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (18)$$

cuando $0,35 \times 10^6 < PM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Ninguna de las muestras de control consiguió una calidad de macro-dispersión del 0,3% o mejor a cualquiera de los PM_{sol} , incluso después de mezclar en seco lo suficiente como para degradar el PM_{sol} por debajo de $0,35 \times 10^6$. En contraste, los compuestos elastoméricos de la invención que comprendían negro de humo N234 con PM_{sol} mayor de $0,35 \times 10^6$ tienen una macro-dispersión excelente, tal como $D(\%)$ no mayor del 0,3% e incluso del 0,2%. Las propiedades del compuesto y características de rendimiento para la muestra nº 14 de la invención y diversas muestras de control mostradas en la Figura 18, que comprenden negro de humo N234 se indican en la Tabla 31 a continuación. Puede observarse que la muestra nº 14 de la invención tiene buena resistencia al crecimiento de grietas como se indica por su valor de velocidad de crecimiento de grietas, de solo 2,08 cm/millón de ciclos.

ES 2 317 651 T3

TABLA 31

Propiedades de Compuesto de Compuestos NR que Contienen Negro de Humo NZ34 a una Carga de 55 phr

N° de Muestra	Mooney ML (1+4) a 100°C	Dureza	E100 MPa (psi)	E300 Mpa (psi)	Tracción MPa (psi)	EB (%)
control 273	94,5	68,0	2,66 (386)	14,3 (2077)	25,6 (3718)	511
control 274	121,6	69,6	3,20 (464)	15,9 (2299)	27,1 (3925)	501
control 275	121,4	72,5	3,89 (564)	17,6 (2545)	27,5 (3994)	472
control 276	132,2	71,9	3,52 (511)	15,6 (2259)	27,3 (3964)	520
control 277	79,6	68,5	3,23 (468)	16,9 (2453)	26,6 (3857)	469
control 278	96,3	70,0	3,66 (531)	17,2 (2499)	26,7 (3874)	469
control 279	108,6	69,0	2,80 (406)	14,7 (2131)	26,6 (3863)	532
control 280	120,3	71,5	3,28 (476)	15,7 (2273)	26,6 (3852)	502
control 281	76,4	69,7	3,83 (556)	18,8 (2723)	27,8 (4027)	451
control 282	89,8	69,8	3,81 (553)	17,8 (2574)	26,9 (3896)	465

ES 2 317 651 T3

Nº de Muestra	Mooney ML (1+4) a 100°C	Dureza	E100 MPa (psi)	E300 Mpa (psi)	Tracción MPa (psi)	EB (%)
control 283	93,6	69,6	3,49 (506)	16,7 (2416)	26,7 (3867)	475
control 284	106,7	71,8	3,63 (526)	16,4 (2384)	26,1 (3788)	484
control 285	73,3	69,3	3,65 (529)	17,8 (2586)	26,4 (3831)	444
control 286	79,2	69,5	3,66 (531)	17,8 (2574)	26,6 (3856)	456
control 287	77,8	70,7	3,75 (544)	17,1 (2486)	26,4 (3834)	461
control 288	82,8	71,2	3,34 (485)	15,8 (2295)	26,2 (3799)	499
invención 14	82,6	71,5	3,45 (500)	16,8 (2440)	26,8 (3883)	531

Nº de Muestra	Rebote	Velocidad de Crecimiento de Grietas (cm/millón ciclos)	Pérdida por Abrasión (g)	Tan δ a 0°C	Tan δ a 60°C
control 273	45,9	2,14	0,0563	0,285	0,183
control 274	47,2	1,84	0,0583	0,274	0,173
control 275	46,1	1,70	0,0538	0,284	0,172
control 276	46,9	1,21	0,0620	0,270	0,173
control 277	47,1	2,22	0,0628	0,305	0,173
control 278	45,8	2,40	0,0634	0,299	0,196
control 279	45,4	2,00	0,0680	0,306	0,198
control 280	44,2	1,81	0,0646	0,298	0,198
control 281	46,3	3,10	0,0598	0,293	0,174
control 282	46,5	2,33	0,0537	0,307	0,182
control 283	46,4	2,41	0,0594	0,309	0,186
control 284	44,2	1,99	0,0579	0,304	0,190
control 285	47,0	2,99	0,0554	0,295	0,178
control 286	45,6	2,85	0,0551	0,294	0,172

Nº de Muestra	Rebote	Velocidad de Crecimiento de Grietas (cm/millón ciclos)	Pérdida por Abrasión (g)	Tan δ a 0°C	Tan δ a 60°C
control 287	45,4	293	0,0569	0,305	0,187
control 288	44,0	2,39	0,0647	0,316	0,198
invención 14	45,1	2,08	0,0698	0,310	0,198

La Figura 19 muestra la calidad de dispersión y el PM_{sol} de las muestras de la invención y de control descritas anteriormente que comprenden negro de humo N110 a una carga de 55 phr. Los datos mostrados en la Figura 19 ponen de manifiesto claramente que la calidad de la macro-dispersión de los nuevos compuestos elastoméricos de la invención que comprenden negro de humo N110 en un amplio intervalo de PM_{sol} es significativamente mejor que la de las muestras de control. Los valores de macro-dispersión para los compuestos elastoméricos de la invención que comprenden negro de humo N110 como se muestra en la Figura 19 se describen mediante las siguientes ecuaciones:

$$D(\%) < 0,5\% \quad (19)$$

cuando $PM_{sol} < 0,35 \times 10^6$; y

$$\log(D) < \log(0,5) + 2,5 \times [PM_{sol} - (0,35 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (20)$$

cuando $0,35 \times 10^6 < PM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Ninguna de las muestras de control consiguió una calidad de macro-dispersión del 0,5% a cualquiera de los PM_{sol} , incluso después de mezclar en seco lo suficiente como para degradar el PM_{sol} por debajo de $0,35 \times 10^6$. En contraste, los compuestos elastoméricos de la invención que comprendían negro de humo N110 con PM_{sol} por encima de $0,35 \times 10^6$ tienen una macro-dispersión excelente, tal como $D(\%)$ menor del 0,2%.

La Figura 20 muestra la calidad de dispersión y el PM_{sol} de la muestra 22 de la invención y las muestras de control descritas anteriormente que comprenden negro de humo N351 a una carga de 33 phr. Los datos mostrados en la Figura 20 ponen de manifiesto claramente que la calidad de la macro-dispersión de los nuevos compuestos elastoméricos de la invención que comprenden negro de humo N351 en un amplio intervalo de PM_{sol} es significativamente mejor que la de las muestras de control. Los valores de macro-dispersión para los compuestos elastoméricos de la invención que comprenden negro de humo N351 como se muestra en la Figura 20 se describen mediante las siguientes ecuaciones:

$$D(\%) < 0,3\% \quad (21)$$

cuando $PM_{sol} < 0,55 \times 10^6$; y

$$\log(D) < \log(0,3) + 2,0 \times [PM_{sol} - (0,55 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (22)$$

cuando $0,55 \times 10^6 < PM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Ninguna de las muestras de control consiguió una calidad de macro-dispersión del 0,1% a cualquiera de los PM_{sol} , incluso después de mezclar en seco lo suficiente como para degradar el PM_{sol} por debajo de $0,35 \times 10^6$. En contraste, los compuestos elastoméricos de la invención que comprendían negro de humo N351 con PM_{sol} por encima de $0,35 \times 10^6$ tienen una macro-dispersión excelente, tal como $D(\%)$ menor del 0,2%.

La Figura 21 muestra la calidad de dispersión y el PM_{sol} de la muestra 23 de la invención y las muestras de control descritas anteriormente que comprenden negro de humo STERLING® 6740 a una carga de 55 phr. Los datos mostrados en la Figura 21 ponen de manifiesto claramente que la calidad de la macro-dispersión de los nuevos compuestos elastoméricos de la invención que comprenden negro de humo STERLING® 6740 en un amplio intervalo de PM_{sol} es significativamente mejor que la de las muestras de control. Los valores de macro-dispersión para los compuestos elastoméricos de la invención que comprenden negro de humo STERLING® 6740 como se muestra en la Figura 21 se describen mediante las siguientes ecuaciones:

ES 2 317 651 T3

$$D(\%) < 0,1\% \quad (23)$$

cuando $PM_{sol} < 0,3 \times 10^6$; y

$$\log(D) < \log(0,1) + 2,0 \times [PM_{sol} - (0,3 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (24)$$

cuando $0,3 \times 10^6 < PM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Ninguna de las muestras de control consiguió una calidad de macro-dispersión del 0,1% o incluso del 0,2% a cualquiera de los PM_{sol} , incluso después de mezclar en seco lo suficiente como para degradar el PM_{sol} por debajo de $0,3 \times 10^6$. En contraste, los compuestos elastoméricos de la invención que comprendían negro de humo STERLING® 6740 con PM_{sol} por encima de $0,3 \times 10^6$ tienen una macro-dispersión excelente, tal como $D(\%)$ menor del 0,2% e incluso menor del 0,1%. Las propiedades del compuesto y características de rendimiento para la muestra nº 23 de la invención y las muestras de control mostradas en la Figura 21, que comprenden negro de humo STERLING® 6740 se indican en la Tabla 32 a continuación. Puede observarse que la muestra nº 23 de la invención tiene buena resistencia al crecimiento de grietas como se indica por su valor de velocidad de crecimiento de grietas de solo 0,91 cm/millón de ciclos. De hecho, la muestra de la invención es bastante mejor que las muestras de control correspondientes. Se cree que esto es debido en gran medida al mejor PM_{sol} y macro-dispersión del negro de humo en la muestra de la invención, como se ha analizado anteriormente.

TABLA 32

Propiedades de Compuesto de Compuestos NR que Contienen Negro de Humo STERLING 6740 a una Carga de 55 phr

Nº de Muestra	Mooney ML (1+4) a 100°C	Dureza	E100 MPa (psi)	E300 MPa (psi)	Tracción (psi)	EB (%)
control 412	75,50	65,1	3,22 (467,0)	15,9 (2308,0)	24,3 (3519)	451
control 413	85,70	65,7	3,23 (469,0)	16,0 (2314,0)	25,2 (3655)	479
control 414	92,70	67,7	3,19 (462,0)	15,5 (2243,0)	24,9 (3613)	472
control 415	99,60	66,9	3,39 (492,0)	15,6 (2260,0)	24,6 (3572)	477
control 416	74,50	65,8	3,59 (521,0)	17,0 (2468,0)	24,7 (3584)	445
control 417	78,20	67,1	3,46 (502,0)	16,4 (2372,0)	23,8 (3445)	436
control 418	82,00	66,0	3,68 (534,0)	16,7 (2418,0)	24,1 (3604)	453
control 419	86,10	67,8	3,72 (540,0)	16,1 (2330,0)	25,0 (3620)	475
control 420	66,70	66,0	3,55 (515,0)	16,4 (2382,0)	23,9 (3468)	444
control 421	76,30	67,8	3,37 (488,0)	15,9 (2310,0)	23,3 (3375)	440

ES 2 317 651 T3

Nº de Muestra	Mooney ML (1+4) a 100°C	Dureza	E100 MPa (psi)	E300 MPa (psi)	Tracción (psi)	EB (%)
control 422	78,30	65,8	3,78 (548,6)	16,8 (2440,0)	24,5 (3549)	442
control 423	82,10	66,5	3,36 (487,0)	15,3 (2219,0)	23,8 (3452)	466
control 424	64,80	66,5	3,73 (541,0)	16,9 (2448,0)	23,4 (3397)	426
control 425	67,50	66,5	3,61 (524,0)	16,4 (2374,0)	24,0 (3474)	445
control 426	70,30	66,9	3,77 (546,0)	16,2 (2351,0)	23,6 (3428)	446
control 427	71,00	68,1	3,82 (554,0)	16,1 (2340,0)	22,9 (3322)	435
control 428	110,50	64,8	3,13 (453,6)	15,5 (2241,0)	22,9 (3324)	443

Nº de Muestra	Rebote	Velocidad de Crecimiento de Grietas (cm/millón ciclos)	Pérdida por Abrasión (g)	Tan δ a 0°C	Tan δ a 60°C
control 412	59,8	5,04	0,127	0,202	0,107
control 413	60,0	3,63	0,128	0,203	0,108
control 414	59,3	3,96	0,126	0,208	0,114
control 415	58,8	4,56	0,12	0,217	0,118
control 416	60,3	5,67	0,117	0,188	0,094
control 417	60,0	4,67	0,112	0,202	0,104
control 418	59,3	4,23	0,125	0,204	0,105
control 419	57,5	3,22	0,122	0,218	0,117
control 420	60,0	4,23	0,131	0,204	0,099
control 421	58,8	3,84	0,127	0,206	0,105
control 422	59,8	3,98	0,126	0,210	0,106
control 423	56,8	3,85	0,12	0,213	0,117
control 424	58,3	4,54	0,131	0,200	0,104
control 425	58,8	3,65	0,129	0,207	0,100
control 426	58,0	3,07	0,134	0,211	0,110

Nº de Muestra	Rebote	Velocidad de Crecimiento de Grietas (cm/millón ciclos)	Pérdida por Abrasión (g)	Tan δ a 0°C	Tan δ a 60°C
control 427	56,9	3,25	0,126	0,217	0,115
invención 23	57,3	0,91	0,1642	0,204	0,124

Ejemplos Adicionales: Muestras Curadas

Numerosas de las muestras de mezcla madre descritas anteriormente, incluyendo tanto las muestras de la invención seleccionadas como las muestras de control correspondientes, se curaron y ensayaron. Específicamente, las muestras se mezclaron de acuerdo con la Etapa II en la Tabla 8, anterior, usando la formulación de la Tabla 9, para producir un compuesto final. El compuesto final se curó después en cada caso en un molde usando técnicas convencionales a aproximadamente 150°C hasta conseguir el curado sustancialmente completo. Las características de rendimiento de las muestras curadas se determinaron midiendo sus respectivas velocidades de crecimiento de grieta de acuerdo con las técnicas de medida indicadas anteriormente, es decir, usando una máquina de flexión rotatoria por la norma ASTM D3629-94. La máquina de flexión de tipo rotatorio usada para medir el crecimiento de grietas está disponible en el mercado y se conoce bien. Se analiza, por ejemplo, en Proceedings of the International Rubber Conference, 1995 (Kobe, Japón), Artículo Nº 27A-6 (p. 472-475). Los compuestos se ensayaron a 100°C y a un ángulo de flexión de 45°. Los especialistas en la técnica aceptan generalmente que la velocidad de crecimiento de grietas en dichos compuestos se ve afectada por el peso molecular de la goma natural y la calidad de dispersión del negro de humo, es decir, por el PM_{sol} y los valores de $D(\%)$ de los compuestos. Un mayor PM_{sol} y menor $D(\%)$ se correlacionan bien con una reducida velocidad de crecimiento de grietas. La velocidad de crecimiento de grietas y otra información para las muestras de la invención nº 9, 10 y 16 se indican en la Tabla 33 a continuación. Los resultados de ensayo correspondientes para las muestras de control correspondientes se muestran en la Tabla 34 a continuación, agrupados por la elección del negro de humo. También se midió $Tan \delta_{max}$ @ a 60°C para las muestras de la invención nº 24-32 y para las muestras de control correspondientes. Los valores de $Tan \delta_{max}$ @ a 60°C para las muestras de la invención se indican en la Tabla 35 a continuación. Los resultados de ensayo correspondientes para las muestras de control se indican en la Tabla 36 a continuación.

Las muestras de control nº 444-450 mostradas en la Tabla 36 se prepararon de acuerdo con los procedimientos descritos anteriormente para la muestra de control con código M2D1 usando goma natural RSS1. Todas usaron negro de humo N234 al nivel de carga (phr) mostrado en la Tabla 36, junto con 5 phr de aceite diluyente.

TABLA 33

Velocidad de Crecimiento de Grietas de Muestras de la Invención

Nº de Muestra de la Invención	CB/ Carga / Aceite	$PM_{sol}(K)$	CGR (cm/millón ciclos)
9	N326/55/0	666	0,77
10	R660/55/0	678	0,69
16	N234/55/0	500	0,88

TABLA 34

Velocidad de Crecimiento de Grietas de Muestras de Control

Código	N234/ 55phr/ 0			Código	N326/ 55phr/ 0		
	RSS1				RSS1		
	Nº de Muestra	Pm _{sol} (K)	CGR (cm/millón ciclos)		Nº de Muestra	Pm _{sol} (K)	CGR (cm/millón ciclos)
M1D1	273	585	2,14	M1D1	145	550	2,84
M1D2	274	669	1,84	M1D2	146	636	2,52
M1D3	275	759	1,70	M1D3	147	650	2,03
M1D4	276	896	1,21	M1D4	148	724	1,63
M2D1	277	580	2,22	M2D1	149	517	3,39
M2D2	278	602	2,40	M2D2	150	572	2,77
M2D3	279	631	2,00	M2D3	151	613	2,61
M2D4	280	667	1,81	M2D4	152	696	2,79
M3D1	281	457	3,10	M3D1	153	489	3,12
M3D2	282	476	2,33	M3D2	154	521	3,35
M3D3	283	493	2,41	M3D3	155	504	3,63
M3D4	384	495	1,99	M3D4	156	538	3,55
M4D1	285	372	2,99	M4D1	157	415	3,02
M4D2	286	382	2,85	M4D2	158	447	3,81
M4D3	287	381	2,93	M4D3	159	466	3,23
M4D4	288	403	2,39	M4D4	160	469	3,19
Código	Regal 660/ 55phr/ 0			Código	Regal 660/ 55phr/ 0		
	RSS1				RSS1		
	Nº de Muestra	Pm _{sol} (K)	CGR (cm/millón n ciclos)		Nº de Muestra	Pm _{sol} (K)	CGR (cm/millón ciclos)
M1D1	177	674		M3D1	185	473	4,59
M1D2	178	792	2,34	M3D2	186	506	4,06
M1D3	179	891	2,78	M3D3	187	562	3,53
M1D4	180	676	2,98	M3D4	188	559	3,79
M2D1	181	598	3,41	M4D1	189	401	3,71
M2D2	182	602	3,11	M4D2	190	426	4,14
M2D3	183	697	3,15	M4D3	191	466	
M2D4	184	659	3,11	M4D4	192	449	4,78

TABLA 35

Tan δ a 60°C para Muestras de la Invención

Nº de Muestra de la Invención	N234 / Carga / Aceite (phr)	Pm _{sol} (K)	Tan δ Max. a 60°C
24	48/5	569	0,169
25	53/5	485	0,176
26	58/5	447	0,191
27	63/5	403	0,219
28	68/5	378	0,227
29	49/5	618	0,159
30	54/5	482	0,171
31	63/5	390	0,228
32	65/5	325	0,224

TABLA 36

Tan δ a 60°C para Muestras de Control

Nº de Muestra	PM (K)	D(%)	N234 / Carga / Aceite (phr)	Tan δ Max. (a 60°C)
444	428	0,25	37/5	0,154
445	409	0,37	42/5	0,170
446	379	0,42	46/5	0,179
447	361	0,58	51/5	0,195
448	366	0,27	53/5	0,212
449	290	0,39	58/5	0,215
450	296	0,64	63/5	0,245

Comparando las Tablas 33 y 34 puede observarse que se consigue una velocidad de crecimiento de grietas ventajosamente menor mediante las muestras de la invención comparadas con las muestras de control. La baja velocidad de crecimiento de grietas se correlaciona con una buena durabilidad y características relacionadas para numerosas aplicaciones, incluyendo aplicaciones de neumáticos y similares. Además, comparando las Tablas 35 y 36 puede observarse que se consiguen mejores valores de Tan $\delta_{\max}$ con las muestras de la invención, es decir, valores que son más bajos que los valores de las muestras de control. Por consiguiente, con las muestras de la invención se consigue un rendimiento mejorado para numerosas aplicaciones de producto, incluyendo por ejemplo, las aplicaciones de neumáticos y similares que requieren una baja histéresis para una baja resistencia a rodadura correspondiente.

Las características de rendimiento ventajosas de los compuestos elastoméricos de la invención se ejemplifican por la velocidad de crecimiento de grieta de la muestra nº 16 de la invención que comprende negro de humo N234 y los resultados de ensayo correspondientes para las muestras de control nº 273 a 288 mostradas gráficamente en la Figura 22. Específicamente, la Figura 22 demuestra claramente una correlación entre el PM_{sol} y la velocidad de crecimiento de grieta para las muestras de control así como el impacto ventajoso de una excelente macro-dispersión en los compuestos elastoméricos de la presente invención. Debe entenderse que los valores de PM_{sol} mostrados en las

Figuras 22-24 y en las Tablas 33-36 son para materiales de mezcla madre antes del curado. Se entiende que el peso molecular del material curado se correlaciona bien con el valor de PM_{sol} de la mezcla madre no curada. Se observa que la velocidad de crecimiento de grietas de las muestras de control en un intervalo de PM_{sol} de aproximadamente $0,25 \times 10^6$ a $0,6 \times 10^6$ se ajusta bien a lo largo de una correlación en línea recta para PM_{sol} . En contraste, la muestra de la invención n° 16 con un PM_{sol} de $0,5 \times 10^6$ tiene una velocidad de crecimiento de grietas significativamente mejor (es decir, menor) que cualquiera de las muestras de control correspondientes debido a la mejor macro-dispersión $D(\%)$ de la muestra de la invención. Esto se establece adicionalmente por el similar que se muestra en la Figura 23, en el que la velocidad de crecimiento de la muestra de la invención n° 9 que comprende negro de humo N326 se observa que es significativamente menor que la de cualquiera de las muestras de control correspondientes n° 145 a 160, y está muy por debajo de la línea de correlación. Igualmente, en la Figura 24 se observa que la excelente macro-dispersión de la muestra de la invención n° 10 de nuevo da como resultado un valor de crecimiento de grieta que está muy por debajo de la línea de correlación entre la velocidad de crecimiento de grieta y el PM_{sol} establecido para las muestras de control correspondientes n° 177 a 192. En la Figura 25, se muestra gráficamente que la tan δ máxima a 60°C es mejor, es decir, mas baja para las muestras de la invención n° 24 a 28 y las muestras de la invención n° 29 a 32 que para las muestras de control correspondientes n° 444 a 450.

Los mejores resultados de crecimiento de grietas analizados anteriormente para los compuestos elastoméricos de la presente invención no solo demuestran propiedades de fatiga ventajosas sino que también indican propiedades de fractura ventajosas tales como excelente resistencia al desgarro y a corte y astillado. Los mejores resultados de histéresis analizados anteriormente para los compuestos elastoméricos de esta invención no solo demuestran ventajosamente una baja resistencia a la rodadura (y, correspondientemente, un mayor ahorro de combustible) para aplicaciones de neumáticos de vehículos a motor sino que también indica una mejora ventajosa en relación a las propiedades de rendimiento, tales como reducción del calor acumulado. Una o más de estas propiedades mejores, resistencia a fatiga y fractura, baja histéresis, baja acumulación de calor, etc., hacen a los compuestos elastoméricos de la presente invención muy adecuados para usar en aplicaciones comerciales tales como aplicaciones de neumáticos y en productos de goma industrial. Con respecto a las aplicaciones de neumáticos, diversas realizaciones preferidas de la invención son muy adecuadas para usar como: banda de rodadura de neumático, especialmente banda de rodadura para neumáticos de camión radiales y de regulación, neumáticos para fuera de carretera (campo a través) ("OTR"), neumáticos para aviones y similares; sub-banda de rodadura; talón; flancos; goma amortiguadora para neumáticos recauchutados; y aplicaciones de neumáticos similares. Las mejores características de rendimiento conseguidas por las diversas realizaciones preferidas pueden proporcionar una durabilidad del neumático, vida del neumático y vida de la cubierta mejoradas, mayor ahorro de combustible para el vehículo a motor y otras ventajas. En lo que respecta a productos de goma industriales, diversas realizaciones preferidas de la invención son particularmente adecuadas para usar como: montajes de motor, hidro-montajes, cojinetes de puente y aislantes sísmicos, oruga o banda de rodadura de tanques, cinturones mineros y aplicaciones para productos similares. Las mejores características de rendimiento conseguidas por las diversas realizaciones preferidas pueden proporcionar una vida de fatiga mejorada, durabilidad y otras ventajas para dichas aplicaciones de producto.

Las Figuras 26-29 son representaciones gráficas de la morfología, estructura (DBPA) y área superficial (CTAB) del negro de humo, que corresponden generalmente a la Figura 8. La región morfológica de negro de humo 261 en la Figura 26 incluye negros de humo actualmente en uso en el mercado para aplicaciones de banda de rodadura de neumático OTR. La flecha 262 indica la dirección en la que la región 261 puede extenderse ventajosamente de acuerdo con la presente invención. Las características de rendimiento tales como resistencia al corte y astillado, resistencia al crecimiento de grietas y resistencia al desgarro se entienden que mejoran generalmente en la dirección de la flecha de tendencia 262 sometida, sin embargo, en el pasado, a degradación por desplazamiento de estas y otras características debido a la reducción del peso molecular de la goma natural y/o una peor macro-dispersión que resulta del uso de dichos negros de humo de menor estructura y mayor área superficial. Los compuestos elastoméricos de la presente invención pueden emplear dichos negros de humo de menor estructura y mayor área superficial indicados por la flecha de tendencia 262 para conseguir materiales de tendencia OTR significativamente mejorados, en vista de su excelente macro-dispersión y Pm_{sol} .

De forma similar, la morfología del negro de humo de la región 271 en la Figura 27 incluye negros de humo actualmente de uso en el mercado para aplicaciones de banda de rodadura de neumáticos para camiones y autobuses (T/B). La flecha 272 indica la dirección en la que la región 271 puede extenderse ventajosamente de acuerdo con la presente invención. Las características de rendimiento, tales como resistencia al desgaste, se entiende que mejora generalmente en la dirección de la flecha de tendencia 272 sometida, sin embargo, en el pasado, a degradación por desplazamiento de estas y otras características debido a la reducción del peso molecular de la goma natural y/o una peor macro-dispersión que resulta del uso de dichos negros de humo de mayor área superficial. Los compuestos elastoméricos de la presente invención pueden emplear dichos negros de humo de mayor área superficial indicados por la flecha de tendencia 272 para conseguir materiales de banda de rodadura T/B mejorados, en vista de su excelente macro-dispersión y PM_{sol} .

De forma similar, las regiones morfológicas 281 y 283 del negro de humo en la Figura 28 muestran negros de humo actualmente en uso en el mercado para la base de la banda de rodadura y banda de rodadura de neumático de coches de pasajeros (PC), respectivamente. Las flechas de tendencia 282 y 284 indican la dirección en la que la región 281 y 283, respectivamente, pueden extenderse ventajosamente de acuerdo con la presente invención. Las características de rendimiento, tales como acumulación de calor (HBU) y resistencia a rodadura se entiende que mejoran para la base de la banda de rodadura en la dirección de la flecha de tendencia 282 sometida, sin embargo, en el pasado, a degradación

por desplazamiento de estas y otras características debido a la reducción del peso molecular de la goma y/o una peor macro-dispersión que resulta del uso de dichos negros de humo de mayor área superficial y menor estructura. Igualmente, las características de rendimiento tales como resistencia a rodadura se entiende que mejoran para la banda de rodadura PC en la dirección de la flecha 284 sometida, sin embargo, en el pasado, a degradación por desplazamiento de estas y otras características debido a la reducción del peso molecular de la goma y/o una peor macro-dispersión que resulta del uso de dichos negros de humo de mayor área superficial y menor estructura. Los compuestos elastoméricos de la presente invención pueden emplear negros de humo de mayor área superficial y menor estructura indicados por las flechas de tendencia 282 y 284 para conseguir una base de banda de rodadura y banda de rodadura PC mejoradas, respectivamente, en vista de la excelente macro-dispersión y la conservación opcional del alto peso molecular en dichos compuestos elastoméricos.

De forma similar, las regiones morfológicas 291, 293 y 294 del negro de humo en la Figura 29 muestran negros de humo actualmente en uso en el mercado para aplicaciones de flancos, vértices y correa de acero de neumáticos, respectivamente. Las flechas de tendencia 292 y 295 indican la dirección en la que la región 291 y 294, respectivamente, pueden extenderse ventajosamente de acuerdo con la presente invención. Las características de rendimiento, tales como acumulación de calor (HBU) y vida de fatiga se entiende que mejoran para el flanco en la dirección de la flecha de tendencia 292 sometida, sin embargo, en el pasado, a degradación por desplazamiento de estas y otras características debido a la reducción del peso molecular de la goma y/o una peor macro-dispersión que resulta del uso de dichos negros de humo de mayor área estructural. Igualmente, las características de rendimiento tales como acumulación de calor, procesado y adhesión alámbrica se entiende que mejoran para materiales elastoméricos de correa de acero en la dirección de la flecha 295 sometida, sin embargo, en el pasado, a degradación por desplazamiento de estas y otras características debido a la reducción del peso molecular de la goma y/o una peor macro-dispersión que resulta del uso de dichos negros de humo de mayor área superficial y menor estructura. Los compuestos elastoméricos de la presente invención pueden emplear negros de humo de mayor área superficial y/o menor estructura indicado por las flechas 292 y 295 para conseguir materiales de goma mejorados para flanco y correa de acero, respectivamente, en vista de la excelente macro-dispersión y la conservación opcional del alto peso molecular en dichos compuestos elastoméricos.

Ejemplos Adicionales: Realización Preferida y Muestras de Control que Comprenden Otras Cargas

Se prepararon muestras adicionales de los compuestos elastoméricos de acuerdo con ciertas realizaciones preferidas de la presente invención, y muestras de control correspondientes. Un primer grupo de éstas empleó una carga de agregado multifásico del tipo mencionado anteriormente como un negro de humo tratado con silicio.

Específicamente, las muestras de la invención n° 33-34 emplearon negro de humo tratado con silicio ECOBLACK® disponible en el mercado en Cabot Corporation (Billerica, Massachusetts). Dicha carga ECOBLACK® tenía propiedades morfológicas, es decir, estructura y área superficial, similares a la del negro de humo N234. La muestra n° 33 empleaba una carga ECOBLACK® de 45 phr y sin aceite diluyente. La muestra n° 34 empleaba una carga ECOBLACK® de 68 phr y sin aceite diluyente. La carga típica y el uso de aceite diluyente para diversas aplicaciones de producto se muestran en la Tabla 37, para compuestos elastoméricos de la invención que comprenden goma natural y una mezcla de negro de humo y carga de sílice. Debe entenderse que el uso de carga de sílice en las composiciones mostradas en la Tabla 37 típicamente sustituirá una cantidad similar de carga de negro de humo.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 317 651 T3

TABLA 37

Formulaciones NR Típicas para Aplicaciones de Neumáticos

Aplicación	Tipo de Negro de Humo	Carga de Negro de Humo	Carga de Aceite	Carga de Sílice
Banda rod. Camión/Bus	N110,N116,N121,N134,N220,N299	40 - 60 phr	0 -20 phr	0-10 phr
Banda rod. OTR	N110,N115,N220,N231	45 - 55 phr	5-10 phr	6-20 phr
Correa Acero	N326	50 - 75 phr	0 -6 phr	0-20 phr
Banda rod. Camión/Bus Base	N330,N550	40 - 60 phr	0-20 phr	
Cubierta carcasa	N326,N330,N550	40 - 60 phr	5-30 phr	
Flanco	N330,N351,N550	30-60 phr	5-30 phr	
Vértice	N326,N330,N351	50-90 phr	0-20 phr	
Banda rod. LRR PC	N234,N299,N339,N343,N347,N351	40- 60 phr	0-30 phr	

Un segundo grupo de muestras empleaban una mezcla o combinación de sílice y negro de humo. En realizaciones de la presente invención que empleaban una mezcla de negro de humo y cargas de sílice, generalmente se prefiere usar una proporción en peso de al menos aproximadamente 60:40. Es decir, el negro de humo preferiblemente comprende al menos aproximadamente el 60 por ciento en peso de la carga para conseguir una buena coagulación del elastómero y para reducir o eliminar la reaglomeración de la sílice en la mezcla madre. En particular, en los ejemplos n° 35-38 como se muestra en la Tabla 40, el negro de humo se usa junto con la carga de SiO₂ particulada HiSil® 233 disponible de PPG Industries (Pittsburgh, Pensilvania, EE.UU.), que tienen un área superficial BET de 150 m²/g, un área superficial DBPA de 0,483 cm³/100 g (190 mils/100 g), un pH de 7 y un tamaño de partícula primaria de 19 nanómetros.

Todas las muestras de la invención, es decir, las muestras de la invención adicionales n° 33-38 se prepararon de acuerdo con los procedimientos y aparatos usados para las muestras de la invención n° 1-32, como se ha descrito anteriormente. Los procesos y aparatos detallados para cada una de las muestras de la invención n° 33-38 se dan en la Tabla 38 a continuación. El látex de campo o concentrado empleado en las muestras n° 33-38, según sea el caso, es igual al descrito anteriormente con referencia a la Tabla 24. Se entenderá que los datos en la Tabla 38 son paralelos a los proporcionados en la Tabla 25, anterior, para las muestras de la invención n° 1-32. La carga de negro de humo "CRX2000" indicada en la Tabla 38 es el negro de humo tratado con silicio ECOBLACK® descrito anteriormente.

Tabla 38 Detalles de Producción de Muestras de la Invención

Invención	Compuesto Elastomérico Cabot					Punta Boquilla Suspensión		Susp. CB CB conc., (%p)
	Tipo de Látex	Negro de Humo		Carga HIS 11233 (phr)	Carga de Aceite (phr)	Dia, cm (in)	Longitud Zona cm (in)	
		Tipo	Carga (phr)					
33	látex de campo	CRX2000	46	0	0	0,0508 (0,020)	1,27 (0,5)	14,5
34	látex de campo	CRX2000	58	0	0	0,0508 (0,020)	1,27 (0,5)	14,5
35	látex de campo	N220	43	10	5	0,0635 (0,025)	1,27 (0,5)	13,9
36	látex de campo	N234	41	9	0	0,0508 (0,020)	1,27 (0,5)	13,5
37	látex de campo	N234	31	20	0	0,0508 (0,020)	1,27 (0,5)	14,0
38	látex concentrado	STERLING 6740	29	20	0	0,0508 (0,020)	1,27 (0,5)	15,5

Nº de Muestra de la Invención	Zona de Coagulación							
	1ª parte		2ª parte		3ª parte		4ª parte	
	D/a, cm (in)	Longitud cm (in)	D/a, cm (in)	Longitud cm (in)	D/a, cm (in)	Longitud cm (in)	D/a, cm (in)	Longitud cm (in)
33	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)
34	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)
35	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)
36	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)
37	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)
38	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)
Nº de Muestra de la Invención	Zona de Mezcla							
	Caudal de Suspensión kg/min (l/min)	Velocidad de Suspensión m/s (pies/s)	Antioxidante		Látex	Velocidad de Látex m/s (pies/s)	Presión Entrada kPa (psi)	Presión Salida MPa (psi)
			TNPP (phr)	Santoflex (phr)				
33	2,81 (6,2)	216 (710)	0,3	0,4	Campo	2,26 (7,4)	73,8 (10,7)	117 (17000)

34	2,81 (6,2)	216 (710)	0,3	0,4	Campo	1,77 (5,8)	57,2 (8,3)	117 (17000)
35	2,36 (5,2)	116 (380)	0,3	0,4	Campo	1,49 (4,9)	49,0 (7,1)	100 (14500)
36	2,27 (5,0)	1 76 (576)	0,3	0,4	Campo	1,31 (4,3)	42,8 (6,2)	69,0 (10000)
37	2,18 (4,8)	1 68 (550)	0,3	0,4	Campo	1,25 (4,1)	40,7 (5,9)	65,5 (9500)
38	2,31 (5,1)	177 (508)	0,3	0,4	Conc	0,67 (2,2)	22,1 (3,2)	62,1 (9000)
Nº de Muestra de la Invencción	Presión Punta Boquilla Susp. MPa (psi)	Deshidratación		Secado y Refrigeración		Tipo Mezcladora	Velocidad Producción kg/h (lb/h)	Nº de Muestra de la Invencción
		Humedad Inicial del Grumo (%)	Humedad Final del Grumo (%)	Temp. del Producto °C (°F)	Humedad del Producto (%)			
33	-	77,5	>8,0	224 (435)	0,2	Bloque T	29,9 (66)	33
34	-	78,0	1,6	243 (470)	0,3	Bloque T	23,6 (52)	34
35	11,4 (1650)	77,9	>4,0	182 (360)	0,4	Bloque T	24,5 (54)	35
36	20,7 (3000)	79,2	1,0	246 (475)	0,5	Bloque T	17,7 (39)	36
37	20,2 (2930)	78,9	12,3	224 (435)	0,4	Bloque T	15,4 (34)	37
38	17,9 (2600)	69,7	4,2	235 (455)	0,2	Bloque T	21,8 (48)	38

ES 2 317 651 T3

Las muestras de control 451-498 se prepararon de acuerdo con los procedimientos y aparato descritos anteriormente para las muestras de control n° 1-450. El código de procesado (véase Tabla 13 anterior), carga introducida, goma, PM_{sol} y macro-dispersión para las mezclas madre 451-466 se indican en la Tabla 39 a continuación. El código de procesado, carga introducida, goma, PM_{sol} y los valores de macro-dispersión de las muestras de la invención n° 33-38 (junto con la carga y cargas de aceite para referencia conveniente) se muestran en la Tabla 40. Se observará a partir de la Tabla 39 que las muestras de control 451-466 corresponden en composición a las muestras de la invención n° 33 y 34. De forma similar, las muestras de control n° 467-498 corresponden a las muestras de la invención n° 35-38.

TABLA 39

Código	CRX 2000/44/0			CRX 2000/58/0		
	RSS1			RSS1		
	N° de Muestra	Pm _{sol} (K)	D (%)	N° de Muestra	Pm _{sol} (K)	D (%)
M2		909			909	
M3		590			590	
M2D1	451	461	3,48	459	333	8,61
M2D2	452	474	3,68	460	392	5,71
M2D3	453	489	7,17	461	388	9,48
M2D4	454	515	6,28	462	394	8,05
M3D1	455	393	2,89	463	280	2,23
M3D2	456	422	2,87	464	298	2,13
M3D3	457	435	4,15	465	350	4,05
M3D4	458	449	3,23	466	379	7,22

TABLA 40

Peso Molecular Sol y Área No Dispersada de Muestras de la Invención

N° de Muestra de la Invención	CB / Carga / Aceite	Pm _{sol} (K)	D(%)
33	CRX 2000/44/0	380	0,18
34	CRX 2000/58/0	448	0,10
35	N220/Hilsil 233/43/10/5	500	0,14
36	N234/Hilsil 233/40/10/0	490	0,36
37	N234/Hilsil 233/30/20/0	399	0,23
38	STERLING 6740/Hilsil 233/30/20/0	354	0,39

TABLA 41

Código	N220/Hilsil 233/43/10/5			N234/Hilsil 233/40/10/0		
	RSS1			RSS1		
	Nº de Muestra	Pm _{sol} (K)	D (%)	Nº de Muestra	Pm _{sol} (K)	D (%)
M2		803			909	
M3		601			590	
M2D1	467	493	1,51	475	443	8,74
M2D2	468	537	2,61	476	517	10,9
M2D3	469	523	2,82	477	569	12,5
M2D4	470	615	2,95	478	592	8,25
M3D1	471	417	0,95	479	358	6,65
M3D2	472	438	1,40	480	420	13,8
M3D3	473	433	2,15	481	516	13,9
M3D4	474	485	2,22	482	447	7,25
Código	N234/Hilsil 233/30/20/0			STERLING 6740/Hilsil 233/30/20/0		
	RSS1			RSS1		
	Nº de Muestra	Pm _{sol} (K)	D (%)	Nº de Muestra	Pm _{sol} (K)	D (%)
M2		909			909	
M3		590			590	
M2D1	483	394	4,37	491	430	3,77
M2D2	484	507	5,66	492	488	4,39
M2D3	485	526	4,7	493	517	5,37
M2D4	486	568	5,94	494	563	4,66
M3D1	487	377	8,39	495	375	3,5
M3D2	488	363	4,49	496	380	2,73
M3D3	489	376	5,07	497	419	2,72
M3D4	490	432	5,26	498	448	3,29

La excelente dispersión del negro de humo en las mezclas madre de las muestras de la invención nº 33-38 se demuestra por comparación de la calidad de la macro-dispersión y los valores de PM_{sol} mostrados en las Tablas 39-41. Las muestras de la invención nº 33-34 preparadas con negro de humo tratado con silicio ECOBLACK® y las muestras de control correspondientes se comparan en un gráfico semi-logarítmico de la Figura 30. En la Figura 30 se observa una excelente dispersión de negro de humo para las muestras de la invención, que representan realizaciones preferidas de los compuestos elastoméricos de acuerdo con la presente descripción. Las muestras de la invención ventajosamente están por debajo de la línea 301 en la Figura 30, mientras que todas las muestras de control tienen peor dispersión, estando por encima de la línea 301. De hecho, las realizaciones preferidas mostradas en la Figura 30 caen por debajo de un valor de D(%) del 0,2%, incluso a un valor de PM_{sol} ventajosamente superior al 0,4 x 10⁶. Los datos mostrados en la Figura 30 ponen de manifiesto claramente que la calidad de la macro dispersión de los nuevos compuestos elastoméricos, analizados en este documento, que comprenden negro de humo tratado con silicio son significativamente mejores que los que pueden conseguirse usando ingredientes comparables en los métodos de mezcla en seco anteriores. Los valores de macro-dispersión para los compuestos elastoméricos de la invención mostrados en la Figura 30 se describen mediante las siguientes ecuaciones:

ES 2 317 651 T3

$$D(\%) < 1,0\% \quad (25)$$

cuando $PM_{sol} < 0,4 \times 10^6$; y

$$\log(D) < \log(1,0) + 2,0 \times [PM_{sol} - (0,4 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (26)$$

cuando $0,4 \times 10^6 < PM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Se reconocerá que $D(\%)$ es el porcentaje de área no dispersada medido para defectos mayores de 10 micrómetros y 1% es el umbral de calidad de macro-dispersión para las mezclas madre de acuerdo con estas realizaciones preferidas de la presente invención. Es decir, ninguna de las mezclas madre masticadas en seco consiguió una calidad de macro-dispersión del 1,0% o mejor a cualquier PM_{sol} incluso después de mezclar en seco suficientemente para degradar el PM_{sol} por debajo de $0,4 \times 10^6$. Las realizaciones preferidas mostradas en la Figura 30 caen muy por debajo del umbral. Puede observarse que los compuestos elastoméricos de la invención que comprenden negro de humo tratado con silicio proporcionan un equilibrio inalcanzable hasta ahora entre la calidad de macro-dispersión y el PM_{sol} .

Las muestras de la invención números 35-38 que comprenden negro de humo mezclado con carga de sílice y las muestras de control correspondientes se comparan en el gráfico semi-logarítmico de la Figura 31. Específicamente, la Figura 31 muestra los valores de macro-dispersión y valores de PM_{sol} de las muestras de la invención n° 35-38 y las muestras de control correspondientes n° 467-498. En la Figura 31 se observa la excelente dispersión del negro de humo para las muestras de la invención, representando una realización preferida de los compuestos elastoméricos de acuerdo con la presente descripción. Las muestras de la invención ventajosamente están por debajo de la línea 311 en la Figura 31, mientras que todas las muestras de control tienen peor dispersión, estando por encima de la línea 311. De hecho, todas las realizaciones preferidas mostradas en la Figura 31 caen por debajo de un valor de $D(\%)$ de 4%. Los datos mostrados en la Figura 31 ponen de manifiesto claramente que la calidad de la macro-dispersión de los nuevos compuestos elastoméricos descritos en este documento, que comprenden mezclas de negro de humo/sílice en un intervalo de valores de PM_{sol} es significativamente mejor que la que se consigue usando ingredientes comparables en métodos anteriores de mezcla de masticación en seco. Los valores de macro-dispersión para los compuestos elastoméricos de la invención mostrados en la Figura 31 se describen mediante las siguientes ecuaciones:

$$D(\%) < 0,8\% \quad (27)$$

cuando $PM_{sol} < 0,5 \times 10^6$; y

$$\log(D) < \log(0,8) + 2,2 \times [PM_{sol} - (0,5 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (28)$$

cuando $0,5 \times 10^6 < PM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Se reconocerá que $D(\%)$ es el porcentaje de área no dispersada medido para defectos mayores de 10 micrómetros y 0,8% es el umbral de calidad de macro-dispersión para las mezclas madre de acuerdo con estas realizaciones preferidas de la presente invención. Es decir, ninguna de las mezclas madre masticadas en seco consiguió una calidad de macro-dispersión del 0,8% o mejor a cualquier PM_{sol} incluso después de mezclar en seco suficientemente para degradar el PM_{sol} por debajo de $0,4 \times 10^6$. Las realizaciones preferidas mostradas en la Figura 31 caen muy por debajo del valor umbral de macro-dispersión del 0,8% e incluso menor del 0,4%. Puede observarse que los compuestos elastoméricos de la invención que comprenden una mezcla de negro de humo/carga de sílice proporcionan un equilibrio inalcanzable hasta ahora entre la calidad de macro-dispersión y el PM_{sol} .

En vista de la descripción anterior, será evidente para los especialistas en la técnica que pueden realizarse diversas adiciones, modificaciones, etc. sin alejarse del verdadero alcance y espíritu de la invención. Todas estas adiciones y modificaciones pretenden quedar cubiertas por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un compuesto elastomérico, a partir de látex elastomérico, carga particulada y opcionalmente otros ingredientes, **caracterizado** por:

suministrar un flujo continuo de un primer fluido que comprende látex elastomérico a una zona de mezcla de un reactor de coagulación que define la zona de coagulación alargada que se extiende desde la zona de mezcla hasta un extremo de descarga;

suministrar un flujo continuo de un segundo fluido que comprende carga particulada a presión a la zona de mezcla del reactor de coagulación para formar una mezcla con el látex elastomérico, pasando la mezcla como un flujo continuo al extremo de descarga y siendo eficaz la carga particulada para coagular el látex elastomérico, en el que la mezcla del primer fluido y el segundo fluido dentro de la zona de mezcla es suficientemente energética para completar sustancialmente la coagulación del látex elastomérico con la carga particulada antes del extremo de descarga; y

descargar un flujo sustancialmente continuo de compuesto elastomérico desde el extremo de descarga del reactor de coagulación.

2. El método para producir un compuesto elastomérico de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado** adicionalmente porque el látex elastomérico es látex de goma natural y el fluido de carga particulada es una dispersión acuosa de negro de humo, negro de humo tratado con silicio, sílice pirógena, sílice precipitada o una mezcla de cualquiera de ellos.

3. El método para producir un compuesto elastomérico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 **caracterizado** adicionalmente porque el segundo fluido se suministra a la zona de mezcla a través de una boquilla a una velocidad de 30,5 a 244 m/s (100 a 800 pies por segundo) y el primer fluido se suministra continuamente a la zona de mezcla a una velocidad menor de 3,66 m/s (12 pies por segundo).

4. El método para producir un compuesto elastomérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3 **caracterizado** adicionalmente por el suministro de un fluido auxiliar a la zona de mezcla, siendo el fluido auxiliar sustancialmente no reactivo con la mezcla.

5. El método para producir un compuesto elastomérico de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado** adicionalmente porque:

la carga particulada se selecciona entre negro de humo, negro de humo tratado con silicio, sílice pirógena y mezclas de los mismos y el elastómero comprende goma natural;

el fluido de carga particulada se prepara mediante dispersión de alta energía de la carga particulada en líquido acuoso en un homogenizador;

un flujo continuo, semi-confinado, de látex de goma natural mezclado con carga particulada se establece en un reactor de coagulación formando una zona de coagulación generalmente tubular que se extiende con un área de sección transversal que aumenta progresivamente desde un extremo de entrada a un extremo de descarga, simultáneamente

(i) suministrando una corriente líquida de látex de goma natural a al menos 3,05 m/s (10 pies por segundo) continuamente a una zona de mezcla definida por un cabezal de mezcla en comunicación fluida sellada con el extremo de entrada del reactor de coagulación, extendiéndose la zona de mezcla coaxialmente con la zona de coagulación, y

(ii) incorporando látex de goma natural continuamente en el fluido de carga particulada proyectando el fluido de carga particulada a la zona de mezcla en la dirección del extremo de entrada de la zona de coagulación, a través de un tubo de suministro sustancialmente coaxial con la zona de coagulación, saliendo el fluido de carga particulada del tubo de suministro a una velocidad de 61,0 a 152 m/s (200 a 500 pies por segundo);

glóbulos de mezcla madre en los que la coagulación del látex de goma natural mediante la carga particulada se ha completado sustancialmente se descargan continuamente desde el extremo de descarga del reactor de coagulación, y

los glóbulos de mezcla madre descargados desde el reactor de coagulación se secan continuamente y se granulan en al menos una secadora.

6. Aparato para producir compuesto elastomérico de carga particulada dispersada en elastómero que comprende:

un reactor de coagulación que define una zona de mezcla y una zona de coagulación alargada que se extiende desde la zona de mezcla a un extremo de descarga en el que la zona de coagulación tiene un área de sección transversal en aumento progresivo entre la zona de mezcla y la zona de descarga

ES 2 317 651 T3

medios de suministro de látex para suministrar fluido de látex elastomérico continuamente a la zona de mezcla; y

medios de suministro de carga para suministrar fluido de carga particulada como un chorro continuo dentro de la zona de mezcla para formar una mezcla con el fluido de látex elastomérico que se desplaza desde la zona de mezcla al extremo de descarga de la zona de coagulación.

7. Un compuesto elastomérico que comprende carga particulada dispersada en elastómero, **caracterizado** porque la macro-dispersión D(%) de la carga particulada en el compuesto elastomérico es menor del 1,0% del área no dispersada.

8. El compuesto elastomérico de la reivindicación 7 **caracterizado** porque la carga particulada es negro de humo, negro de humo recubierto con silicio, negro de humo tratado con silicio, sílice pirógena, sílice precipitada o una mezcla de cualquiera de los mismos y el elastómero es goma natural, un derivado clorado de goma natural o un homopolímero, copolímero o terpolímero de butadieno, estireno, isopreno, isobutileno, 3,3-dialquil-1,3-butadieno donde el grupo alquilo es alquilo C1 a C3, acrilonitrilo, etileno o propileno.

9. El compuesto elastomérico de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 **caracterizado** adicionalmente por que la carga particulada está presente en una cantidad de al menos 30 phr.

10. El compuesto elastomérico de la reivindicación 7 **caracterizado** adicionalmente porque el elastómero es goma natural, la carga particulada es de 30 a 75 phr de negro de humo que tiene una proporción de estructura y área superficial DBPA:CTAB menor de 1,2, y el compuesto elastomérico tiene una macro-dispersión D(%) no mayor del 0,3%.

11. El compuesto elastomérico de la reivindicación 10 que adicionalmente el negro de humo tiene un área superficial CTAB mayor de 45.

12. El compuesto elastomérico de las reivindicaciones 10 u 11 **caracterizado** adicionalmente porque el compuesto elastomérico no está vulcanizado y el PM_{sol} (peso medio) del compuesto elastomérico es al menos $0,45 \times 10^6$.

13. El compuesto elastomérico de la reivindicación 7 **caracterizado** adicionalmente porque el elastómero comprende goma natural y la carga particulada comprende de 30 a 75 phr de negro de humo que tiene un área superficial de CTAB de 45 a menos de 250, y porque el compuesto elastomérico comprende adicionalmente de 0 a 20 phr de aceite diluyente, teniendo el compuesto elastomérico una macro-dispersión D(%) de negro de humo en la goma natural como sigue:

(i)

$$D(\%) \leq 0,2\%$$

cuando $PM_{sol} \leq 0,45 \times 10^6$; y

(ii)

$$\log(D) \leq \log(0,2) + 2,0 \times [PM_{sol} - (0,45 \times 10^6)] \times 10^{-6}$$

cuando $0,45 \times 10^6 < PM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

14. El compuesto elastomérico de la reivindicación 7 **caracterizado** adicionalmente porque el elastómero comprende goma natural y la carga particulada comprende de 30 a 75 phr de negro de humo que tiene un área superficial de CTAB de 45 a 250, y una estructura de DBPA (cc/100 g) menor de 110 cuando CTAB es mayor que 65 y menor que 250, DBPA menor de $80 + 1,6(CTAB - 45)$ cuando CTAB es de 45 a menos de 65, y porque el compuesto elastomérico comprende adicionalmente de 0 a 20 phr de aceite diluyente, teniendo el compuesto elastomérico una macro-dispersión D(%) de negro de humo en la goma natural como sigue:

(i)

$$D(\%) < 1,0\%$$

cuando PM_{sol} es menor de $0,7 \times 10^6$; y

(ii)

$$\log(D) < \log(1,0) + 2,5 \times [PM_{sol} - (0,7 \times 10^6)] \times 10^{-6}$$

cuando $0,7 \times 10^6 < PM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

ES 2 317 651 T3

15. El compuesto elastomérico de la reivindicación 7 **caracterizado** adicionalmente porque el elastómero comprende goma natural y la carga particulada comprende de 30 a 70 phr de negro de humo que tiene una estructura de DBPA menor de 110 a menos de 80 + 1,6 (CTAB-45), y un área superficial de CTAB mayor de 65 y menor de 250, y porque el compuesto elastomérico comprende adicionalmente de 0 a 20 phr de aceite diluyente, teniendo el compuesto elastomérico una macro-dispersión D(%) de negro de humo en la goma natural como sigue:

(i)

$$D(\%) < 0,3\%$$

cuando PM_{sol} es menor que $0,35 \times 10^6$; y

(ii)

$$\log(D) < \log(0,3) + 2,8 \times [PM_{sol} - (0,35 \times 10^6)] \times 10^{-6}$$

cuando $0,35 \times 10^6 < PM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

16. El compuesto elastomérico de la reivindicación 7 **caracterizado** adicionalmente porque el elastómero comprende goma natural y la carga particulada comprende de 40 a 70 phr de negro de humo que tiene una estructura de DBPA (cc/100 g) de 80 + 1,6 (CTAB-45) a 160, y un área superficial CTAB de 45 a menos de 90, y porque el compuesto elastomérico comprende adicionalmente de 0 a 20 phr de aceite diluyente, teniendo el compuesto elastomérico una macro-dispersión D(%) de negro de humo en la goma natural como sigue:

(i)

$$D(\%) < 0,1\%$$

cuando PM_{sol} es menor que $0,35 \times 10^6$, y

(ii)

$$\log(D) < \log(0,1) + 2,0 \times (PM_{sol} - 0,30 \times 10^6) \times 10^{-6}$$

cuando $0,3 \times 10^6 < PM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

17. El compuesto elastomérico de la reivindicación 7 **caracterizado** adicionalmente porque el elastómero comprende goma natural y la carga particulada comprende de 30 a 70 phr de carga particulada que comprende una mezcla de negro de humo y sílice y porque el compuesto elastomérico comprende adicionalmente de 0 a 20 phr de aceite diluyente, teniendo el compuesto elastomérico una macro-dispersión D(%) de la carga particulada en la goma natural como sigue:

(i)

$$D(\%) < 0,8\%$$

cuando PM_{sol} es menor que $0,5 \times 10^6$, y

(ii)

$$\log(D) < \log(0,8) + 2,2 \times (PM_{sol} - 0,5 \times 10^6) \times 10^{-6}$$

cuando $0,5 \times 10^6 < PM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

18. El compuesto elastomérico de la reivindicación 17 **caracterizado** adicionalmente porque la carga particulada comprende al menos aproximadamente un 60% de negro de humo.

ES 2 317 651 T3

19. El compuesto elastomérico de la reivindicación 7 **caracterizado** adicionalmente porque el elastómero comprende goma natural y la carga particulada comprende de 30 a 70 phr de negro de humo tratado con silicio y porque el compuesto elastomérico comprende adicionalmente de 0 a 20 phr de aceite diluyente, teniendo el compuesto elastomérico una macro-dispersión D(%) de negro de humo en la goma natural como sigue:

(i)

$$D(\%) < 1,0\%$$

cuando PM_{sol} es menor que $0,4 \times 10^6$, y

(ii)

$$\log(D) < \log(1,0) + 2,0 \times (PM_{sol} - 0,4 \times 10^6) \times 10^{-6}$$

cuando $0,4 \times 10^6 < PM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

20. Compuesto elastomérico curado **caracterizado** porque comprende un compuesto elastomérico de cualquiera de las reivindicaciones 13 a 19.

21. Un vulcanizado **caracterizado** porque comprende un compuesto elastomérico o compuesto elastomérico curado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 20 que tiene una velocidad de crecimiento de grietas medida de acuerdo con ASTM D3629-94 no mayor de aproximadamente 1,20 cm/millón de ciclos.

22. El vulcanizado de la reivindicación 21 **caracterizado** adicionalmente porque tiene una velocidad de crecimiento de grietas medida de acuerdo con ASTM D3629-94 no mayor de aproximadamente 1,20 cm/millón de ciclos.

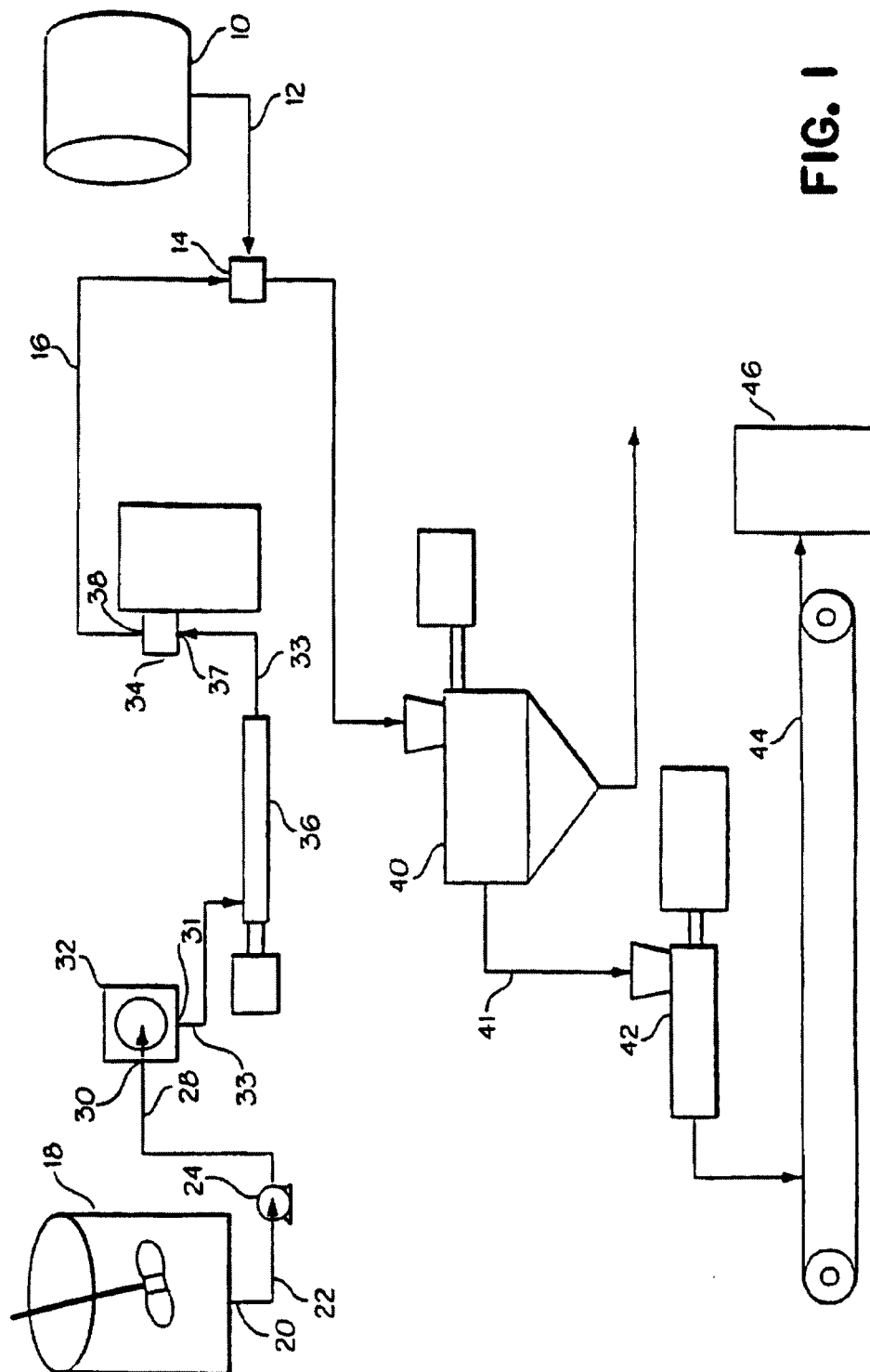


FIG. 1

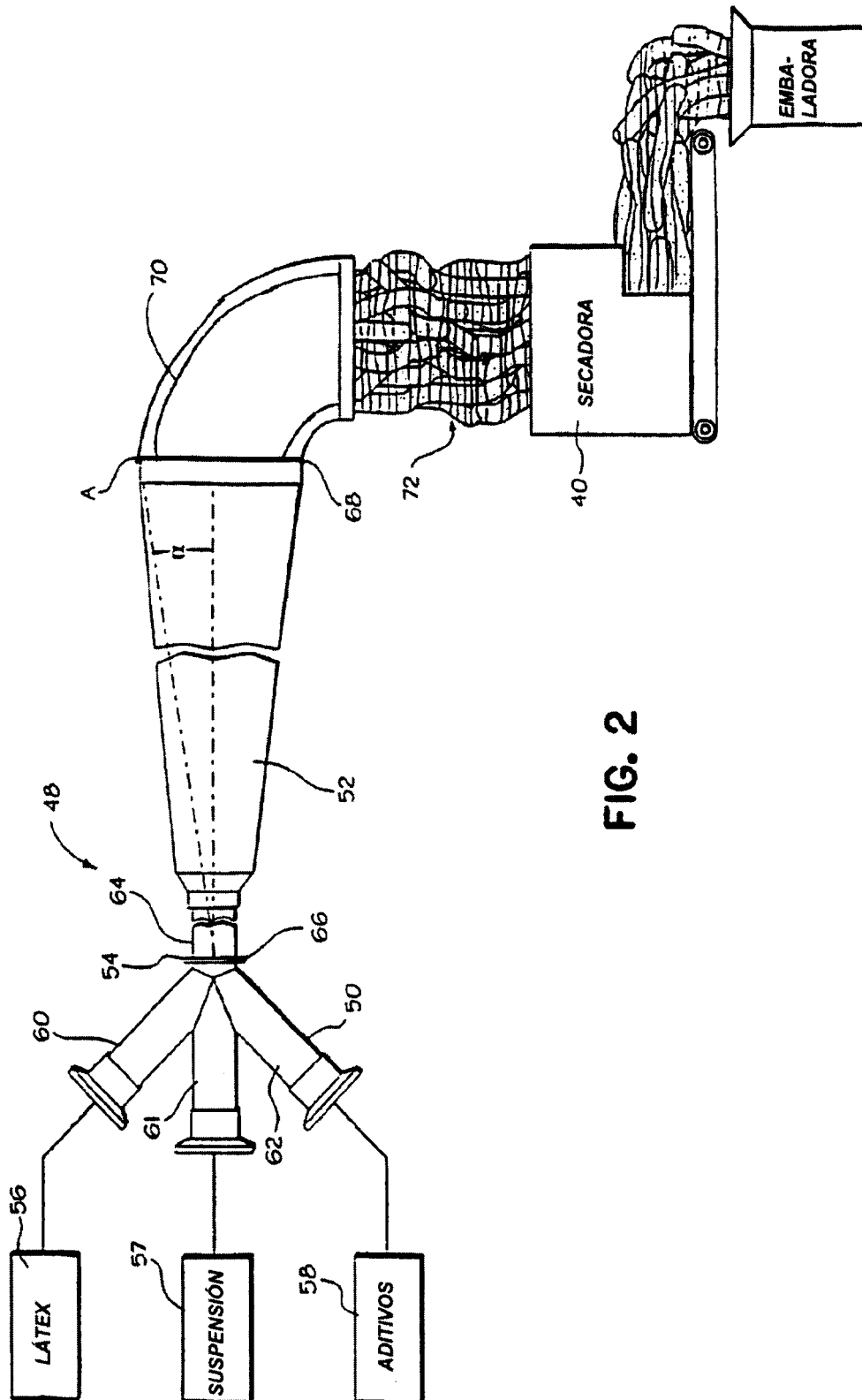


FIG. 2

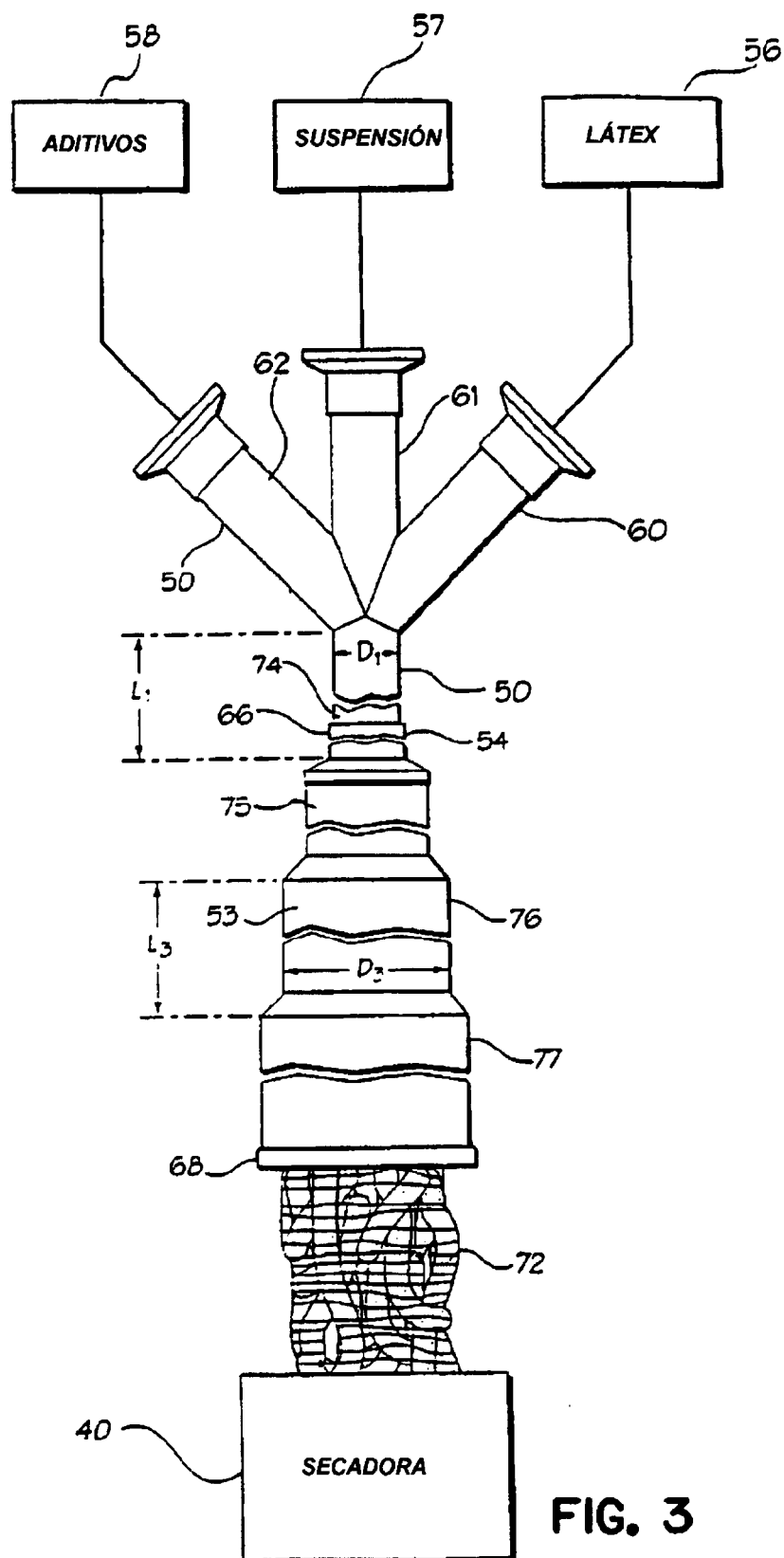
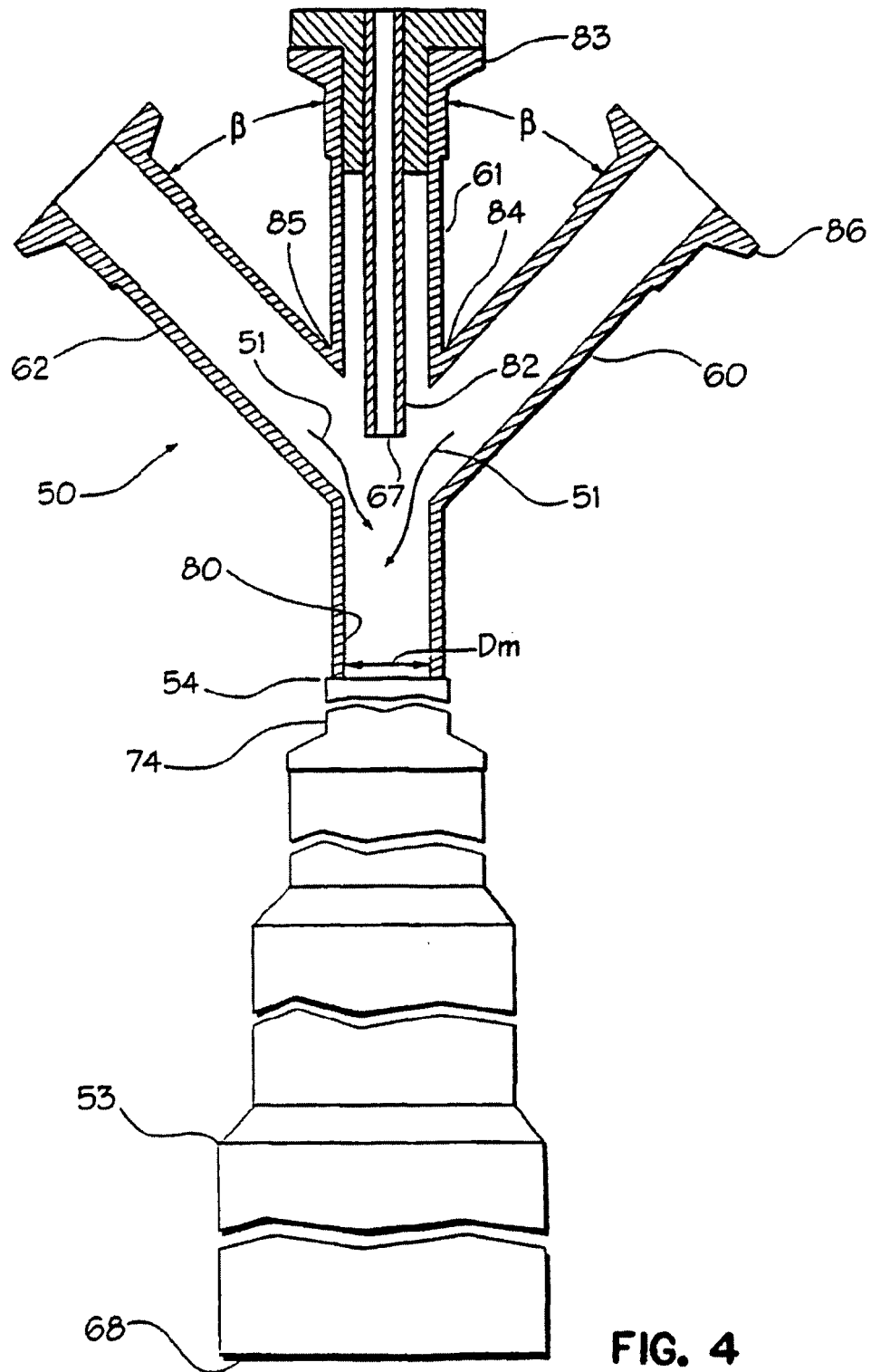
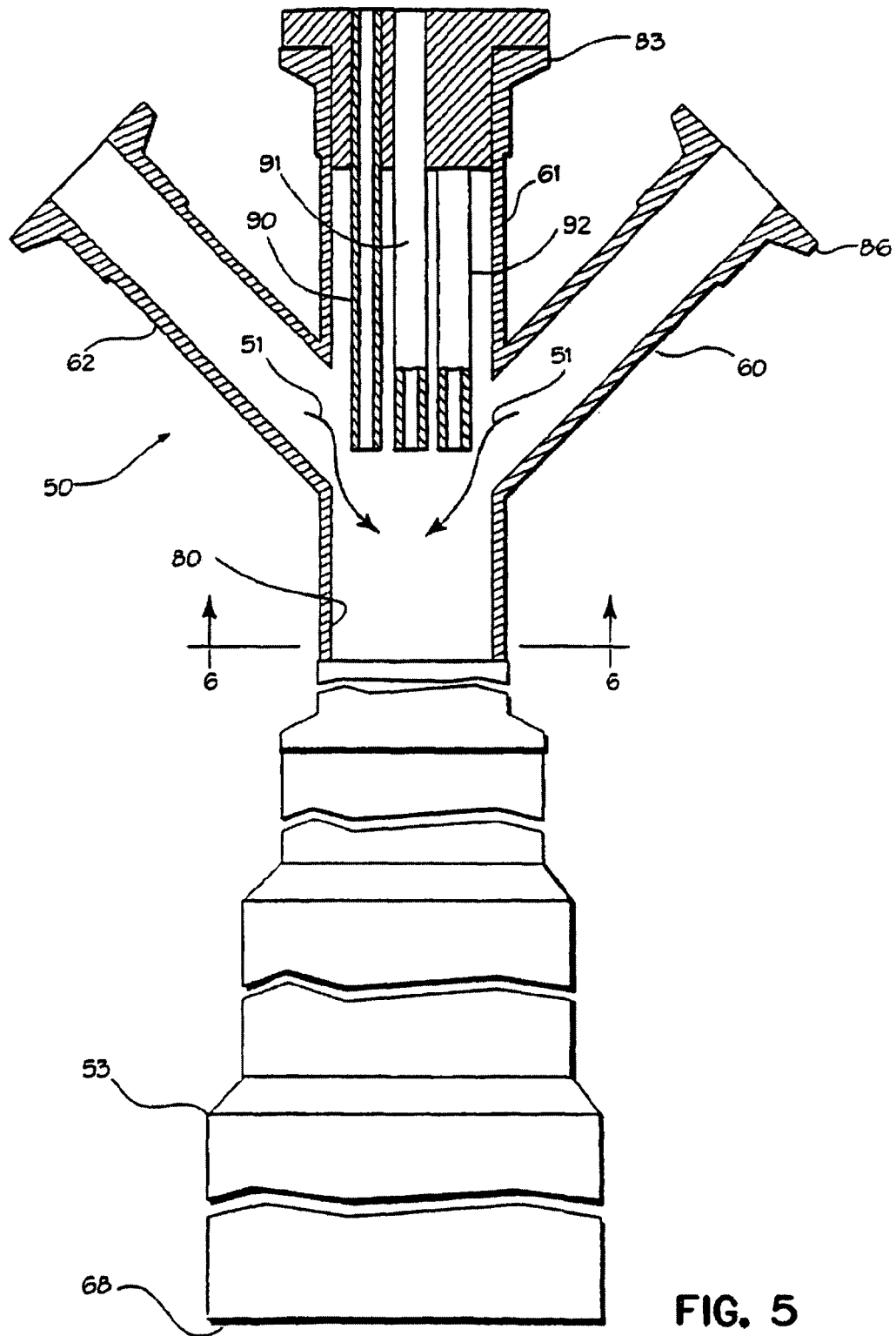


FIG. 3





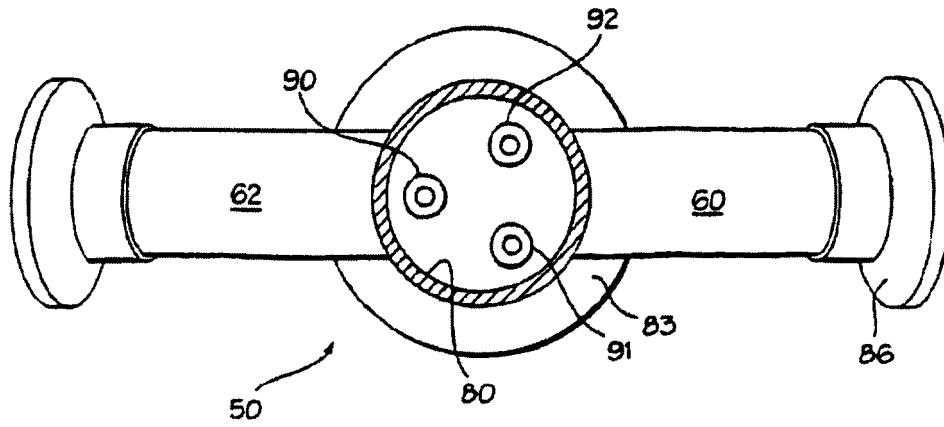


FIG. 6

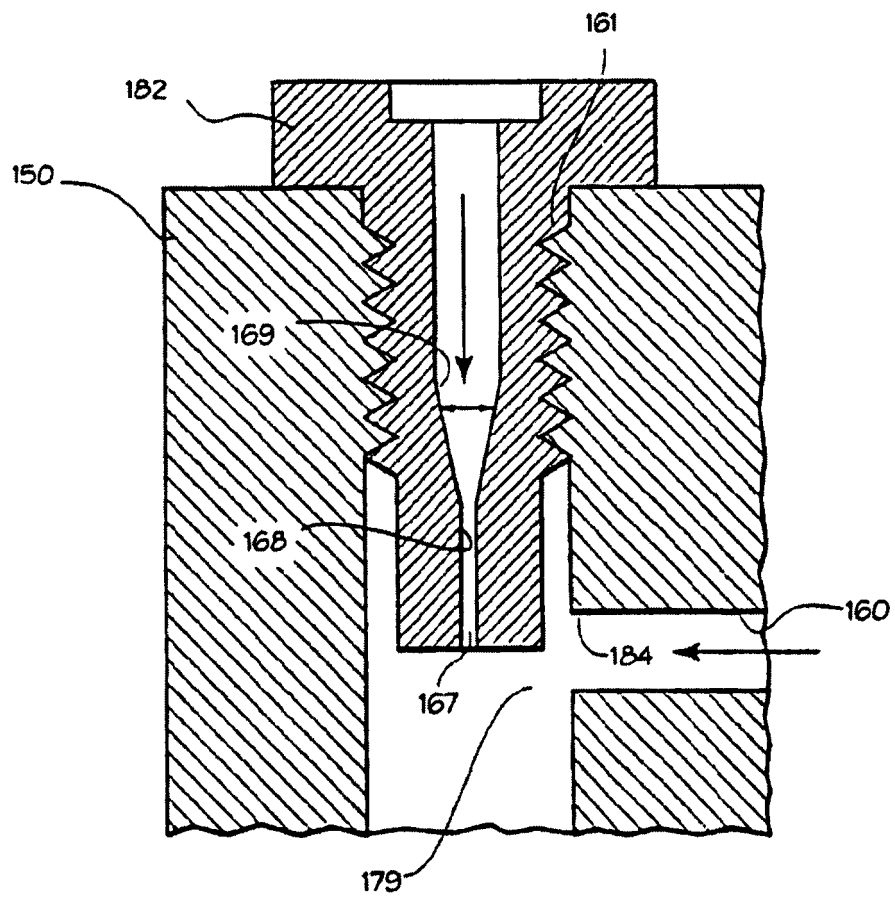


FIG. 7

FIG. 8

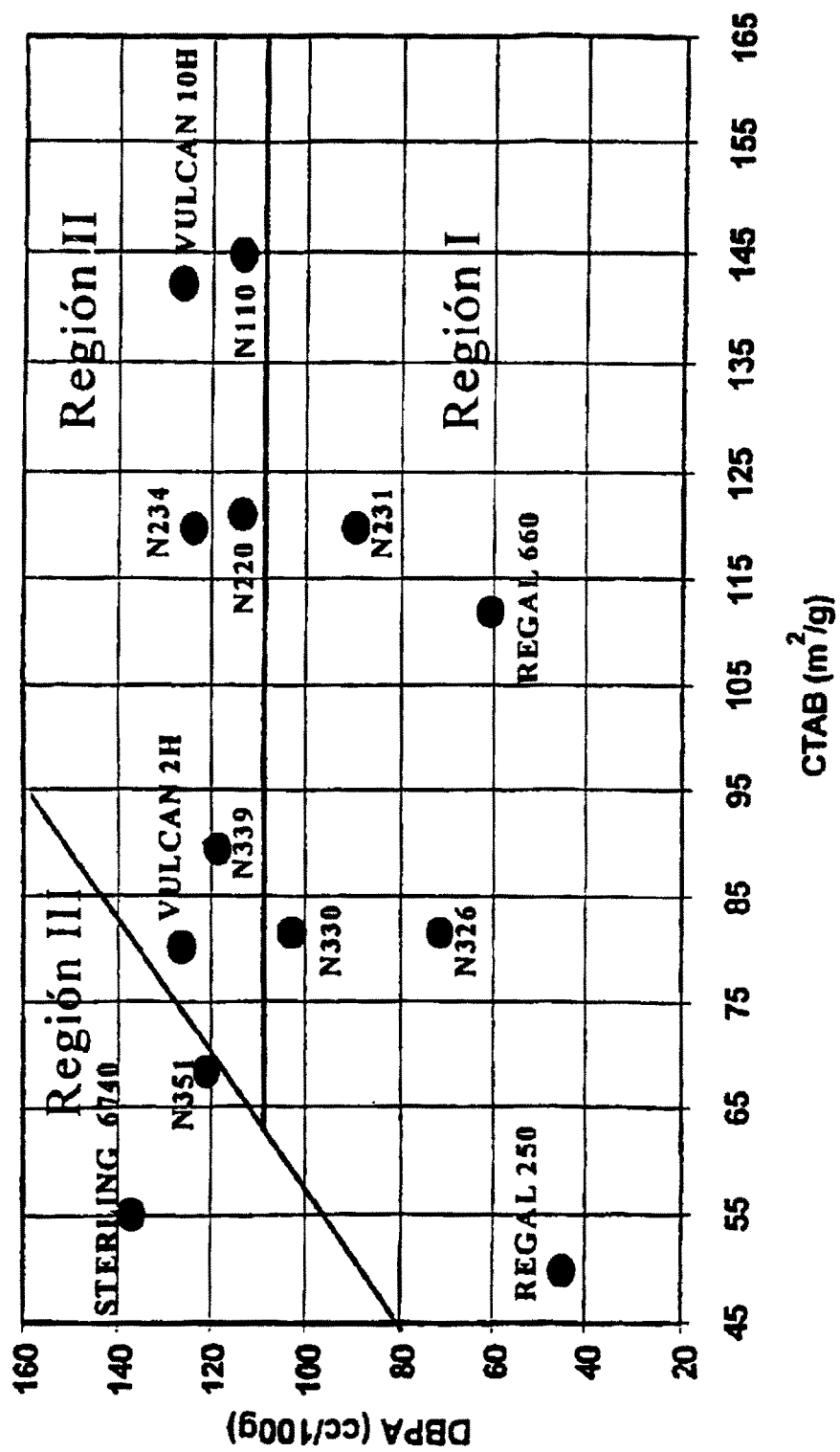


FIG. 9

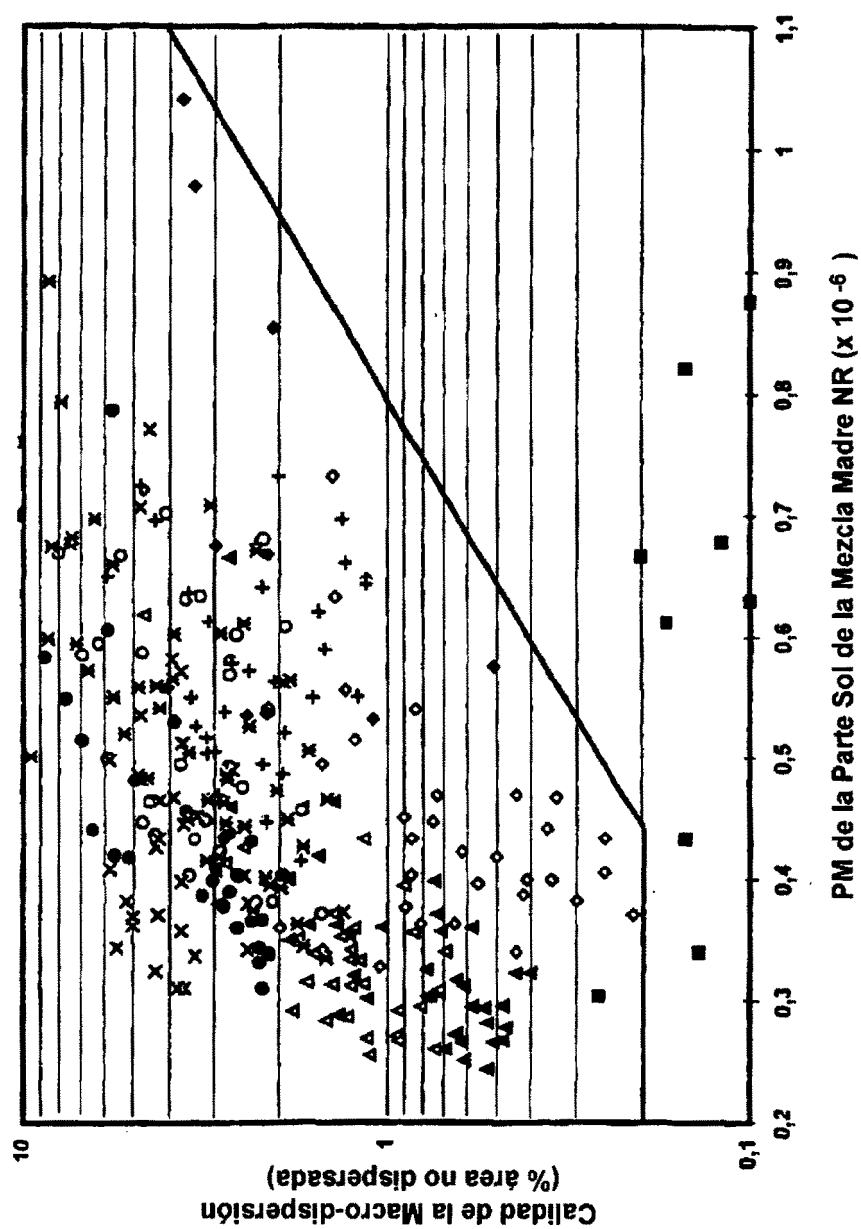


FIG. 10

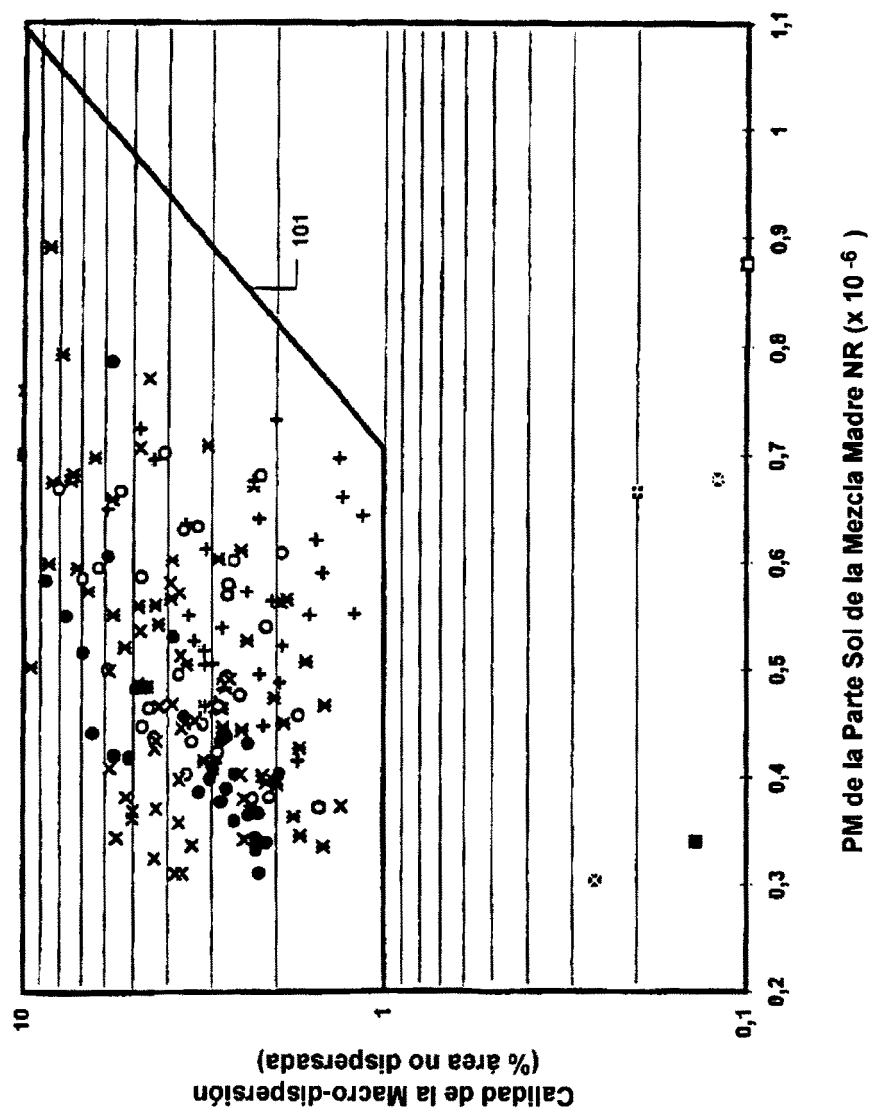


FIG. II

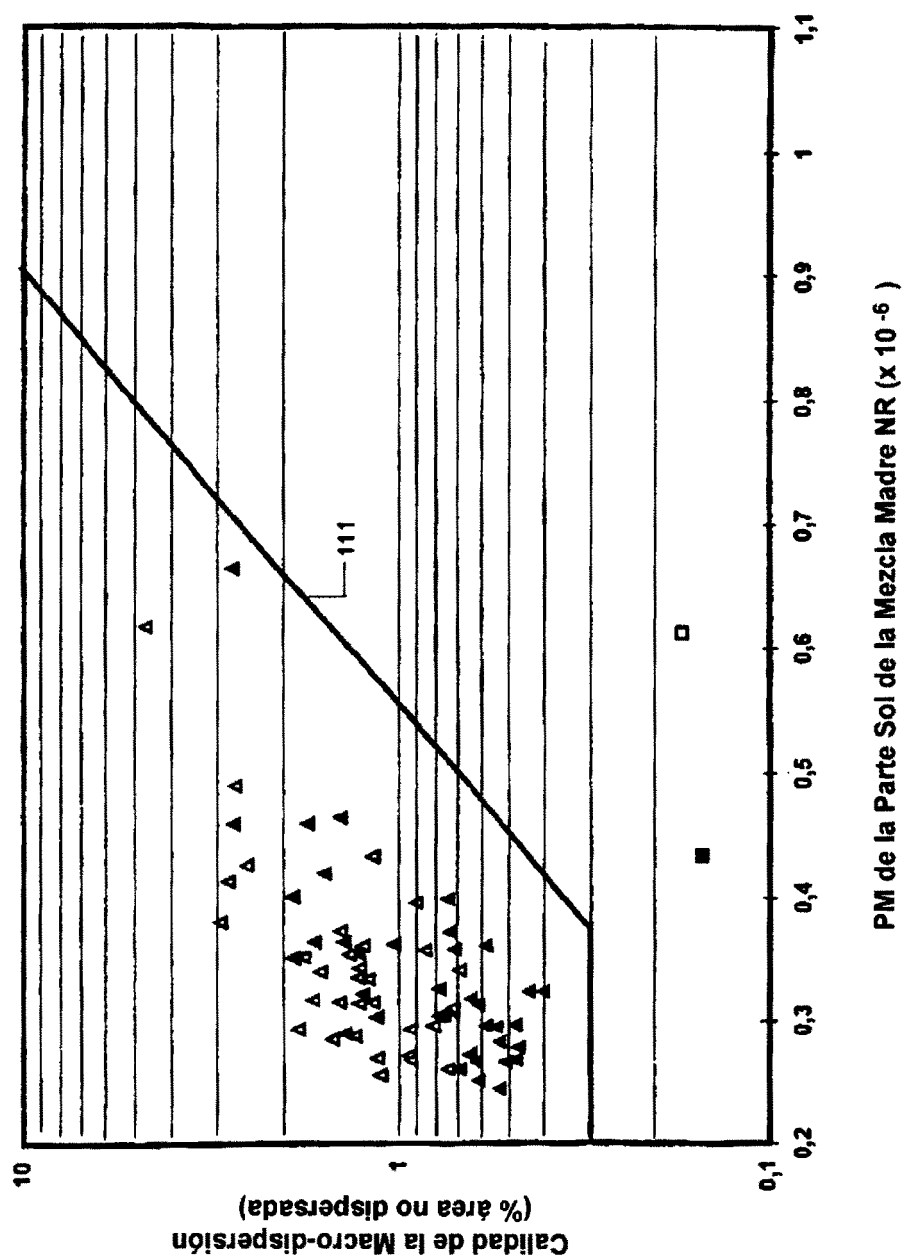


FIG. 12

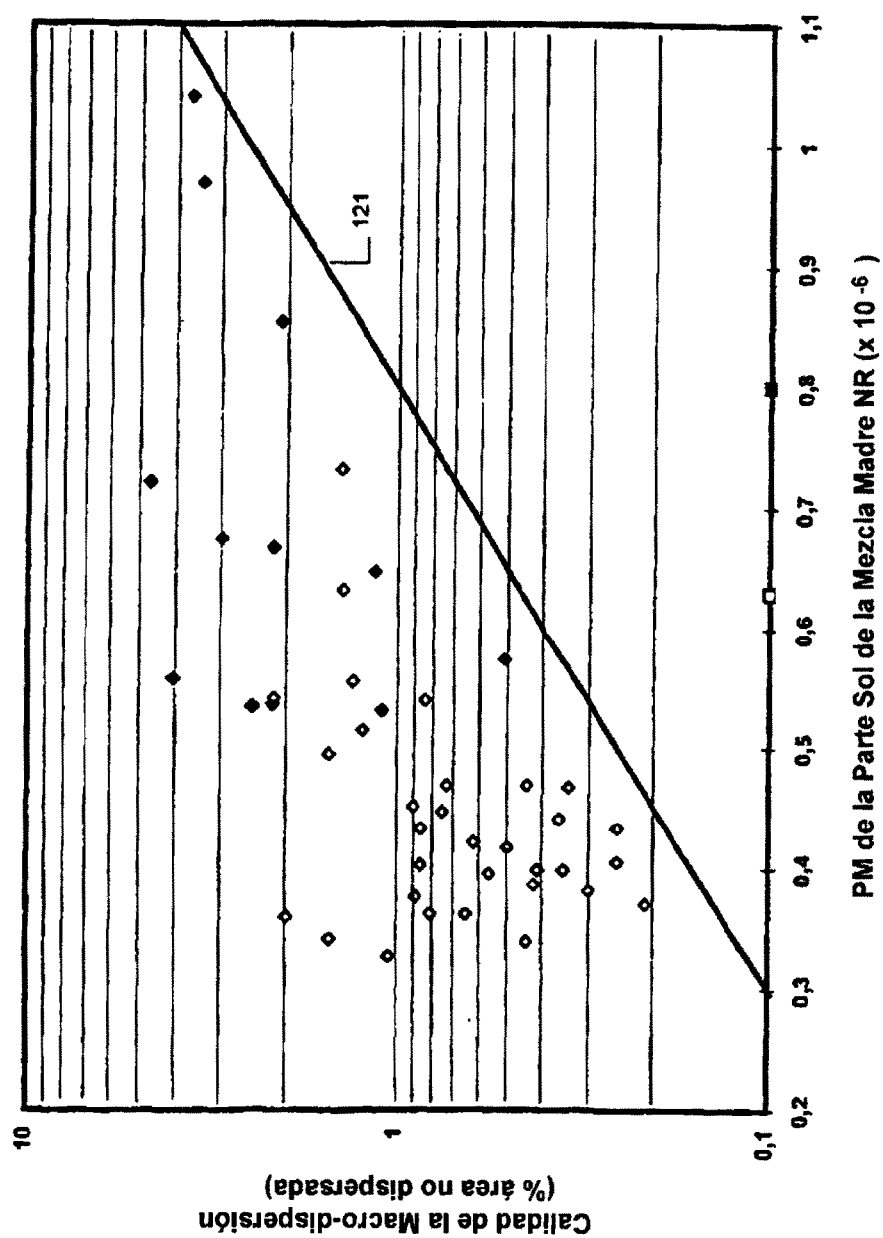


FIG. 13

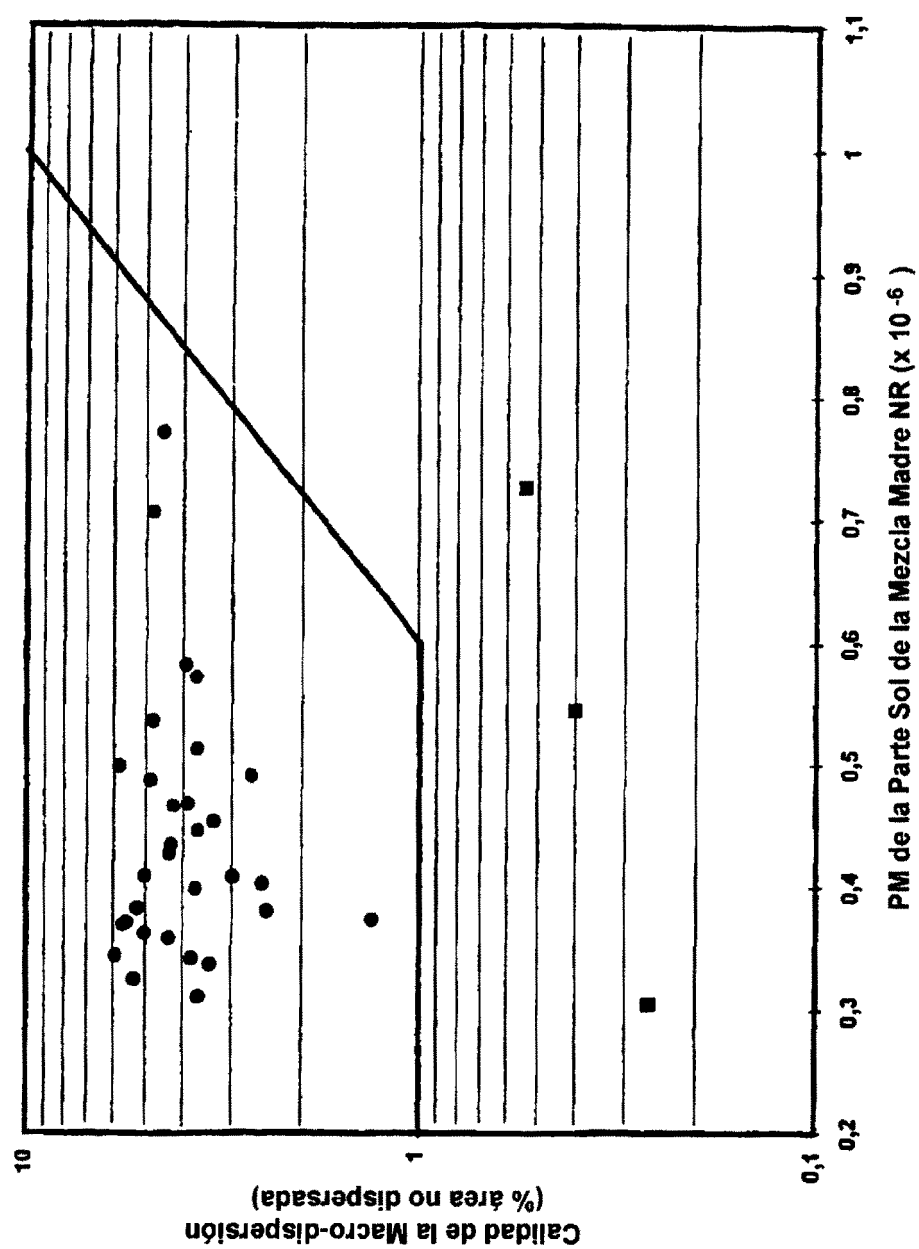


FIG. 14

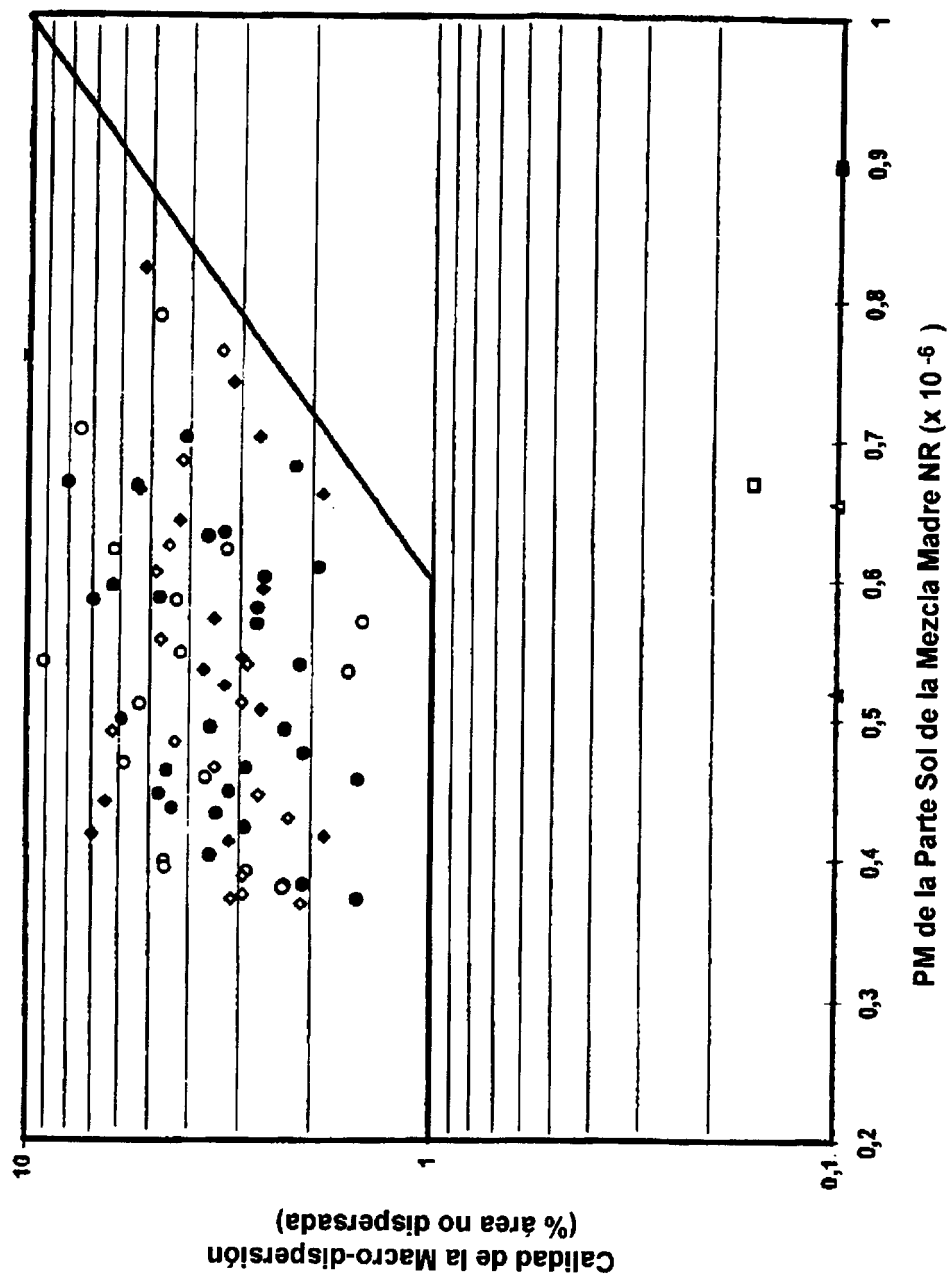


FIG. 15

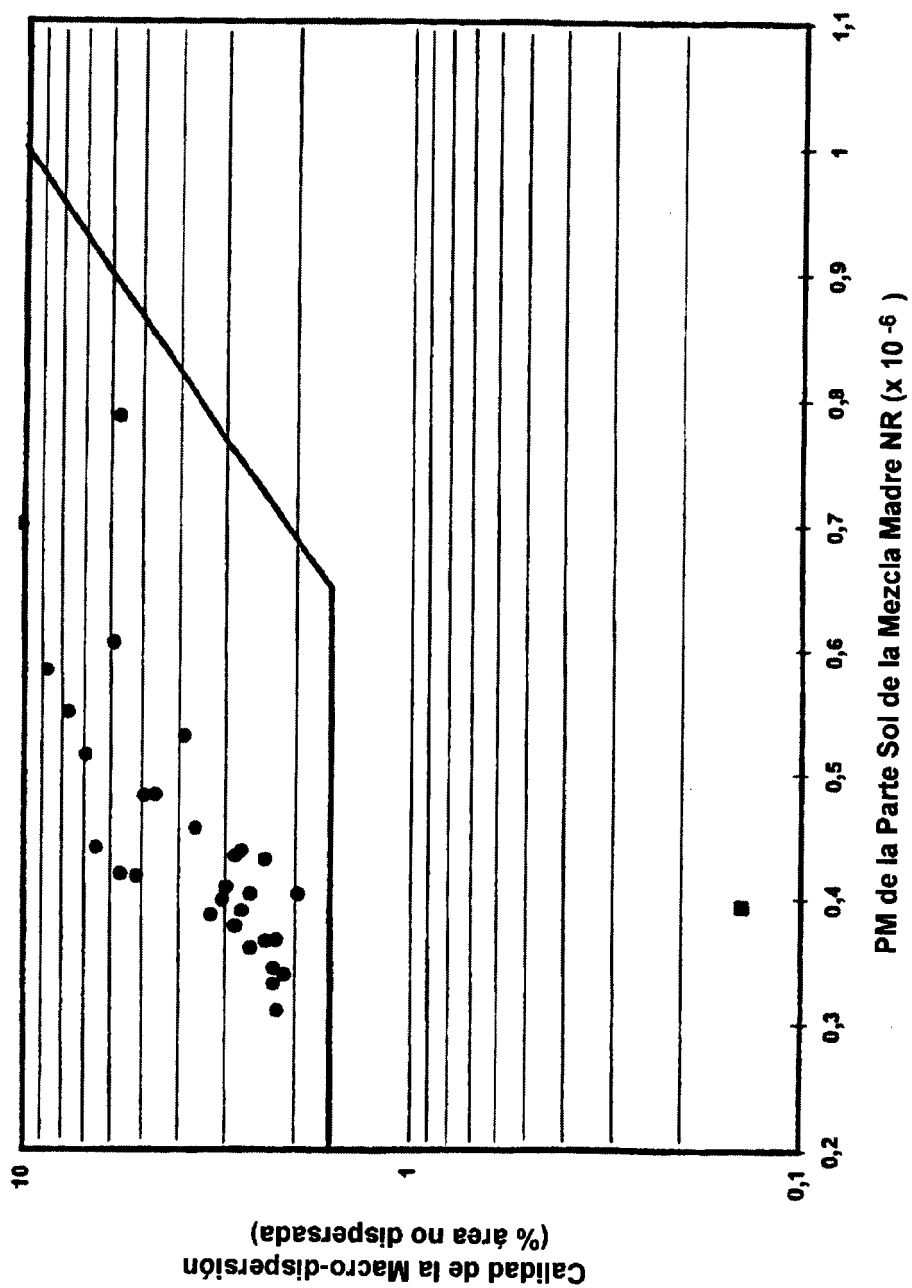


FIG. 16

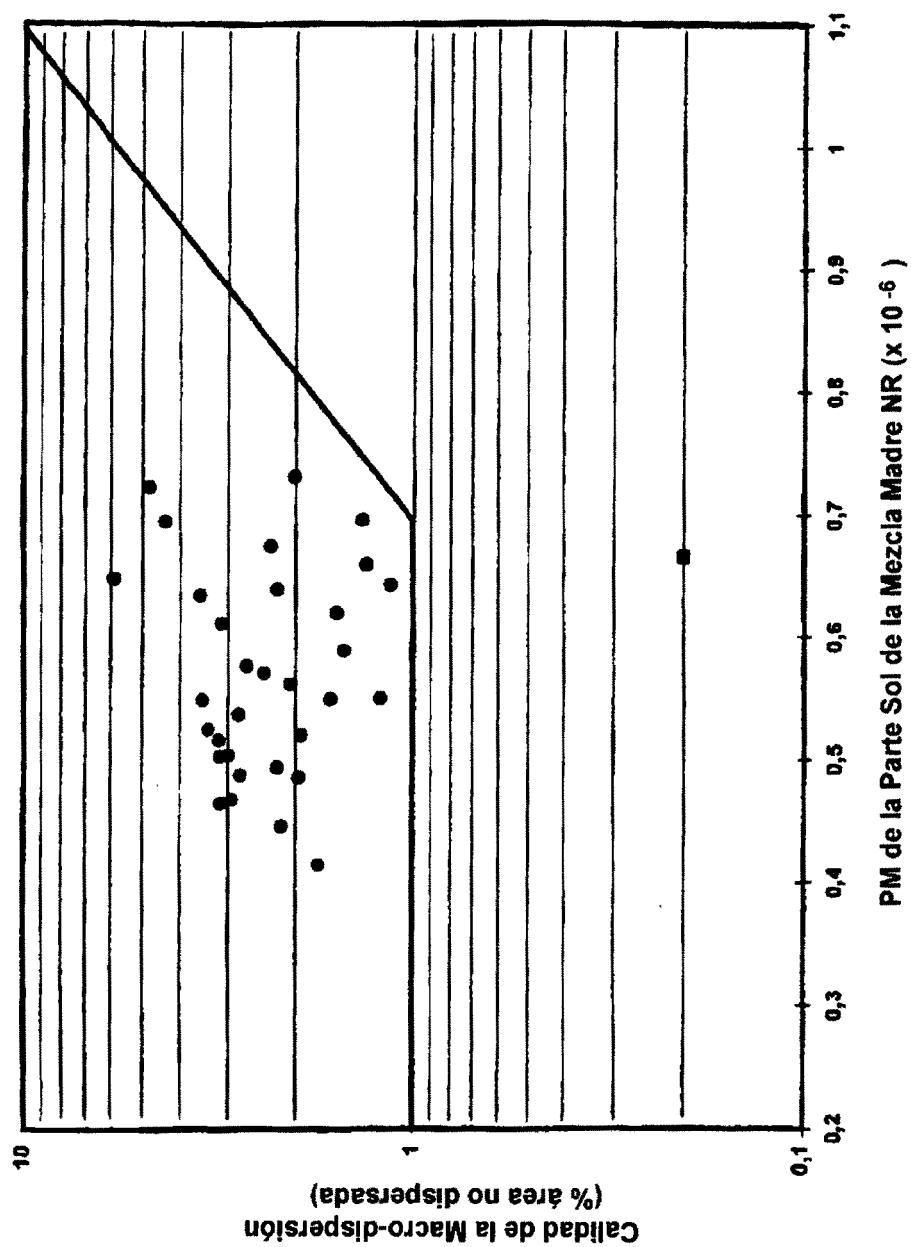


FIG. 17

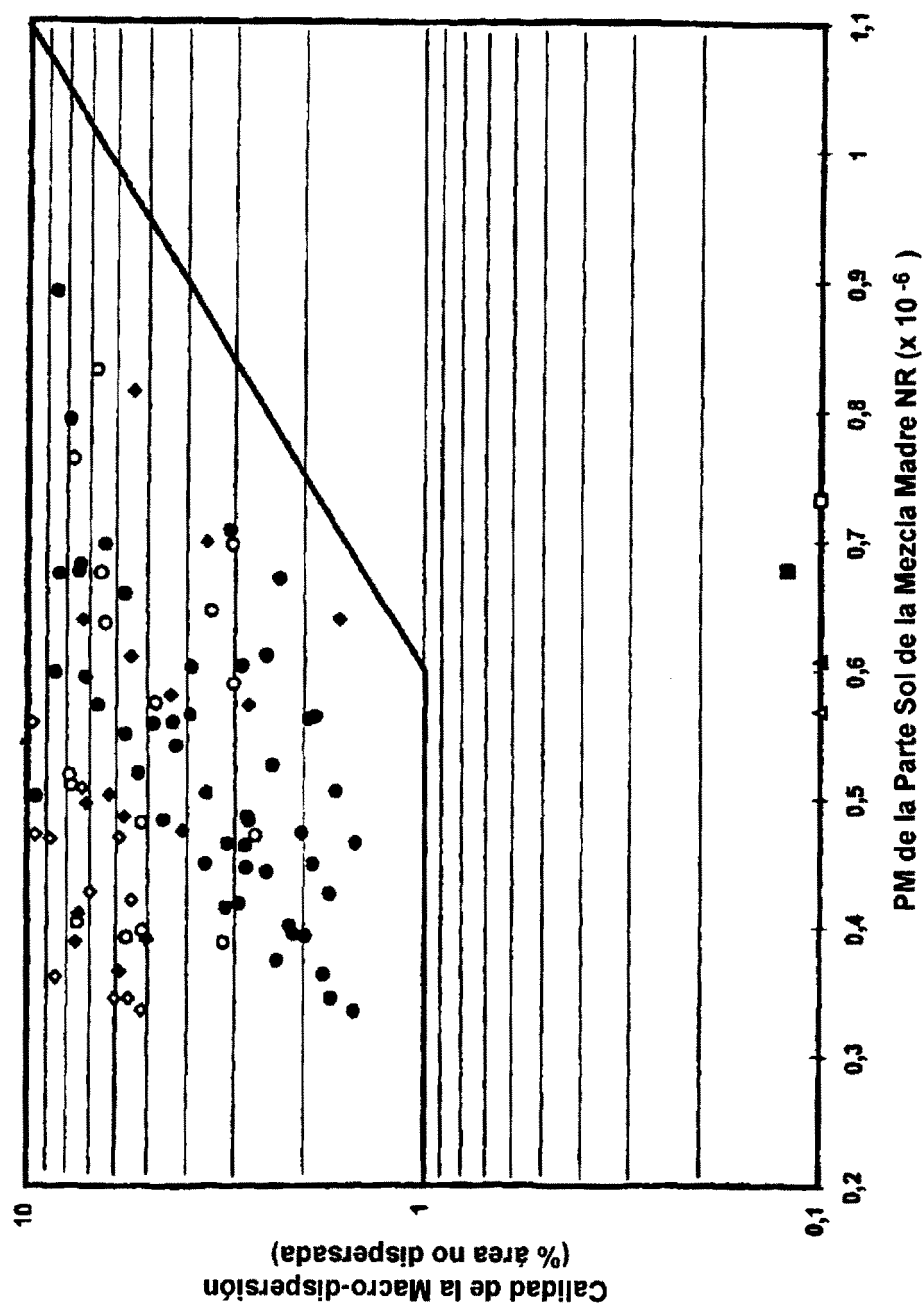


FIG. 18

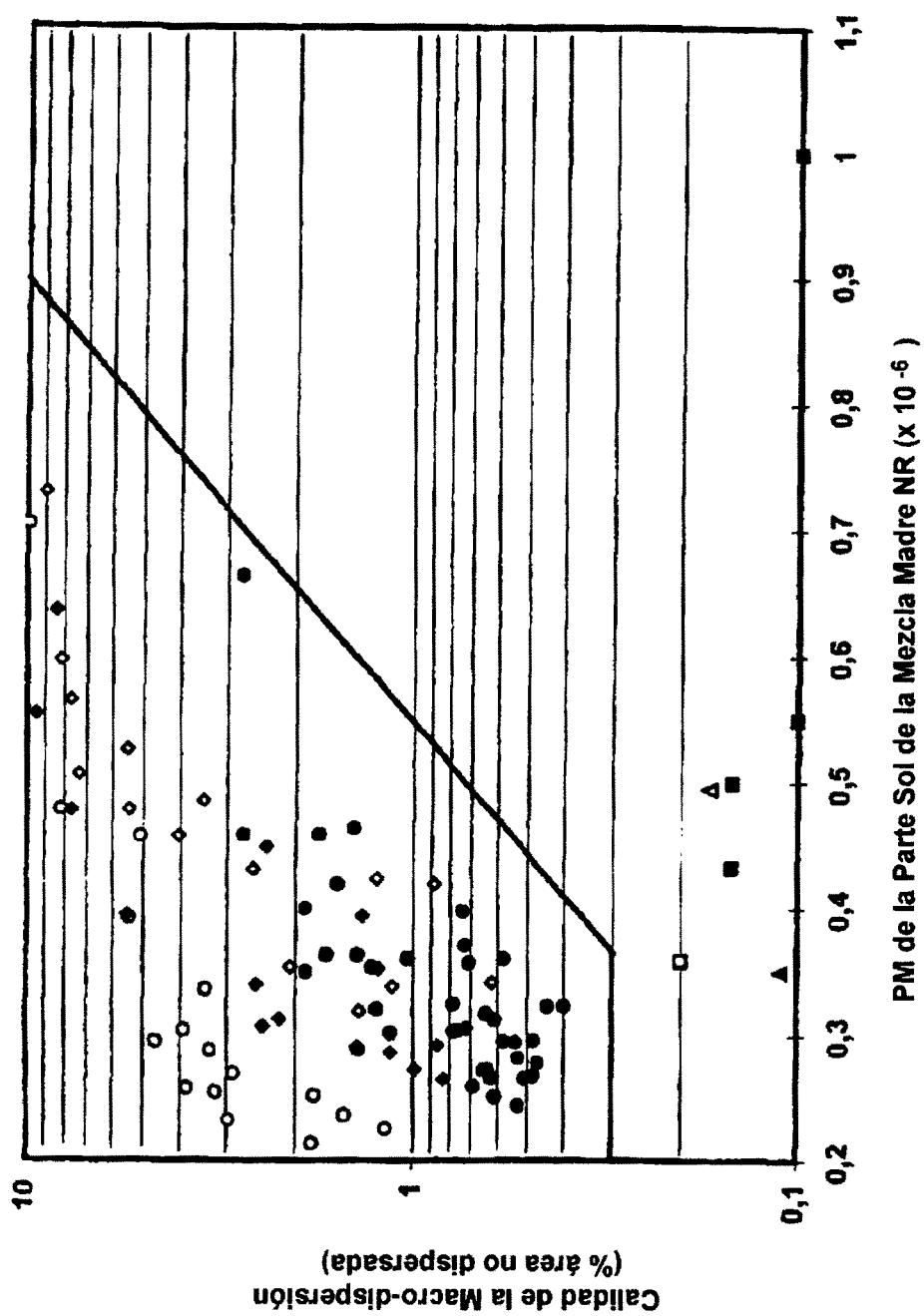


FIG. 19

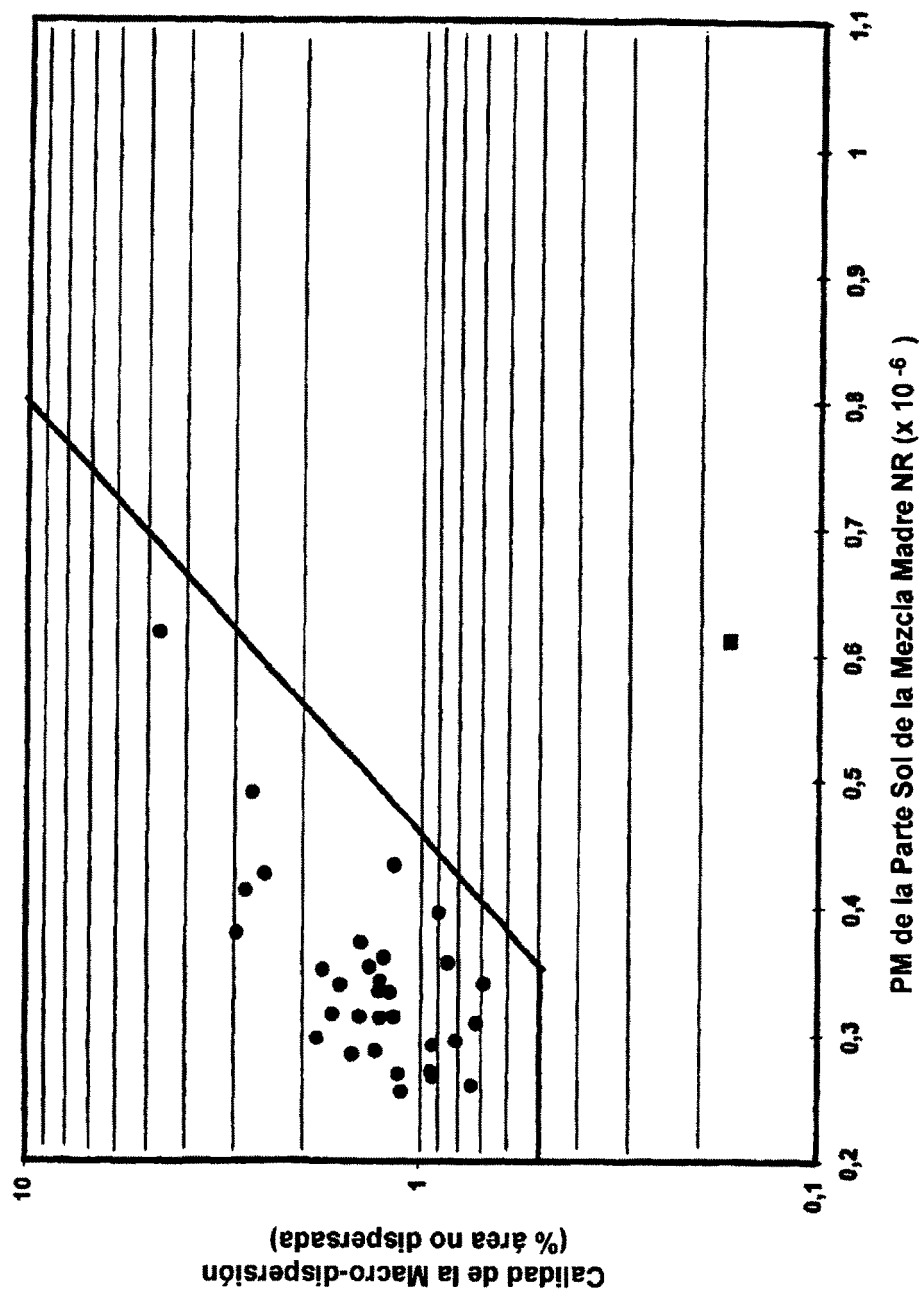


FIG. 20

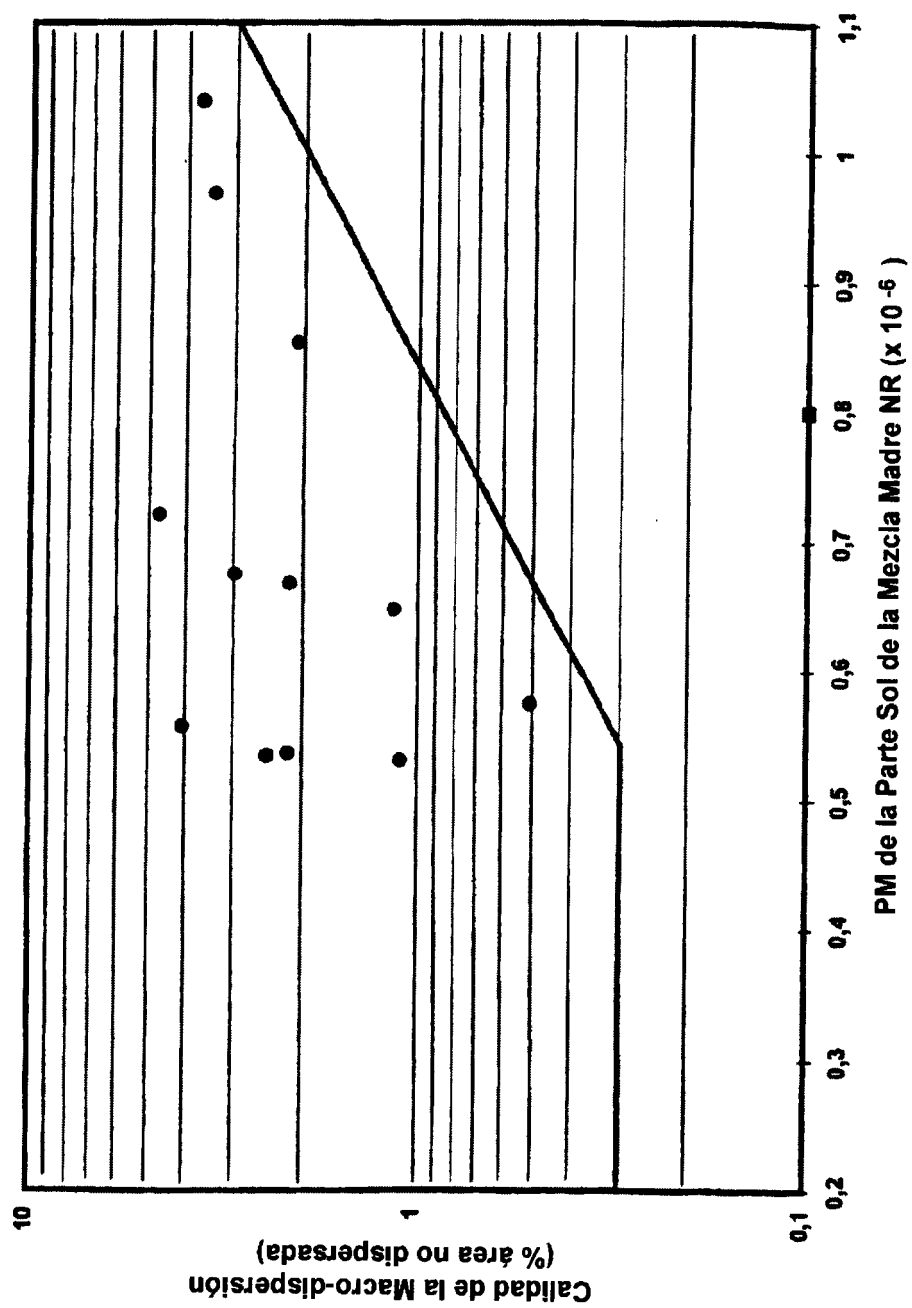


FIG. 21

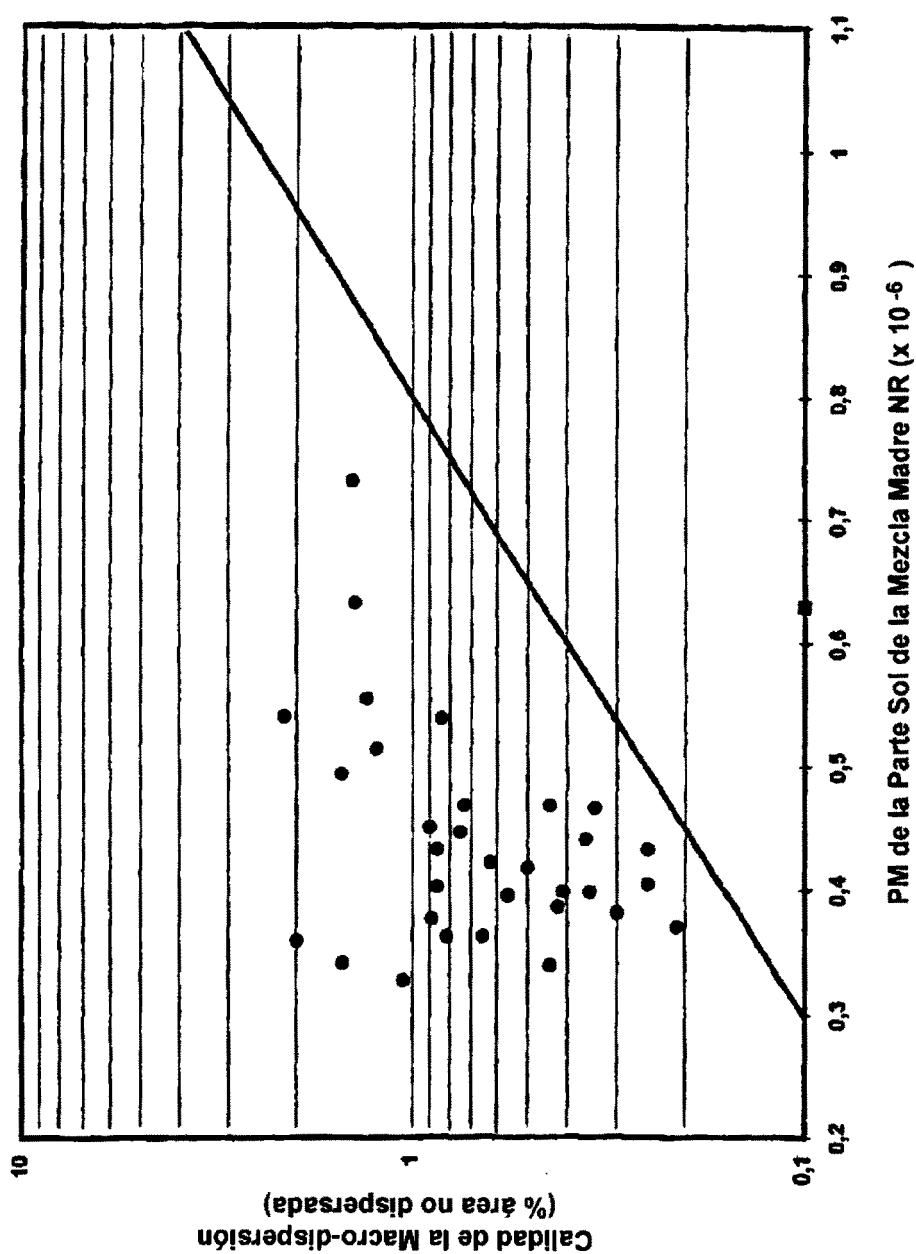


FIG. 22

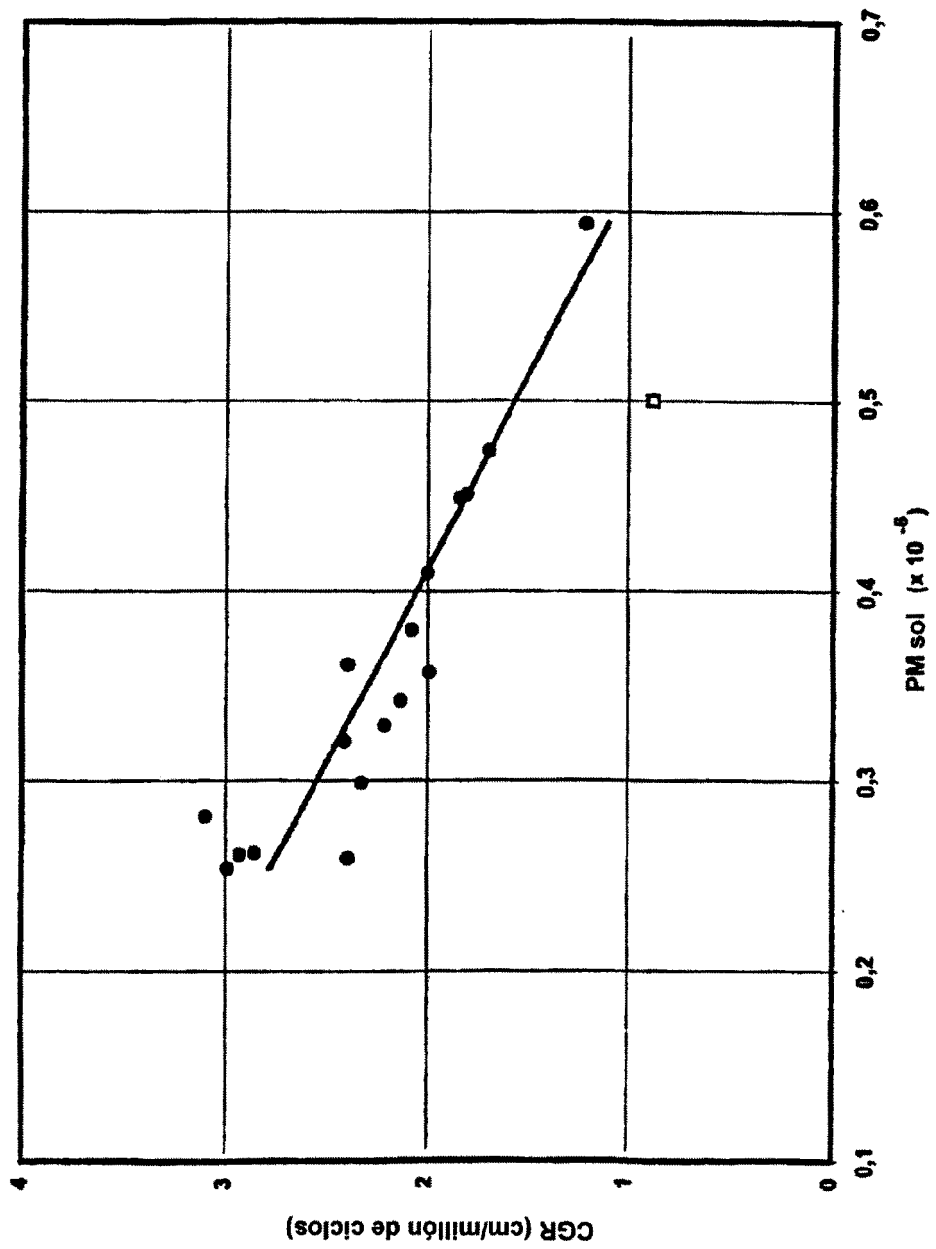


FIG. 23

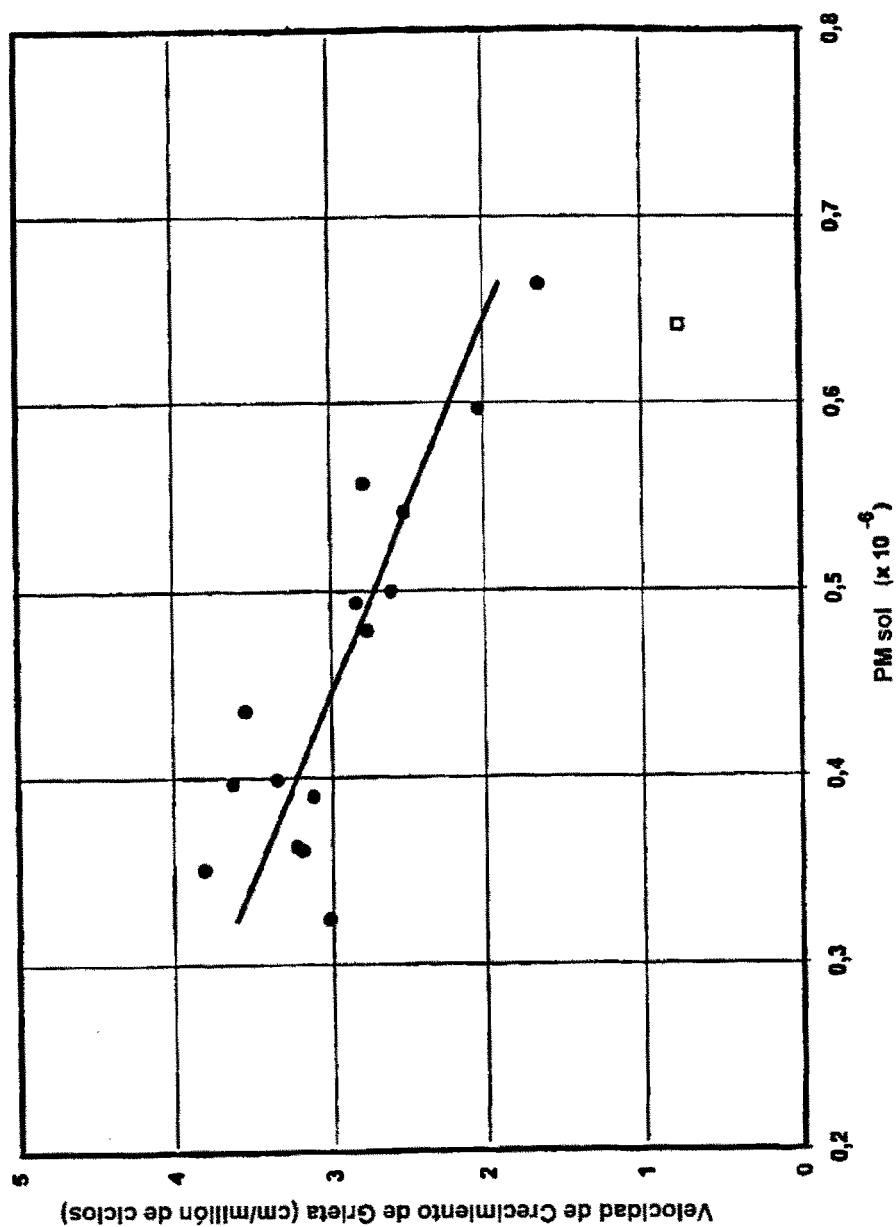


FIG. 25

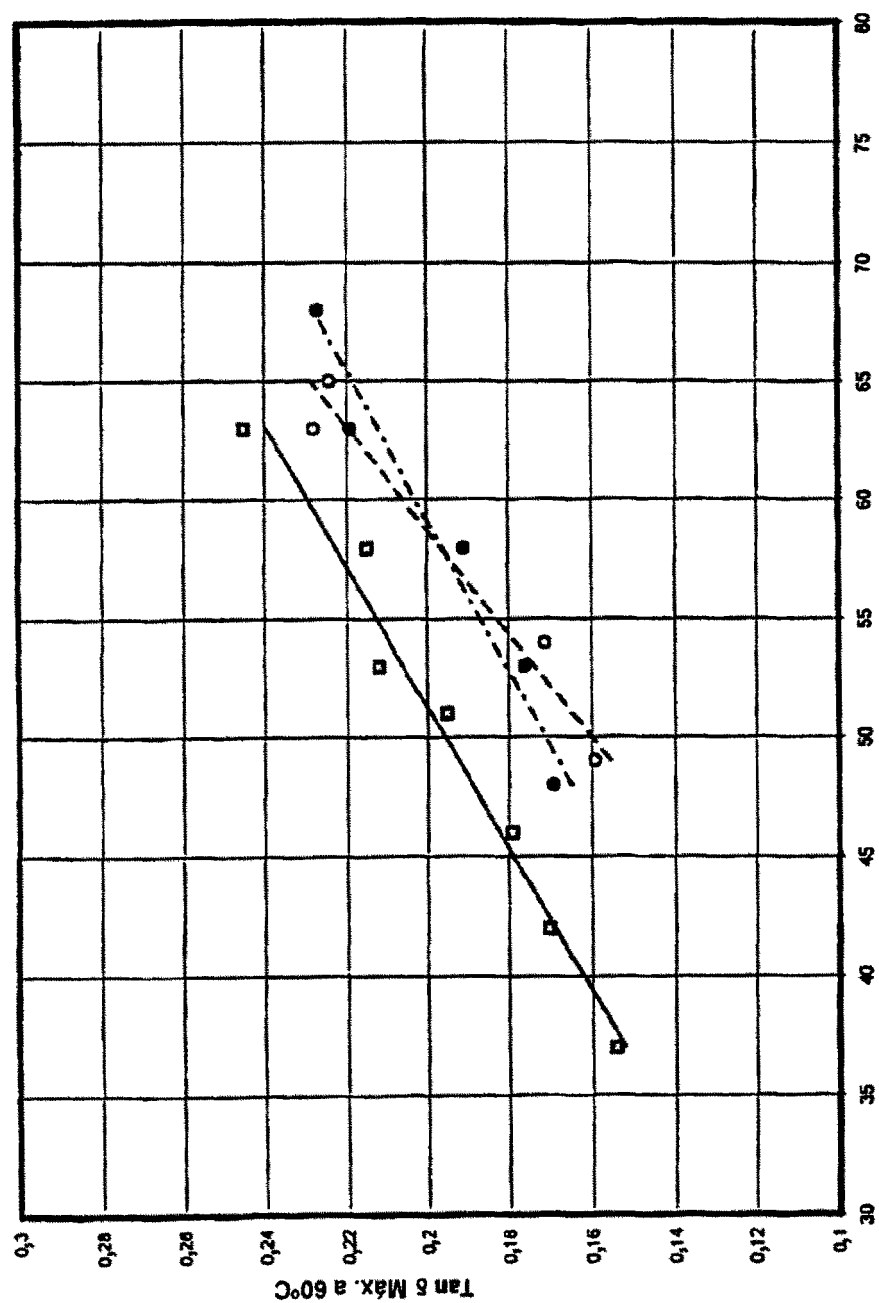


FIG. 26

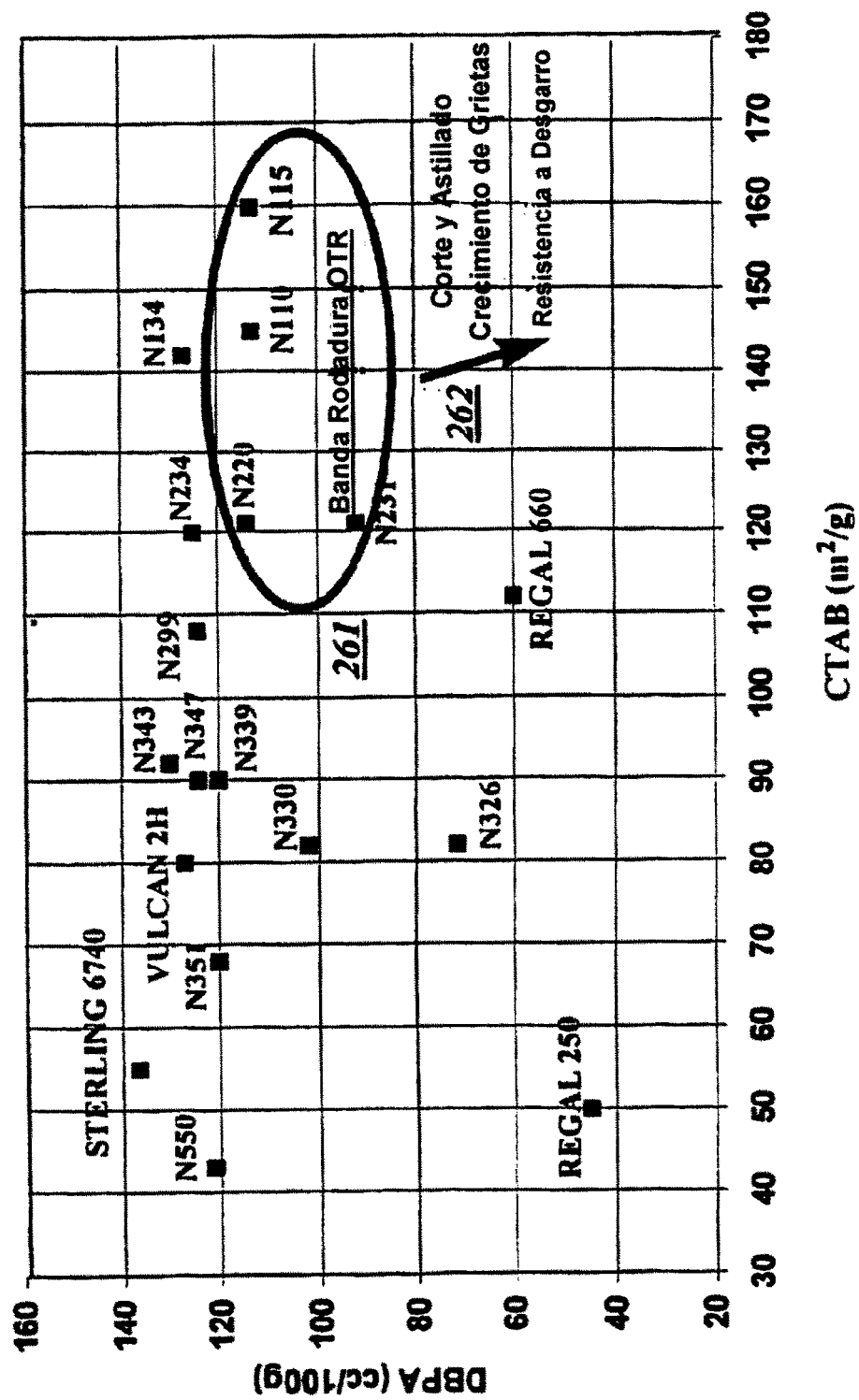


FIG. 27

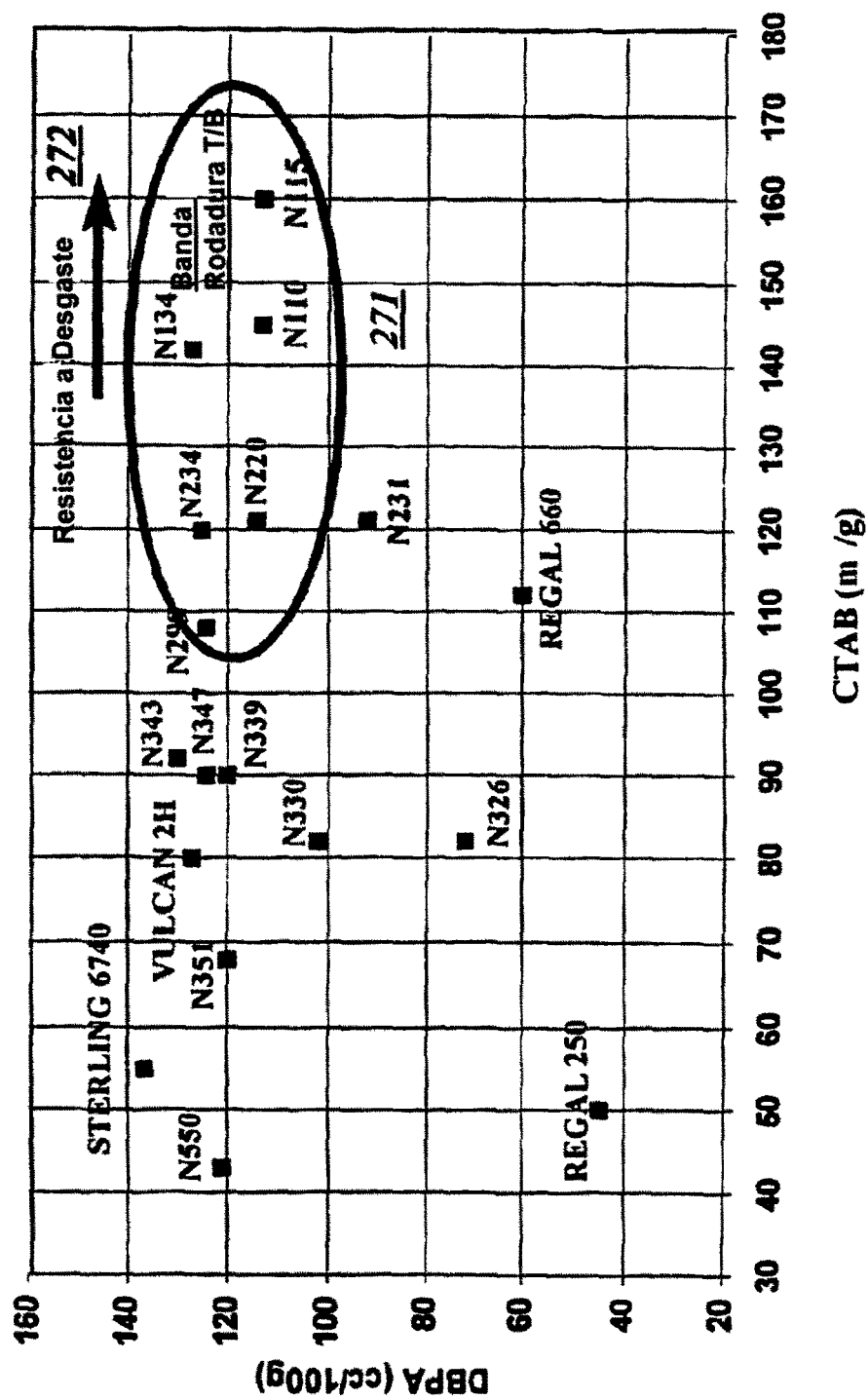


FIG. 28

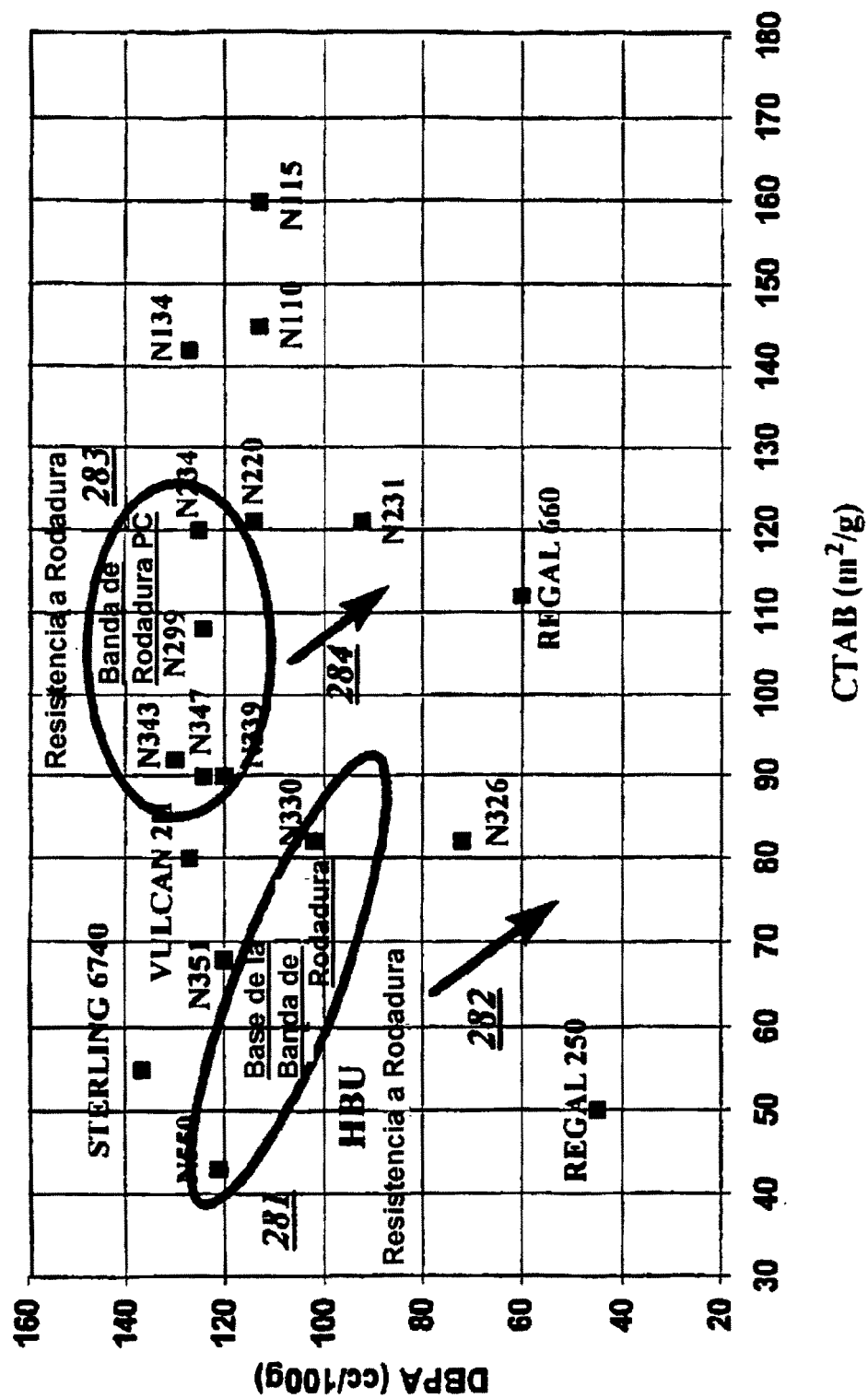


FIG. 29

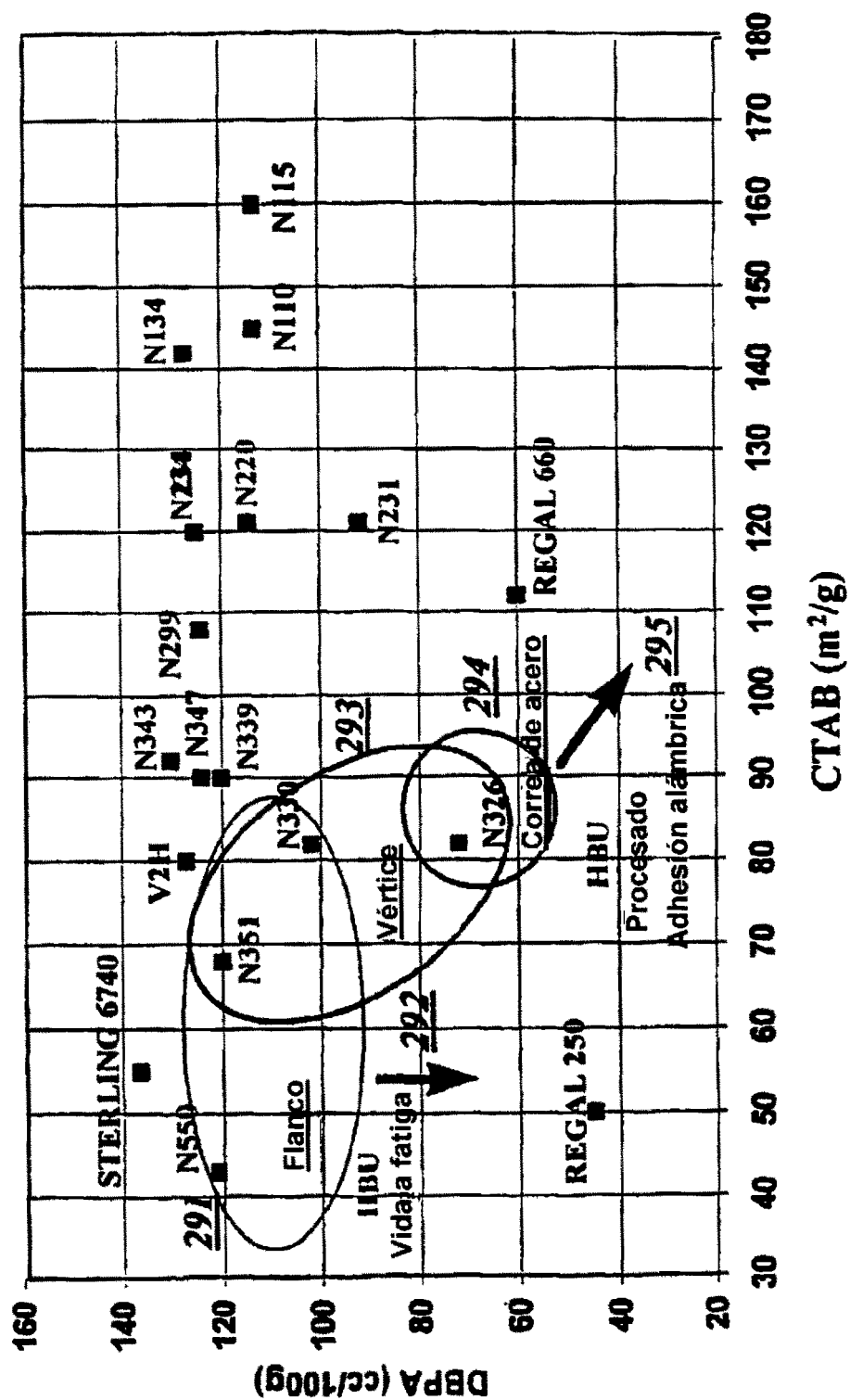


FIG. 30

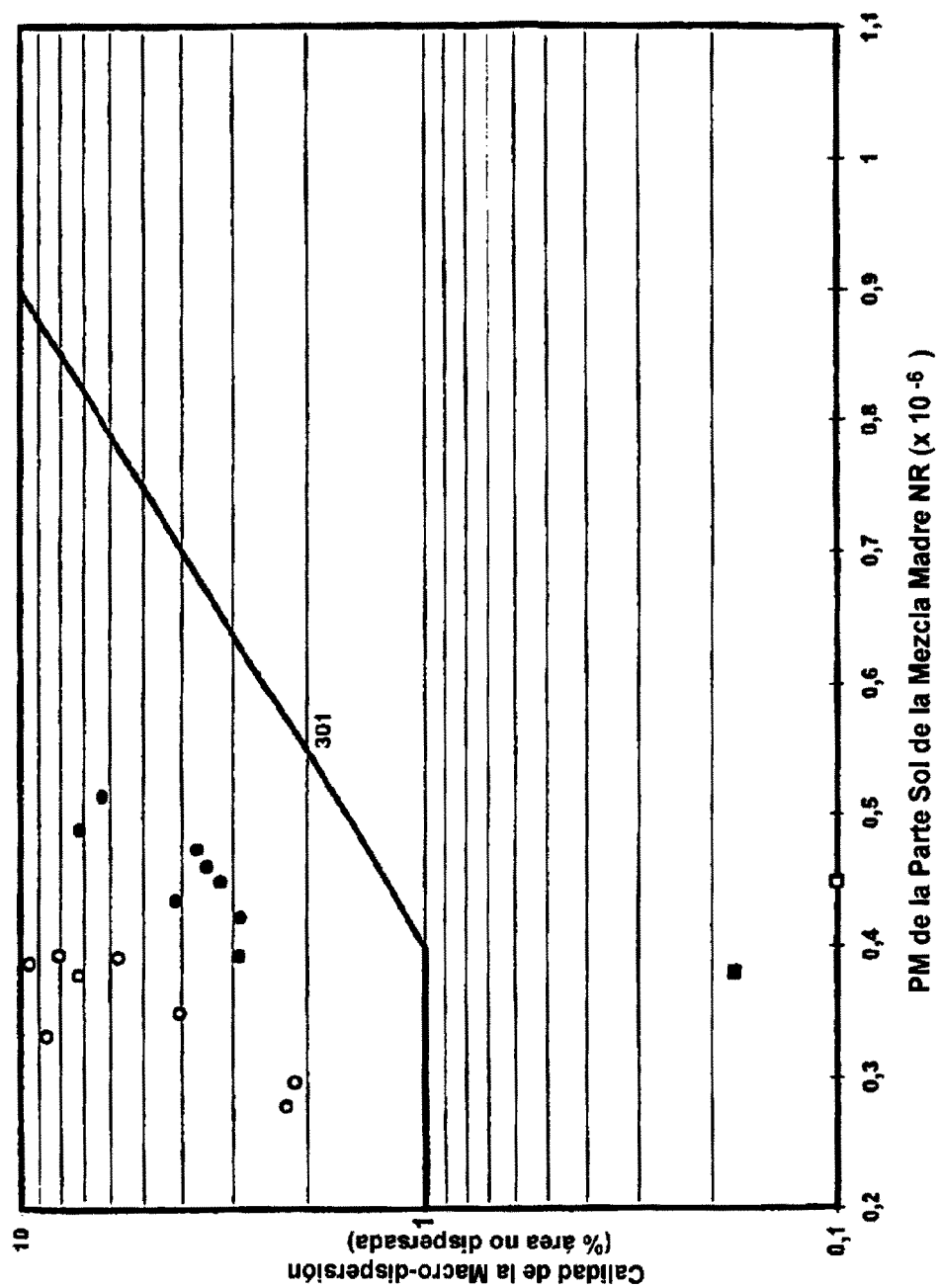


FIG. 31

