



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 280 116**

51 Int. Cl.:
C08J 3/215 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Número de solicitud europea: **99913292 .1**
86 Fecha de presentación : **20.03.1999**
87 Número de publicación de la solicitud: **1084173**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **21.03.2001**

54 Título: **Caucho en forma de polvo, que contiene materiales de carga, procedimiento para su preparación y utilización.**

30 Prioridad: **07.04.1998 DE 198 15 453**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.09.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.09.2007

73 Titular/es: **PKU Pulverkautschuk Union GmbH**
Gebäude 32-Postbereich 13
Paul-Baumann-Strasse 1
45764 Marl, DE

72 Inventor/es: **Görl, Udo;**
Stober, Reinhard;
Lauer, Hartmut y
Ernst, Uwe

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 280 116 T3

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

ES 2 280 116 T3

DESCRIPCIÓN

Caucho en forma de polvo, que contiene materiales de carga, procedimiento para su preparación y utilización.

5 El invento se refiere a cauchos en forma de polvo, que contienen materiales de carga, a un procedimiento para su preparación y a su utilización.

Acerca del objetivo y de la finalidad del empleo de cauchos en polvo, así como acerca de los posibles procedimientos para su preparación, han aparecido un gran número de publicaciones.

10 La explicación del interés en cuanto a disponer de cauchos en forma de polvo se establece imperativamente a partir de la tecnología de elaboración de la industria del caucho vulcanizado. Allí, las mezclas de cauchos se preparan con un alto consumo de tiempo, energía y personal. La razón principal de esto es que la materia prima caucho se presenta en forma de balas.

15 El desmenuzamiento de una bala, la mezcladura íntima con materiales de carga, con plastificantes del tipo de aceites minerales y con agentes coadyuvantes de vulcanización se efectúa en molinos de rodillos o en mezcladores internos en varias etapas de procedimiento. Entre las etapas, la mezcla se almacena por lo general. Detrás de los mezcladores internos y respectivamente de los molinos de rodillos se disponen extrusores - granuladores (en inglés pelletizers) o extrusores - cilindros troqueladores (en inglés roller dies).

A partir de esta muy costosa tecnología de elaboración del caucho solamente se puede llegar a una tecnología de elaboración totalmente nueva.

25 Por lo tanto, desde hace mucho tiempo se discute el empleo de polvos de caucho capaces de corrimiento, puesto que con esto se establece la posibilidad de poder elaborar de una manera sencilla y rápida mezclas de cauchos, tales como polvos de cauchos termoplásticos.

30 A partir del documento de patente alemana DE-PS 2.822.148 se conoce un procedimiento para la preparación de un caucho en forma de polvo, que contiene un material de carga.

35 De acuerdo con este documento de patente, a un látex de un caucho, a una solución de un caucho o a la emulsión acuosa de un caucho se le añade una emulsión acuosa de un material de carga, y se precipita el deseado polvo de caucho. Con el fin de evitar los contenidos de materiales de carga, dependientes de los tamaño de los granos, obtenidos según este procedimiento, se solicitaron unas patentes de variantes que pertenecen al estado de la técnica como documentos DE-PS 37.23.213 y DE-PS 37.23.214.

40 Según el documento DE-PS 37.23.213, en un procedimiento que transcurre en dos etapas, se integra en las partículas de un polvo de caucho primeramente una cantidad $\geq 50\%$ del material de carga. En la segunda etapa, el resto del material de carga se extiende sobre el denominado grano fundamental de caucho.

Esto se puede considerar como una variante del espolvoreo, puesto que no resulta ninguna unión entre el material de carga y el caucho.

45 El documento de patente de los EE.UU. US-A-4.073.755 describe la preparación de cauchos en forma de polvos, que contienen materiales de carga, en una emulsión, siendo ajustado entre 4 y 9 el valor del pH. Tan sólo después de la neutralización, se añade la restante suspensión de negro de carbono.

50 Sin embargo, tal como lo comprueba E. T. Italiaander (Conferencia en el 151º Congreso Técnico de la División de Cauchos de la ACS, Anaheim, California, 6 - 9 de Mayo de 1997 (GAK 6/1997 (50) 456-464) sin embargo, aparte del gran futuro que se predijo en el informe de Delphi (informe de Delphi "Künftige Herstellverfahren in der Gummiindustrie" [Procedimientos futuros de preparación en la industria del caucho vulcanizado] Rubber Journal, volumen 154, nº 11, 20-34 (1972)) para un caucho en forma de polvo y granulado, y de los numerosos intentos que se emprendieron por famosos fabricantes de polímeros desde la mitad de los años setenta hasta los primeros años ochenta para la preparación de tandas patrón (en inglés masterbatches) de NBR, SBR y de negro de carbono, y de NR granulado, la forma de suministro clásica de los polímeros ha seguido siendo la de las balas de caucho.

60 Una desventaja de los procedimientos conocidos se encuentra, por un lado, en el hecho de que para el ajuste del diámetro de tamaño de granos de las partículas de materiales de carga, de 10 μm , que se considera como necesario para la calidad del producto final, es necesario un proceso de molienda.

65 Éste, sin embargo, no solamente condiciona un alto consumo de energía, sino que causa también un deterioro de la estructura del material de carga, que junto a la superficie activa constituye una importante magnitud característica para la actividad en la aplicación a un caucho vulcanizado.

Por otro lado, la manipulabilidad de los productos de acuerdo con el estado de la técnica se resiente por el hecho de que las partículas se pegan unas con otras durante el almacenamiento.

ES 2 280 116 T3

Por lo tanto, es misión del invento poner a disposición un caucho en forma de polvo, que contenga un material de carga, el cual sea fácilmente manipulable, al igual que un procedimiento para su preparación.

5 Es objeto del invento un caucho en forma de polvo (polvo de caucho) con una cierta proporción de un material de carga, unido firmemente con la matriz de caucho mediante el procedimiento de precipitación. No es posible una confusión con partículas de caucho cubiertas sólo superficialmente (por fuerzas adhesivas) (epígrafe: espolvoreo, precipitación por encima).

10 Los polvos conformes al invento presentan un espectro más estrecho, y desplazado hacia menores tamaños de partículas, como se desprende del estado de la técnica (Kutschuk + Gummi + Kunststoffe [Caucho + Goma + Materiales sintéticos] 7, 28 (1975) 397-402). Esta circunstancia facilita la elaboración de los polvos. A causa del procedimiento de preparación no se encuentra tampoco ninguna proporción del material de carga dependiente del tamaño de granos en las partículas individuales. Los cauchos en forma de polvos contienen de 20 a 250 phr, en particular de 50 a 100 phr del material de carga (phr, del inglés parts per hundred parts of rubber partes por cien partes de caucho).

15 Como tipos de cauchos se han manifestado como apropiadas las siguientes especies, individualmente o en mezclas entre ellas:

20 Caucho natural, SBR en emulsión con una proporción de estireno de 10 a 50%, caucho de butilo y acrilonitrilo, cauchos de butilo, terpolímeros de etileno, propileno (EPM) y de dienos no conjugados (EPDM), cauchos de butadieno, SBR, preparados de acuerdo con el procedimiento de polimerización en solución, con unos contenidos de estireno de 10 a 25%, así como con unos contenidos de componentes 1,2-vinílicos de 20 a 55%, y cauchos de isopreno, en particular un 3,4-poliisopreno.

25 Junto a los mencionados cauchos entran en cuestión los siguientes elastómeros, individualmente o en mezcla:

cauchos carboxílicos, cauchos epoxídicos, trans-polipentenameros, cauchos butílicos halogenados, cauchos a base de 2-cloro-butadieno, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, epiclorhidrinas, eventualmente también caucho natural modificado químicamente, tal como p.ej. tipos epoxidados.

30 Como materiales de carga hay que mencionar los negros de carbono y materiales de carga blancos de naturaleza sintética conocidos a partir de la elaboración de los cauchos, tales como p.ej. ácidos silíceos precipitados o materiales de carga naturales, tales como p.ej. greda silícea, arcillas (en inglés clays), etc.

35 Son especialmente apropiados los negros de carbono, tal como se emplean generalmente en la elaboración de los cauchos.

40 A ellos pertenecen los negros de carbono de horno, los negros de carbono de gas y de llama con un índice de adsorción de yodo de 5 a 1.000 m²/g, un índice de CTAB de 15 a 600 m²/g, una adsorción de DBP (ftalato de dibutilo) de 30 a 400 ml/100 g y un índice de DBP 24 M4 de 50 a 370 ml/100 g, en una cantidad de 5 a 250 partes, en particular de 20 a 150 partes, por 100 partes de caucho, en particular de 40 a 100 partes.

Son apropiados asimismo los ácidos silíceos precipitados que se conocen a partir del sector de los cauchos.

45 Éstos poseen en general una superficie - N₂ (por adsorción de N₂), determinada según el conocido método de BET, de 35 a 700 m²/g, una superficie según CTAB de 30 a 500 m²/g y un índice de DBP de 150 a 400 ml/g.

50 El producto conforme al invento contiene estos ácidos silíceos en una cantidad de 5 a 250 partes, en particular de 20 a 100 partes, referida a 100 partes de un caucho.

Si se trata de materiales de carga naturales de color blanco, tales como arcillas (clays) o gredas silíceas con una superficie - N₂ de 2 a 35 m²/g, éstos se emplean en una cantidad de 5 a 350 partes, referida a 100 partes de un caucho.

55 Son apropiados también polvos de caucho con un cierto contenido de materiales de carga, que contienen ácidos silíceos y negro de carbono en forma de mezcla. La cantidad total del material de carga se eleva en este caso a entre 20 y 250 partes de material de carga por 100 partes de caucho.

60 Los polvos de caucho conformes al invento, junto a los materiales de carga ya mencionados, contienen eventualmente conocidos agentes de coadyuvantes de elaboración o de vulcanización tales como óxido de zinc, estearato de zinc, ácido esteárico, polialcoholes, poliaminas, plastificantes, agentes protectores contra el envejecimiento contra el calor, la luz o el oxígeno y el ozono, resinas reforzadoras, agentes ignífugantes tales como p.ej. Al(OH)₃ y Mg(OH)₂, pigmentos, diferentes productos químicos para la reticulación y eventualmente azufre, en las concentraciones que son usuales en la tecnología de los cauchos vulcanizados.

65 Los polvos de cauchos conformes al invento se diferencian inequívocamente en su perfil con respecto de los productos conocidos en el estado de la técnica.

ES 2 280 116 T3

Mientras que éstos tienen en el caso ideal una distribución homogénea del material de carga en la masa de caucho, o respectivamente a la inversa, y tienen una envoltura a base de partículas de un material de carga, conforme al invento se encuentra una distribución homogénea del material de carga y de la porción de caucho en el interior de los productos en forma de polvo y en la zona de borde vinculada con éste.

5

Dependiendo del grado de relleno (o de carga) de las partículas, en la superficie están fijadas conjuntamente partículas de materiales de carga, de manera tal que no se efectúa un pegamiento de las partículas, ni siquiera bajo presión, cuando p.ej. varios sacos están colocados unos sobre otros.

10 Esta "inertización" de la superficie no ha de confundirse con el conocido espolvoreo de polvos pegajosos con materiales de carga. Estos materiales de carga, que se adhieren sólo superficialmente, son desprendidos con rapidez al realizarse una sollicitación mecánica, p.ej. en instalaciones de transporte o al ensilar.

15 El pegamiento y la conglomeración de los polvos en forma de partículas finas, que hay que impedir, aparecen entonces a pesar del espolvoreo.

20 Como diferencia con respecto de las partículas pegajosas, cubiertas superficialmente con materiales de carga como agentes coadyuvantes de fluidez, que se conocen de acuerdo con el estado de la técnica, conforme al invento se trata de una incorporación de partículas de un material de carga en la superficie durante el proceso de precipitación para la producción del caucho en forma de polvo. Dependiendo del grado de relleno con uno o varios de los materiales de carga arriba mencionados, se ajusta la distribución conveniente entre el interior de las partículas y una zona exterior vinculada con éste.

25 En el caso de un producto con un alto grado de relleno (≥ 80 partes de un material de carga por cien partes de caucho) en la zona exterior de los granos solamente están incorporadas de 1 a 10 partes de esta cantidad del material de carga.

30 Sin embargo, si el caucho en forma de polvo contiene en total $<$ de 80 partes de material de carga por cien partes de caucho, de 10 a 20 partes de éstas están fijadas en la zona exterior de los granos (zona de borde), es decir que no solamente se adhieren mediante las fuerzas de adhesión menos eficaces.

Entre estas proporciones fluctúan en general las distribuciones del material de carga en el interior de las partículas y en la denominada zona de borda.

35 Cuanto más alto es el contenido total del material de carga, tanto menos debe de reprimirse la pegajosidad del polvo mediante una concentración elevada del material de carga en la zona de borde.

40 Es objeto del invento también un procedimiento para la preparación de cauchos en forma de polvos, finamente divididos y que contienen materiales de carga (polvos de cauchos) mediante precipitación a partir de mezclas acuosas, que contienen un material de carga en forma de suspensiones, sales solubles en agua de un metal de los grupos IIa, IIb, IIIa, y VIII del sistema periódico de los elementos, y un látex de caucho o emulsiones acuosas de una solución de caucho, mediante adición de un ácido, cuyo procedimiento está caracterizado porque se mezcla $\geq 50\%$ en peso del material de carga finamente dividido con 0,1 a 6,5 partes en peso por 100 partes en peso de un caucho, de las mencionadas sales solubles en agua y de un látex de caucho o de una emulsión acuosa de una solución de caucho, se disminuye el valor del pH de la mezcla a un valor situado en el intervalo de 5,5 a 4,5 (como primera etapa), se añade la porción restante del material de carga finamente dividido en forma de una suspensión, y se disminuye el valor del pH a aproximadamente 3,2 (como segunda etapa), de manera tal que el caucho que se encuentra en la mezcla es precipitado totalmente en común con el material de carga.

50 La duración del proceso de precipitación, que es dependiente del valor del pH y del contenido de material de carga, y la extensión de este proceso, se pueden comprobar de una manera sencilla dentro de una serie de mediciones.

55 En el caso de un caucho en polvo con un alto grado de relleno (≥ 80 partes de material de carga phr) se emplearán en general de 1 a 10 partes de esta cantidad como porción restante en la segunda etapa al realizar la precipitación del caucho en polvo.

60 Si el caucho en polvo contiene menos de 80 partes de material de carga phr, p.ej. solamente en total 50 partes phr, antes de la terminación del proceso de precipitación, se introducen todavía en la mezcla de ≥ 10 a 20 partes de esta cantidad en forma de una suspensión.

De esta manera, los materiales de carga son fijados en la zona exterior de los granos (zona de borde) del polvo de caucho.

65 Estas porciones del material de carga no están de esta manera extendidas externamente sobre las partículas individuales de caucho (véase el documento DE-PS 37.23213) sino que están integradas en la superficie de caucho.

Esta distribución de los materiales de carga, y el modo de la fijación de estos materiales de carga en la masa de caucho, dan lugar a la alta capacidad para fluir de los polvos conformes al invento e impiden el pegamiento durante el

ES 2 280 116 T3

almacenamiento de los polvos, sin que se pierdan estas propiedades mediante cargas mecánicas al transportar, ensilar, etc.

5 Como materiales de carga se emplean los negros de carbono antes mencionados en una forma finamente dividida (esponjosa, en inglés fluffy), que en general tienen un diámetro medio de tamaños de granos de 1 a 9 μm , de manera preferida de 1 a 8 μm , antes de que ellos sean suspendidos.

10 Esto facilita el dispersamiento, de manera tal que sin un alto consumo de energía se llega a suspensiones acuosas con unas partículas de materiales de carga que tienen un diámetro medio de partículas manifiestamente menor que 10 μm .

Un ácido silícico precipitado se puede emplear ventajosamente en forma de una torta de filtro lavada exenta de sales.

15 Como sales metálicas entran en cuestión las que proceden de elementos de los grupos IIa, IIb, IIIa y VIII del sistema periódico de los elementos. Esta ordenación en grupos corresponde a la antigua recomendación del IUPAC (véase Periodisches System der Elemente [Sistema periódico de los elementos], editorial Verlag Chemie, Weinheim, 1985). Representantes típicos de ellas son cloruro de magnesio, sulfato de zinc, cloruro de aluminio, sulfato de aluminio, cloruro de hierro, sulfato de hierro, nitrato de cobalto y sulfato de níquel, siendo preferidas las sales de aluminio. Es
20 especialmente preferido el sulfato de aluminio.

Las sales se emplean en una cantidad de 0,1 a 6,5 partes en peso por 100 partes en peso de un caucho. Ácidos apropiados para el ajuste del valor definido de pH, y eventualmente empleados, son en primer término ácidos inorgánicos, tales como p.ej. ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido clorhídrico, siendo especialmente preferido el
25 ácido sulfúrico. Sin embargo, se pueden emplear también ácidos carboxílicos, tales como p.ej. los ácidos fórmico y acético.

La cantidad del ácido se orienta al tipo y a la cantidad de la sal metálica soluble en agua, del material de carga, del caucho y del silicato de metal alcalino, que eventualmente está presente. Ella se puede determinar con facilidad
30 mediante algunos ensayos orientativos.

De acuerdo con una preferida forma de realización del procedimiento conforme al invento, se emplean adicionalmente todavía hasta 5 partes en peso por 100 partes en peso de caucho, de un ácido silícico (SiO_2) en forma de una
35 solución de un silicato de metal alcalino, preferiblemente como un vidrio soluble con una relación molar de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 2 : 1 a 1 : 4. La solución del silicato de metal alcalino se puede añadir en tal caso tanto al componente de caucho como también a la suspensión de material de carga. Se prefiere a la adición al componente de caucho, en especial en el caso del modo de funcionamiento continuo.

40 Por lo general, el procedimiento conforme al invento se lleva a cabo de la siguiente manera:

Primeramente se prepara una suspensión de un material de carga de un modo tal que se dispersa una parte, preferiblemente $\geq 50\%$, del material de carga contenido en el producto final, juntamente con la sal metálica y eventualmente con la solución del silicato de metal alcalino en agua. La cantidad del agua empleada en total se orienta al tipo del
45 material de carga y al grado de disgregación. Por lo general, los componentes no solubles en agua del material de carga están presentes en aproximadamente un 6 por ciento en peso. Este valor no constituye ninguna limitación vinculante y se puede tanto pasar tanto por debajo como también por encima de él. El contenido máximo es limitado por la aptitud de la suspensión para el bombeo.

La suspensión del material de carga, que así se ha preparado, se mezcla íntimamente a continuación con el látex
50 de caucho que eventualmente contiene una solución de un silicato de metal alcalino, o con la emulsión acuosa de una solución de caucho que contiene eventualmente una solución de un silicato de metal alcalino, preferiblemente en presencia de un emulsionante. Para esto son apropiados los conocidos equipos de agitación, tales como p.ej. un agitador de hélice propulsora.

55 Después de la mezcladura, mediando mantenimiento del proceso de agitación, se ajusta primeramente un valor del pH en el intervalo de 5,5 a 4,5. En tal caso resulta un grano fundamental de caucho con un contenido constante de un material de carga. El tamaño de este grano fundamental es regulado mediante la cantidad escogida de la sal metálica en el intervalo de 0,1 a 6,5 phr. La regulación se realiza de tal manera que con la cantidad más baja de sal metálica se
60 obtiene la máxima granulación.

El contenido de materiales sólidos de los látices empleados se eleva en general a entre 20 y 25% en peso. El contenido de materiales sólidos de las soluciones de cauchos es por lo general de 3 a 35% en peso, y el de las emulsiones de cauchos es por lo general de 5 a 30% en peso.

65 Estas mezclas y su preparación se conocen a partir del estado de la técnica.

ES 2 280 116 T3

Para el tratamiento de polvos de cauchos con unos contenidos de materiales de carga ≥ 100 phr, es ventajoso, antes de efectuar la separación de las fases, disminuir el valor del pH hasta 2,5. Para esto se utiliza convenientemente un ácido tomado entre el conjunto precedentemente mencionado de los ácidos.

5 El procedimiento conforme al invento se puede llevar a cabo tanto de una manera discontinúa como también de una manera continúa.

El polvo de caucho precipitado es separado ventajosamente con ayuda de una centrífuga y luego es secado hasta llegar a un contenido residual de agua que en general es $\leq 1\%$, en particular en un secador de lecho turbulento.

10 Durante el proceso de preparación, se pueden añadir al polvo de caucho conforme al invento otros adicionales agentes coadyuvantes de elaboración y/o de vulcanización en una cantidad, o incluso una menor, como la que contienen por regla general las mezclas de cauchos vulcanizables.

15 Los polvos de cauchos conformes al invento se utilizan para la preparación de mezclas de cauchos vulcanizables. En tales casos, los componentes necesarios para la preparación de las mezclas deben estar contenidos en su totalidad en el polvo de caucho. De manera preferida, éstos contienen sin embargo un caucho de los tipos arriba señalados y materiales de carga.

20 Sin embargo, ellos se pueden mezclar de una manera convencional también con otros cauchos y materiales de carga, cuando esto sea necesario para la deseada mezcla de cauchos.

Se consigue, conforme al invento, preparar un polvo de caucho finamente dividido, que es capaz de corrimiento y que permanece capaz de corrimiento incluso después de una sollicitación mecánica (p.ej. por transporte, envasado, etc.).

A causa de su carácter finamente dividido, no se necesitan medidas de molienda o demás medidas de desmenuzamiento, para obtener dispersiones finamente divididas.

30 Éstas conducen entonces a los polvos de cauchos finamente divididos, que se pueden elaborar con facilidad y a unos materiales vulcanizados con propiedades mejoradas.

Ejemplos

35 A. En los Ejemplos se describe el comportamiento en elaboración de polvos de caucho preparados de acuerdo con el estado de la técnica (documento DE-PS 3723213) y de los polvos de cauchos conformes al invento.

Asimismo se comparan los datos tecnológicos de cauchos vulcanizados, obtenidos con estos polvos.

40 En el Ejemplo 1 las Mezclas 1 a 4 se preparan mediando utilización de un negro de carbono N 375, tal como en general está solamente disponible, a saber en forma perlada en húmedo. Con el fin de conseguir el carácter finamente dividido de 10μ (diámetro medio de granos) que es necesario de acuerdo con el documento DE-PS 3723213 éste tenía que ser molido previamente. Esto corresponde a las circunstancias válidas en el momento de la presentación del mencionado documento de patente.

45 Las Mezclas 5 a 8 se preparan en la forma "esponjosa" (fluffy) mediando utilización de N 375.

Se muestra que los materiales vulcanizados preparados mediando utilización de los polvos de cauchos conformes al invento, conducen, en los casos de unos más cortos períodos de tiempo de mezcladura para las mezclas de cauchos y de las mismas composiciones de las mezclas, a superiores datos tecnológicos como cauchos vulcanizados.

B. Normas de ensayo utilizados en los ejemplos

	Unidad	Norma
55 Resistencia a la tracción	Mpa	DIN 53504
Módulo de 300 %	Mpa	DIN 53504
60 Resistencia a la continuación del desgarramiento	N/mm	DIN 53507
Dureza Shore A	-	DIN 53507
65 Abrasión DIN	nm ³	DIN 53516
Alargamiento de rotura	%	DIN 53504

ES 2 280 116 T3

C. Productos químicos utilizados en los Ejemplos

TESPT bis(trietoxisililpropil)tetrasulfano

5 (Si69 de Degussa AG)

Plastificante Naftolen ZD, hidrocarburos aromáticos

6PPD N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilendiamina

10

CBS N-ciclohexil-2-benzo-tiazolsulfenamida.

Ejemplo 1

15 *Comparación de una mezcla de E - SBR cargada con N 375 (82 partes), en dependencia del tiempo de mezcladura. (Procedimiento patrón frente al procedimiento conforme al invento)*

	1 - 4	5 - 8
<u>a) Recetas</u>		
20 PB I (patrón)	180	---
EPB I (conforme al invento)	---	180
ZnO RS	3	3
25 Ácido esteárico	2	2
Naftolen ZD	30	30
6PPD	2	2
30 Cera	1	1
CBS	1,35	1,35
35 Azufre	1,35	1,35

b) Procedimiento de mezcladura

40 1ª Etapa

Mezclador interno: GK 1,5 N, volumen 1,6 l,	
Fricción: 1 : 1,11, presión de la estampa 5,5 bar	
Mezcla	1 -8
PRM [1/min]	60
Temp [°C]	50
Grado de relleno	0,85
Tiempo de mezcladura:	
0 - 0,5'	PB I o respectivamente EPB I
0,5'	Naftolen ZD, ZnO RS,
0,5' -x'	ácido esteárico 6PPD, cera
x' = 1,2,3,4	Limpiar y ventilar
	Mezclar y expulsar
Temperatura de la tanda: ~ 150°C	

ES 2 280 116 T3

2ª Etapa

Mezclador interno: GK 1,5 N, volumen 1,6 l, fricción 1 : 1,11, presión de la estampa 5,5 bar RPM 40, temperatura 50°C, grado de relleno 0,68	
Tiempo de mezcladura <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">0 - 0,5'</div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">0,5 - 1,5'</div>	Etapa discontinua 1 Acelerador, azufre Mezclar, expulsar y formar una piel
Temperatura de la tanda: ~ 110°C	

c) Ensayos realizados en el material vulcanizado

1. *Dispersión de material de carga, tamaño de partículas, heterogeneidad*

	Patrón				Procedimiento conforme al invento			
	4	3	2	1	4	3	2	1
Tiempo de mezcladura [min]								
Coeficiente de dispersión [%]	96,5	95,7	95,4	93,5	95,4	95,6	95,2	93,4
1º momento (µm)	13,0	17,6	16,3	16,5	11,4	10,8	12,3	12,1
2º momento (µm)	21,7	28,9	28,9	27,7	15,8	13,5	17,9	16,8
3º momento (µm)	36,4	40,5	40,7	41,5	27,6	19,6	30,2	26,4
Heterogeneidad	0,67	0,64	0,65	0,68	0,38	0,25	0,46	0,39

La comparación muestra que en el caso de productos de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, los tamaños de partículas (para los 1º - 3º momentos) son manifiestamente menores que en el caso del patrón y que además de ello las partículas son también más uniformes (más pequeño valor para la heterogeneidad)

ES 2 280 116 T3

2. Datos técnicos de cauchos vulcanizados

	Patrón				Procedimiento conforme al invento			
	4	3	2	1	4	3	2	1
5	Tiempo de mezcladura [min]							
	<u>Método de ensayo</u>							
	Resistencia a la tracción [MPa]							
10	15,9	15,8	15,1	15,0	16,4	16,7	16,4	16,4
	Módulo de 300 % [MPa]							
	6,8	7,1	6,8	7,0	7,3	7,5	7,3	7,4
	Alargamiento a la rotura [%]							
	600	570	560	550	590	590	590	600
	Energía de rotura [J]							
	145	135	127	124	147	149	148	155
	Dureza Shore A							
15	64	63	65	65	64	63	64	65
	<u>Rebote de bola:</u>							
	%							
	0°C							
	18,7	18,1	17,9	18,1	18,4	18,3	18,2	18,4
	60°C							
	35,1	34,8	34,3	33,9	37,5	36,8	37,1	36,3
	<u>Ángulo de pérdida:</u>							
	tan δ (0°C)							
20	0,374	0,373	0,368	0,368	0,381	0,374	0,359	0,365
	tan δ (60°C)							
	0,311	0,304	0,318	0,311	0,298	0,299	0,302	0,300

La comparación muestra que, incluso en el caso del más corto período de tiempo de mezcladura (1'), los productos de acuerdo con el procedimiento reivindicado proporcionan un excelente cuadro de valores. Las ventajas se ponen de manifiesto especialmente en los casos de los valores de la resistencia mecánica, de la energía de rotura y de los más largos alargamientos de rotura. Se muestran ventajas también en el caso del rebote (Ball Rebound) y de tan δ a 60°C.

Ejemplo 2

30 *Comparación de una mezcla para superficies de rodadura de ruedas de coches, cargada con una mezcla de ácido silícico y TESPT, sobre la base de un E-SBR (procedimiento patrón en comparación con el procedimiento conforme al invento)*

35	<u>a) Recetas</u>	1	2
	PB II (patrón)	175	-
40	EPB II (conforme al invento)	-	175
	ZnO RS	3	3
	Ácido esteárico	2	2
45	Naftolen ZD	10	10
	6PPD	2	2
50	Cera	1	1
	CBS	1,5	1,5
	DPG	2	2
55	Azufre	1,5	1,5

60

65

ES 2 280 116 T3

b) Procedimiento de mezcladura

1ª Etapa

5	Mezclador interno: GK 1,5 N, volumen 1,6 l, fricción: 1 : 1,11, presión de la estampa 5,5 bar	
10	Mezcla	1 + 2
15	PRM [1/min]	60
15	Temp [°C]	50
15	Grado de relleno	0,8
20	Tiempo de mezcladura:	
20	0 - 3'	PB II o respectivamente EPB II
25	3'	Naftolen ZD, ZnO RS, ácido esteárico, 6PPD, cera
25	3' - 4'	Limpiar y ventilar
30		Mezclar y expulsar
30	Temperatura de la tanda ~ 155°C	

35

2ª Etapa

40	Mezclador interno: GK 1,5 N, volumen 1,6 l, fricción 1 : 1,11, presión de la estampa 5,5 bar	
45	RPM 40, temperatura 50°C, grado de relleno 0,68	
45	Tiempo de mezcladura	
50	0 - 0,5'	Etapa discontinua 1
50	0,5 - 1,5'	Acelerador, azufre
55		Mezclar, expulsar y formar una piel
55	Temperatura de la tanda: ~ 110°C	

60

65

ES 2 280 116 T3

c) Datos técnicos de cauchos vulcanizados

Método de ensayo	Unidad	1	2
Dispersión	Factor de aspereza	3025	960
Resistencia a la tracción	MPa	20,2	22,7
Módulo de 300 %	MPa	12,9	13,7
Alargamiento de rotura	%	410	440
Energía de rotura	J	126	143
Dureza Shore A	-----	78	77
Abrasión DIN	mm ³	90	80

Los productos de acuerdo con el procedimiento conforme al invento se distinguen por una mejor dispersión, una alta resistencia mecánica, un más alto comportamiento de refuerzo y la mejor abrasión DIN.

ES 2 280 116 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Caucho en forma de polvo, finamente dividido (polvo de caucho) con una distribución homogénea del material
de carga y de la porción de caucho en el interior de los productos en forma en forma de polvos y en la zona de borde
vinculada con éstos, preparado por precipitación a partir de mezclas acuosas, que contienen el material de carga en
forma de suspensiones, sales solubles en agua de un metal de los grupos IIa, IIb, IIIa y VIII del sistema periódico
de los elementos, y un látex de caucho o emulsiones acuosas de una solución de caucho, por adición de un ácido,
mezclándose $\geq 50\%$ en peso del material de carga finamente dividido con 0,1 a 6,5 partes en peso por 100 partes en
10 peso de un caucho, de las mencionadas sales solubles en agua, y un látex de caucho o una emulsión acuosa de una
solución de caucho, preferiblemente en presencia de un emulsionante, disminuyéndose el valor del pH de la mezcla
a un valor situado en el intervalo de 5,5 a 4,5 (como primera etapa), añadiéndose la parte restante del material de
carga finamente dividido en forma de una suspensión y disminuyéndose el valor del pH a aproximadamente 3,2 (como
segunda etapa), de manera tal que el caucho que se encuentra en la mezcla es precipitado totalmente en común con el
15 material de carga.

2. Polvos de cauchos finamente divididos de acuerdo con la reivindicación 1, con un contenido de materiales de
carga de 20 a 250 phr.

20 3. Polvos de cauchos finamente divididos de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, que como material de carga
contienen de 5 a 250 phr de un ácido silícico precipitado.

4. Polvos de cauchos finamente divididos de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, que como material de carga
contienen una cantidad de 5 - 250 phr de un negro de carbono.

25 5. Polvos de cauchos finamente divididos de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones, que
como materiales de carga contienen un ácido silícico y un negro de carbono en una cantidad total de 20 - 250 phr.

6. Polvos de cauchos finamente divididos de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones, que
30 adicionalmente contienen los usuales agentes coadyuvantes de elaboración y de vulcanización.

7. Polvos de cauchos finamente divididos de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones, cuyas
partículas individuales se componen de dos zonas unidas íntimamente entre ellas, que rodean concéntricamente a un
punto central, que contienen eventualmente diferentes proporciones del material de carga y/o del caucho.

35 8. Procedimiento para la preparación de cauchos en forma de polvo, finamente divididos y que contienen un
material de carga (polveros de caucho) por precipitación a partir de mezclas acuosas, que contienen un material de carga
en forma de suspensiones, sales solubles en agua de un metal de los grupos IIa, IIb, IIIa y VIII del sistema periódico
de los elementos, y un látex de caucho o emulsiones acuosas de una solución de caucho, mediante adición de un ácido,
40

caracterizado porque

se mezcla $\geq 50\%$ en peso del material de carga finamente dividido con 0,1 a 6,5 partes en peso por 100 en peso de
un caucho, de las mencionadas sales solubles en agua, y un látex de caucho o una emulsión acuosa de una solución de
45 caucho, preferiblemente en presencia de un emulsionante, se disminuye el valor del pH de la mezcla a un valor en el
intervalo de 5,5 a 4,5 (como primera etapa), se añade la porción restante del material de carga finamente dividido en
forma de una suspensión y se disminuye el valor del pH a aproximadamente 3,2 (como segunda etapa), de manera tal
que se precipita totalmente el caucho que se encuentra en la mezcla juntamente con el material de carga.

50 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8,

caracterizado porque

en el caso de una proporción total de ≥ 80 partes de un material de carga phr se añaden de 1 a 10 partes de esta
55 cantidad como porción restante en la segunda etapa.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9,

caracterizado porque

60 en el caso de una proporción total de < 80 partes de un material de carga phr se añaden de > 10 a 20 partes de esta
cantidad como porción restante en la segunda etapa.

11. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,

65 **caracterizado** porque

se emplea un negro de carbono con un tamaño medio de partículas de 1 a 9 μm .

ES 2 280 116 T3

12. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,

caracterizado porque

5 se emplea un ácido silícico en forma de una torta de filtro lavada exenta de sales.

13. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,

caracterizado porque

10 durante la precipitación del polvo de caucho se añaden otros usuales agentes coadyuvantes de elaboración y de vulcanización.

14. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,

15 **caracterizado** porque

como metal soluble en agua se añade sulfato de aluminio.

15. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,

caracterizado porque

25 se trabaja en presencia de un silicato de metal alcalino.

16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15,

caracterizado porque

30 se añaden hasta 5 phr de SiO₂ en forma de una solución de un silicato de metal alcalino.

17. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,

caracterizado porque

35 en el caso de la preparación de polvos de caucho con unos grados de relleno ≥ 100 phr, se disminuye el valor del pH hasta 2,5 antes de la separación de fases.

40 18. Utilización del caucho en forma de polvo, que contiene un material de carga, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, para la preparación de mezclas de cauchos vulcanizables.

45

50

55

60

65