



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 969 916**

⑮ Int. Cl.:

C08J 3/20 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
B32B 17/04 (2006.01)
C08J 11/00 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)
C08J 11/04 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
B29B 17/04 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.02.2021 PCT/NL2021/050110**

⑧7 Fecha y número de publicación internacional: **26.08.2021 WO21167457**

⑨6 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2021 E 21709141 (2)**

⑨7 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2023 EP 3983478**

⑮ Título: **Una formulación de caucho**

⑩ Prioridad:

18.02.2020 NL 2024936

⑮ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.05.2024

⑦3 Titular/es:

ATLANTIS RUBBER POWDERS B.V. (100.0%)
Marsstraat 74
6133 WL Sittard, NL

⑦2 Inventor/es:

TWIGG, CHRISTOPHER MICHAEL;
MIGCHELS, WIM;
CLAESSENS, JEROEN;
ZOOTJES, ROBERT JAN y
DRIESSEN, JAN GIJSBERTUS

⑦4 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 969 916 T3

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

DESCRIPCIÓN

Una formulación de caucho

La presente invención se refiere a un método para fabricar polvos de caucho micronizado que comprende la molienda de una materia prima de caucho granulada, la clasificación por tamaño y el almacenamiento de los polvos de caucho micronizado así obtenidos. La presente invención también se refiere a una formulación de caucho que comprende al menos un caucho natural o sintético, una composición de caucho micronizado y opcionalmente uno o más coadyuvantes de procesamiento, antidegradantes, rellenos, aceleradores y agentes de curado. La presente invención también se refiere a un método para fabricar un producto de caucho, así como a un producto de caucho sólido.

El polvo de caucho micronizado (MRP) es una materia prima sostenible y de bajo costo que reemplaza los materiales a base de petróleo y caucho. El MRP es un polvo de caucho negro de flujo libre que se dispersa en una multitud de sistemas y aplicaciones. Debido a su tamaño en micrómetros, el MRP se puede incorporar en múltiples polímeros y proporciona una apariencia de superficie suave en los productos terminados. En algunos casos, para mejorar la compatibilidad y el rendimiento con los materiales anfitriones, el MRP recibe un tratamiento químico para activar o "hacer funcional" la superficie de las partículas de polvo. Esto se conoce como MRP funcionalizado o FMRP. El MRP no funcionalizado sólo encuentra aplicaciones como relleno barato. Los polvos de caucho micronizado (MRP) normalmente contienen una fracción significativa de partículas de caucho que tienen un tamaño de partícula inferior a 100 micrómetros. Los polvos que tienen un tamaño de partícula que está dentro del intervalo de malla 40-300 se consideran generalmente polvo de caucho micronizado.

El MRP representa una evolución con respecto a las tecnologías de caucho post-manufacturadas anteriores. La tecnología de procesamiento de caucho más básica convierte neumáticos al final de su vida útil y material de caucho postindustrial en chips de caucho que suelen tener un tamaño de 25.4 mm (una pulgada) o más. Estos chips se utilizan luego en proyectos de ingeniería civil y combustibles derivados de neumáticos. El MRP es un material del tamaño de una micra que se produce en varios tamaños, desde malla 80 hasta malla 300. Sólo el FMRP encuentra su camino en aplicaciones de alta gama, como neumáticos de alto rendimiento, caucho industrial, productos plásticos industriales y de consumo, asfalto y revestimientos y materiales de construcción. El MRP se utiliza como extensor compuesto para compensar el uso de caucho natural y polímeros sintéticos, además de actuar como auxiliar de proceso en la producción de materiales.

En la técnica se conocen formulaciones de caucho que comprenden polvo de caucho micronizado.

El documento US 2016/297243 se refiere a un neumático que está compuesto por una carcasa de forma generalmente toroidal con una banda de rodadura circunferencial exterior, dos talones espaciados, al menos una capa que se extiende de un talón a otro y paredes laterales que se extienden radialmente desde y conectando dicha banda de rodadura a dichos talones, en el que dicha banda de rodadura está adaptada para entrar en contacto con el suelo, y en el que las paredes laterales están compuestas de 20 phr a 80 phr de caucho natural, 20 phr a 80 phr de caucho de polibutadieno y de 3% sobre el peso del lote a 20% sobre el peso del lote de polvo de caucho micronizado, con base en la formulación total de las paredes laterales, en la que el polvo de caucho micronizado tiene un tamaño de partícula que está dentro del intervalo de malla 40 a malla 300.

El documento US 2016/152805 se refiere a una composición de caucho que está compuesta por una solución de caucho de estireno-butadieno; una composición de caucho renovado funcionalizado que está compuesta por un polímero elastomérico y un estabilizador, y un relleno de refuerzo que incluye sílice de refuerzo.

El documento EP 3 045 492 se refiere a una formulación de caucho que es útil en productos de caucho o componentes de productos de caucho que están sujetos a fuerzas abrasivas, dicha formulación de caucho comprende al menos un caucho natural o sintético y de 1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso de una composición de caucho micronizado que tiene una tamaño de partícula que está dentro del intervalo de malla 40 a malla 200, en el que la composición de caucho micronizado está compuesta de al menos 10 por ciento en peso de caucho de estireno-butadieno en solución.

El documento US 2014/128535 se refiere a un método para funcionalizar material elastomérico recuperado, incluyendo el material elastomérico recuperado un elastómero que tiene enlaces entre cadenas y dentro de la cadena, comprendiendo el método someter partículas del material elastomérico recuperado a cizallamiento a temperaturas inferiores a 100 °C de modo que los enlaces dentro de la cadena del material elastomérico recuperado se escinden, en el que las partículas del material elastomérico recuperado tienen un tamaño de malla 40 o menor.

El documento US 6,265,454 se refiere a un método para reciclar caucho de neumático curado, que comprende las etapas de: mezclar partículas de caucho de neumático molido curado reciclado con una formulación de caucho de componente de neumático, comprendiendo la formulación el caucho y aditivos, y las partículas de caucho de neumático molido curado reciclado que tienen un tamaño de malla estándar de los Estados Unidos de 90 o menor, en el que la cantidad de partículas de caucho de neumático molido curado reciclado es de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 partes en peso, con base en 100 partes en peso total de la formulación de caucho del componente de neumático y las partículas de caucho de neumático molido curado reciclado, y en el que las partículas

de caucho de neumático molido curado reciclado reemplazan una cantidad parcial de la formulación de caucho del componente de neumático.

El documento EP 3 470 197 se refiere a un método para moler partículas criogénicamente, que comprende las etapas de: moler partículas granuladas enfriadas para formar un polvo micronizado que tiene una amplia distribución de tamaño de partículas; calentar el polvo micronizado; acumular el polvo micronizado calentado dentro de un aparato acumulador; y cribar el polvo micronizado calentado acumulado en una o más porciones predeterminadas, en el que cada una de las una o más porciones predeterminadas comprende un intervalo predeterminado de tamaños de partículas del polvo micronizado calentado y cribado, en el que la distribución amplia del tamaño de partículas incluye partículas que tienen un tamaño mayor o igual a malla 50 y también menor o igual a malla 140.

10 El documento US 2005/107484 se refiere a un proceso de fabricación de caucho en polvo y granulado que comprende: enfriar una corriente preprocesada de partículas de caucho usadas que tienen un intervalo de tamaño de partícula predeterminado con un fluido criogénico en el que se controla la temperatura enfriada final de las partículas, moler la corriente de partículas de caucho enfriadas en el que la distribución de tamaño de partícula de las partículas de caucho molidas; y cribar la corriente de partículas molidas en los intervalos de tamaño de partículas de caucho granulado y/o en polvo deseados, en el que las partículas de las cuales se eliminan las partículas de tamaño excesivo se criban en tres tamaños de partículas de caucho que incluyen un primer intervalo de tamaño de partículas que pasan a través del tamiz de los Estados Unidos No. 40 pero no pasan a través del tamiz de los Estados Unidos No. 80; un segundo tamaño de partícula en el intervalo entre partículas que pasan a través del tamiz de los Estados Unidos No. 80 pero que no pasan a través del tamiz de los Estados Unidos No. 140; y un tercer tamaño de partícula de partículas que pasan a través del tamiz de los Estados Unidos No. 140.

15 El documento US 2017/043351 se refiere a un método para calentar partículas micronizadas molidas criogénicamente después de la molienda, que comprende las etapas de: alimentar las partículas micronizadas a un aparato de calentamiento; determinar una eficiencia operativa del aparato de calentamiento; determinar si la eficiencia operativa del aparato de calentamiento está por debajo de un umbral predefinido; y tras determinar que la eficiencia operativa del aparato de calentamiento está por debajo de un umbral predefinido, recircular las partículas micronizadas a través del aparato de calentamiento.

20 Los presentes inventores opinan que el mayor papel futuro que los polvos de caucho micronizado (MRP) pueden tener con respecto a la reducción del CO₂ y cumplir los principios de economía circular/de la cuna a la cuna es reutilizarlos en neumáticos. Anualmente se fabrican aproximadamente 30 millones de toneladas de neumáticos nuevos y actualmente alrededor de la mitad de este volumen de neumáticos se recolecta e ingresa a los flujos de desechos de gestión de neumáticos al final de su vida útil (EOL) cada año. Hasta la fecha, todavía no existe una reutilización significativa de neumáticos de desecho para convertirlos en neumáticos nuevos, lo que genera un problema global apremiante sobre cómo tratar los neumáticos EOL de una manera respetuosa con el medio ambiente y maximizar el valor y los volúmenes de los materiales circulares derivados de los neumáticos EOL.

25 30 35 40 Tres tecnologías principales se centran en los objetivos circulares de los neumáticos EOL; a saber, pirólisis (negro de humo/petróleo/gas recuperado), desvulcanización y MRP. Las iniciativas globales han estado en marcha durante muchas décadas y continúan hoy a un ritmo acelerado debido a la crisis del calentamiento global y los impactos negativos que la producción de neumáticos tiene en el medio ambiente. Cada una de las tres tecnologías presenta su propio conjunto de desafíos que deben superarse antes de que sea posible la reutilización a gran escala en neumáticos nuevos.

Especificamente en lo que respecta al MRP, los principales factores limitantes que restringen la reutilización a gran escala de neumáticos son dos:

1. La reducción de tamaño está limitada debido a la eficiencia energética y ciertas limitaciones tecnológicas a aproximadamente 180 micrómetros (percentil D95)
2. Baja energía superficial (los polvos no se vulcanizan conjuntamente eficazmente en los compuestos de neumáticos nuevos porque no hay grupos químicos activos en la superficie del polvo para crear enlaces cruzados/covalentes químicos).

45 50 55 El efecto neto de estos factores limitantes es que la adición de pequeños porcentajes (-2-6 % en peso) de MRP a compuestos de neumáticos nuevos produce un refuerzo mecánico inaceptablemente bajo (particularmente con respecto a la resistencia al desgarro y a la abrasión). Además, el rendimiento dinámico de los compuestos que contienen MRP se ve comprometido, lo que se manifiesta en un aumento del valor de la tangente delta y del efecto Payne, lo que lleva a un aumento de la histéresis, la acumulación de calor y la resistencia a la rodadura del neumático. Esto reduce la eficiencia del combustible de un neumático.

Un objetivo de la presente invención es desarrollar un método para activar/funcionalizar químicamente MRP.

55 Otro objetivo de la presente invención es desarrollar un método para fabricar polvos de caucho micronizado.

Otro objetivo de la presente invención es desarrollar un método y diseñar un proceso industrial para escalar a grandes volúmenes de MRP funcionalizado (-8-10 ktons/año).

Otro objetivo de la presente invención es desarrollar un método para convertir MRP funcionalizado en una tira o placa sólida manteniendo al mismo tiempo el rendimiento y la dispersabilidad.

5 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un método para fabricar polvos de caucho micronizado funcionalizado como se define en la reivindicación 1.

Los presentes inventores descubrieron que incorporando un agente como se define en la reivindicación 1 en un método para fabricar polvos de caucho micronizado se logran uno o más objetivos. Los presentes inventores descubrieron que la reactivación del potencial de vulcanización del MRP mediante tratamiento químico puede mejorar significativamente 10 el rendimiento tanto mecánico como dinámico de los MRP en compuestos de caucho, abriendo así la puerta a la reutilización a gran escala dentro de los sectores de neumáticos y TRG. Una etapa de contacto de este tipo puede verse como una "activación de primera etapa".

15 En una realización del método para fabricar polvos de caucho micronizado, la cantidad total del agente está en el intervalo de 0.1-4.0 % en peso, preferiblemente de 0.3-1.5 % en peso, con base en el peso total de los polvos de caucho micronizado.

En una realización del método para fabricar polvos de caucho micronizado, el agente está en un estado esponjoso y el área de superficie BET del agente está entre 50 y 250 m²/g, preferiblemente entre 140 y 190 m²/g.

En una realización del método para fabricar polvos de caucho micronizado, el agente es sílice precipitada amorfa sintética tratada con silano.

20 En una realización del método para fabricar polvos de caucho micronizado, el proceso de molienda de la materia prima granulada de caucho comprende un proceso de molienda de dos etapas, concretamente a) molienda al ambiente seguida de b) molienda criogénica, en el que especialmente la etapa b) se lleva a cabo en un intervalo de -40 a -80 °C para una materia prima granulada de caucho que comprende caucho natural y en un intervalo de -20 a -60 °C para una materia prima granulada de caucho que comprende caucho natural y caucho de estireno-butadieno.

25 En una realización del método para fabricar polvos de caucho micronizado, el tamaño de partícula de la materia prima granulada de caucho antes del proceso de molienda es de 2-5 mm.

En una realización del método para fabricar polvos de caucho micronizado, el tamaño de partícula de la materia prima granulada de caucho después de a) molienda a temperatura ambiente es de 0.1-0.8 mm.

30 La materia prima granulada de caucho se elige preferiblemente del grupo de caucho natural, caucho de poliisopreno sintético, caucho con alto contenido de cis-1,4-polibutadieno, caucho de polibutadieno con contenido medio de vinilo, caucho de polibutadieno con alto contenido de vinilo, caucho de estireno-butadieno en emulsión, caucho de estireno-butadieno en solución, caucho de estireno-isopreno-butadieno, caucho de estireno-isopreno, caucho de butilo, caucho de clorobutilo, caucho de bromobutilo, caucho de polinorborneno, caucho de etileno-propileno (EPR), caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de nitrilo, caucho de nitrilo carboxilado, caucho de policloropreno (caucho de neopreno), cauchos de polisulfuro, cauchos poliacrílicos, cauchos de silicona, cauchos de polietileno clorosulfonado y diversas mezclas de los mismos.

35 En el método para fabricar polvos de caucho micronizado, la etapa de clasificación por tamaño proporciona al menos dos corrientes de productos de polvos de caucho micronizado, que comprenden una corriente de malla 80 y una corriente de malla 40.

40 En el método para fabricar polvos de caucho micronizado, al menos una de la corriente de producto de polvos de caucho micronizado de malla 80 y la corriente de producto de polvos de caucho micronizado de malla 40 se pone en contacto con un agente elegido del grupo de sílice precipitada amorfa sintética, sílice precipitada amorfa sintética tratado con silano, organosilano y peróxido orgánico, o una combinación de los mismos para obtener un producto en polvo de caucho micronizado activado, preferiblemente un tipo de polisulfuro o un tipo de disulfuro de organosilano. 45 Dicha etapa de contacto puede verse como una "activación de segunda etapa".

50 La presente invención también se refiere a una formulación de caucho que comprende al menos un caucho natural o sintético, un polvo de caucho micronizado obtenido como se analizó anteriormente y opcionalmente uno o más de coadyuvantes de procesamiento, antidegradantes, rellenos, aceleradores y agentes de curado, en los que la formulación de caucho comprende al menos un componente de activación elegido del grupo silano, látex NR, peróxidos orgánicos, polioctenámero, agentes de curado, cera de polietileno, caucho de estireno butadieno en emulsión (eSBR), caucho de acrilonitrilo butadieno líquido (NBR), óxido de zinc y azufre coloidal.

El principio de "activación superficial" es formar enlaces cruzados químicos entre el MRP vulcanizado y el compuesto de caucho no vulcanizado durante la vulcanización del nuevo producto de caucho. Los polvos ya no existen como partículas "discretas y disruptivas" en la nueva matriz compuesta, sino que se convierten en una parte integral (unida)

de una matriz mucho más homogénea. La activación de la superficie se puede lograr, por ejemplo, recubriendo la superficie del polvo con un polímero entrecruzable (insaturado) junto con ciertos productos químicos de vulcanización como óxido de zinc, ácido esteárico, azufre y aceleradores orgánicos. El tratamiento superficial se puede aplicar, por ejemplo, mediante un proceso de extrusión continua o de secado de polvo continuo. Un proceso de extrusión o molienda convertiría el polvo en una tira o placa sólida. Un proceso de este tipo tendría la ventaja de convertir un polvo de baja densidad aparente en una forma sólida extrudida (por ejemplo, tira, lámina) en el que las partículas de polvo quedan unidas entre sí mediante el(s) nuevo(s) polímero(s) y otros aditivos del proceso. Además, la conversión de polvo de baja densidad aparente en un material sólido casi triplicará la densidad aparente del polvo (de ~400 kg/m³ hasta ~1150 kg/m³) facilitando así el transporte eficiente y evitando altos costes de ensacado de polvo.

5 10 En una realización de una formulación de caucho, la cantidad de componente(s) de activación en la formulación de caucho es superior al 2 % en peso e inferior al 20 % en peso, con base en el peso total de la formulación de caucho.

En una realización de una formulación de caucho, el componente de activación es silano.

En una realización de una formulación de caucho, la cantidad de silano en la presente formulación de caucho es más del 1% en peso y menos del 10% en peso, con base en el peso total de la formulación de caucho.

15 20 En otra realización de una formulación de caucho, el componente de activación es una combinación de silano y látex NR.

En tal realización de una formulación de caucho, la cantidad de silano en la presente formulación de caucho es más del 1% en peso y menos del 10% en peso, preferiblemente 5-9 en peso y la cantidad de látex NR en la presente formulación de caucho, después del secado, está en el intervalo de 4-8% en peso, con base en el peso total de la formulación de caucho.

25 También se divulga un método para preparar una formulación de caucho como se analizó anteriormente, comprendiendo el método:

someter al menos un caucho natural o sintético, la composición de caucho micronizado y opcionalmente uno o más de los coadyuvantes de procesamiento, y al menos un componente de activación a cizallamiento a temperaturas inferiores a 100°C de modo que se consiga la activación superficial de al menos un caucho natural o sintético. El método puede comprender además extruir la formulación de caucho activado superficialmente en una placa.

30 Para algunas aplicaciones, el material sólido extrudido se puede vulcanizar directamente en aplicaciones moldeadas.

Un método para fabricar polvos micronizados comprende varias etapas del proceso, tales como procesamiento previo a la molienda, congelación criogénica, molienda del material de alimentación, calentamiento resultante, eliminación de fibras y metales ferrosos, acumulación, cribado y almacenamiento de polvos micronizados. Durante el proceso de molienda criogénica se utiliza un agente espolvoreador para evitar que las partículas de polvo se peguen entre sí. Un ejemplo de tal agente espolvoreador es el talco. Los presentes inventores encontraron que usando una cantidad de 0.1-4.0 % en peso, preferiblemente una cantidad de 0.3-1.5 % en peso, de sílice amorfa precipitada sintética esponjosa (por ejemplo, Hisil 255C-D), con base en el peso total de los polvos micronizados, en lugar de talco, que el rendimiento del tamiz de la fracción de molienda de 0-187 micrómetros aumentó de aproximadamente el 8% a aproximadamente el 40%. También se observó que se podía eliminar una mayor cantidad de fibras de neumáticos (mezcla de poliamida, poliéster y rayón) del MRP ya que la sílice aparentemente reducía las fuerzas de atracción entre el caucho y la fibra. Los presentes inventores suponen que podría haber alguna interacción entre la sílice y el silano. Dicha interacción puede contribuir a los efectos atractivos observados cuando se utiliza silano como producto químico de activación.

40 45 Con el fin de promover la comprensión de los principios de la presente invención, ahora se hará referencia a las realizaciones ilustradas en las tablas. Sin embargo, se entenderá que con ello no se pretende limitar el alcance de la divulgación; cualquier alteración y modificación adicional de las realizaciones descritas o ilustradas, y cualquier aplicación adicional de los principios de la divulgación tal como se ilustran en la misma se contemplan como normalmente se le ocurriría a un experto en la técnica a la que se refiere la invención.

50 El término "funcionalizado" o "activado" generalmente se refiere a material funcionalizado o desvulcanizado elaborado a partir de polvos de caucho micronizado, como se describió anteriormente en el presente documento. Los términos "funcionalizado" y "activado" son términos dentro del contexto que tienen el mismo significado. Tal significado es la capacidad de crear entrecruzamientos durante la vulcanización.

El término "sometido a cizallamiento" generalmente se refiere a un proceso de alimentación de la formulación de caucho en el corte entre el primer y el segundo rodillos contrarrotativos, en el que el primer rodillo gira a una velocidad diferente a la del segundo rodillo.

La práctica de la presente invención puede entenderse mejor haciendo referencia a los siguientes ejemplos, que se proporcionan únicamente a modo de ilustración y no pretenden ser limitantes.

Ejemplos

Se prepararon varios ejemplos de prueba (véanse las Tablas 1 y 2) para investigar el rendimiento de la composición de caucho.

Los ejemplos de prueba se compararon con la denominada receta de prueba. La composición de la receta de prueba (de acuerdo con la norma ASTM D3191, ASTM D3191 excluye MRP) se muestra en la Tabla 1.

5

Tabla 1: Composición de la receta de prueba

PPHR	MATERIAL	PESO	UNIDAD	%
100	SBR 1500	29,82	gramos	54,22
3	Óxido de zinc	0,89	gramos	1,63
1	Ácido esteárico	0,30	gramos	0,54
50	Negro de humo N550	14,91	gramos	27,11
27,67	Muestra de MRP	8,25	gramos	15,00
1,75	Azufre	0,52	gramos	0,95
1	TBBS	0,30	gramos	0,54
184,4	Total:	55,00	gramos	100
	Peso del lote:	55		

La muestra de MRP de referencia es la malla Cryofine 80 (Kargro), es decir, un polvo de caucho micronizado molido criogénicamente producido exclusivamente a partir de neumáticos de camión completos preseleccionados al final de su vida útil, que cumple con la norma ASTM D5603 Clase 80 1*.

10 Las muestras #1 - #43 se prepararon mezclando los componentes mencionados en la Tabla 1 junto con componentes específicos. La composición de caucho así obtenida se probó para varios parámetros, tales como viscosidad Mooney, tiempo de abrasión reológica, ts2, reología T90, reología Delta S, tangente delta, resistencia a la tracción, efecto Payne,

15 M100M300, elongación máxima, resistencia al desgarro y pérdida por abrasión. Los resultados de estas pruebas se muestran en la Tabla 2. Sobre la base de estos parámetros de rendimiento, se calculó una tasa de mejora promedio (%). Se considera aceptable una tasa de mejora promedio superior al 40 %.

En la Tabla 2, el componente Silano Si69 es bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro, Vestenamer 8012 es un trans-polioctenámero, la cera Alpha es cera de polietileno, Trigonox 29 y Luperox 231 son 1,1-Di(tert-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano.

20 En la Tabla 2 se verá que la muestra # 7 (6 % de silano (Si69)) tiene una tasa de mejora promedio del 65,7 %. Para la muestra # 43 se obtiene una tasa de mejora promedio aún mayor, es decir, un valor del 79,1 %. Una comparación entre la muestra #7 y la muestra #42 muestra que la combinación de silano y látex NR ha dado como resultado una tasa de mejora promedio alta.

Muestra	MRF	Mooney	Resistencia	Resistencia	Tensión	Tensión	Presión	Máxima	Desgarro	Adhesión	Máxima	Extrusión
	Contenido	Viscosidad	Tensión de tensión de curado, σ_{22}	Delta S	Delta	Resistencia	Efecto	M100	M300	Elongación	Resistencia	Pérdida
Descriptivo												
Ref	Compuesto de referencia A-517M D3-181 (valores objetivos)	0	85 %	120 %	117 %	50 %	125 %	70 %	117 %	121 %	131 %	82 %
Ref	Compuesto de referencia A-517M D3-181 (valores normados)	15 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	0 %
1	0.15 % de Chemiek 8212 + 4.5 % agua como vehículo	15 %	98 %	101 %	102 %	104 %	103 %	102 %	98 %	101 %	99 %	102 %
2	0.12 % de agente adhesivo Chemiek 8212	15 %	99 %	102 %	103 %	104 %	103 %	104 %	94 %	103 %	101 %	94 %
3	0.38 % de agente adhesivo Chemiek 8212	15 %	97 %	102 %	103 %	105 %	108 %	107 %	92 %	104 %	101 %	98 %
4	0.6 % de agente adhesivo Chemiek 8212	15 %	98 %	101 %	103 %	108 %	107 %	108 %	90 %	105 %	100 %	102 %
5	2 % de Silane (S165)	15 %	96 %	100 %	104 %	107 %	96 %	105 %	87 %	106 %	107 %	103 %
6	4 % de Silane (S185)	15 %	95 %	98 %	106 %	110 %	97 %	104 %	84 %	105 %	108 %	98 %
7	6 % de Silane (S162)	15 %	85 %	112 %	115 %	112 %	112 %	111 %	74 %	109 %	111 %	110 %
8	2.4 % latex NR (seco)	15 %	94 %	103 %	108 %	100 %	98 %	102 %	89 %	96 %	105 %	103 %
9	2.4 % del latex NR más una baja cantidad de mezcla del agente de curado	15 %	94 %	101 %	103 %	107 %	97 %	105 %	83 %	104 %	108 %	98 %
10	7.8 % de latex NR (seco)	15 %	98 %	106 %	108 %	88 %	98 %	101 %	89 %	102 %	103 %	87 %
11	8.2 % de latex NR (seco) más una gran cantidad de mezcla del agente de curado	15 %	90 %	98 %	104 %	115 %	89 %	107 %	75 %	108 %	110 %	101 %
12	8 % de latex NR (seco) más 1 % agente de curado de percloro orgánico	15 %	88 %	103 %	112 %	116 %	92 %	115 %	75 %	112 %	110 %	88 %
13	0.6 % de agente adhesivo Megam W165	15 %	95 %	101 %	102 %	108 %	97 %	108 %	90 %	105 %	107 %	102 %
14	1 % de latex SEB (seco)	15 %	88 %	105 %	108 %	103 %	98 %	105 %	85 %	104 %	106 %	100 %

Muestra	MFP	MacKey	Reología	Reducción	Tensión	Tensión	Forme	Máxima	Desgarro	Abreñón	Madera	Estructur resta
	Contenido	Viscosidad	Tiempo de ciclo de cureo. s2	Crema S	Crema	Resistencia	Efecto	M100	M300	Elongación	Resistencia	Clasificación protección, %
15	3.1 % de látex SBR R4220 (solo) más mezcla de agentes de cureo	15 %	94 %	103 %	107 %	97 %	105 %	84 %	104 %	105 %	108 %	94 % 27,2 No
16												
18	3 % de granulados de Vestecarne más gran cantidad de agentes de cureo	15 %	89 %	104 %	103 %	115 %	95 %	102 %	75 %	115 %	114 %	95 % 53,9 Si
17	3 % Vestecarne en polvo <200 µm más gran cantidad de agentes de cureo	15 %	83 %	104 %	102 %	118 %	87 %	86 %	73 %	113 %	112 %	134 % 72 % 42,8 Si
19	3 % Vestecarne en polvo <125 µm más gran cantidad de agentes de cureo	15 %	86 %	104 %	102 %	115 %	96 %	99 %	75 %	115 %	113 %	85 % 117 % 71 % 52,4 Si
20	Gran cantidad de agentes de cureo (sin Vestecarne)	15 %	89 %	98 %	97 %	100 %	86 %	97 %	97 %	105 %	104 %	92 % 98 % -2,0 No
21	3 % de polvo chigógeno de Vestecarne <100 µm de pameza más base cantidad de agentes de cureo	15 %	84 %	108 %	109 %	108 %	94 %	105 %	80 %	108 %	101 %	103 % 93 % 36,6 Si
22	3 % de polvo chigógeno de Vestecarne <100 µm de pameza más una gran cantidad de agentes de cureo	15 %	83 %	104 %	103 %	115 %	96 %	102 %	86 %	115 %	114 %	102 % 118 % 68 % 51,6 Si
23	1 % de partícula orgánico Tigranox 238	15 %	85 %	101 %	102 %	104 %	100 %	102 %	98 %	101 %	100 %	102 % 95 % 9,8 No
24	2,3 % de látex NR (solo) más 0,5 % de partícula Tigranox 238	15 %	84 %	101 %	103 %	115 %	97 %	107 %	83 %	104 %	103 %	112 % 70 % 42,1 Si
25	10 % de cera Alpax Carbasa E2 SX-10 más 1 % de azufre	15 %	73 %	100 %	114 %	108 %	99 %	103 %	91 %	105 %	117 %	110 % 107 % 87 % 40,6 No
26	10 % de cera Alpax Carbasa E2 SX-10 más 1 % de azufre	15 %	71 %	98 %	112 %	104 %	101 %	101 %	96 %	103 %	104 %	115 % 102 % 90 % 32,3 No

ES 2 969 916 T3

Muestra		MRF	Mooney	Reología	Reología	Tangente	Tensión	Payne		Máxima	Desgarro	Abrasión	Mejora	Extruir hasta			
	Descripción	Contenido	Viscosidad	Tiempo de curado, 152	Delta 5	Delta	Resistencia	Efecto	M103	M303	Elongación	Resistencia	Parafida	Clasificación, promedio, %	sólido		
	previamente dispersadas (contenido activo)																
27	10 % de goma Alpha X Cáñamo Glassy más 1 % de aceite previamente dispersado (contenido activo)	15 %	73 %	182 %	111 %	104 %	103 %	98 %	101 %	98 %	101 %	111 %	55 %	108 %	15,0	No	
28	10 % de goma Alpha X Cáñamo Glassy más 1 % de aceite previamente dispersado (contenido activo)	15 %	88 %	98 %	108 %	106 %	101 %	96 %	103 %	103 %	107 %	109 %	100 %	100 %	31,3	No	
29	2,5 % de goma estireno de Latex XIR con azufre coloidal y zinc oxidado	15 %	94 %	59 %	104 %	112 %	95 %	111 %	78 %	110 %	112 %	101 %	101 %	71 %	71 %	50,8	Si
30	1,6 % de aceite cedrolat	15 %	98 %	98 %	95 %	111 %	97 %	113 %	88 %	108 %	111 %	102 %	102 %	80 %	80 %	44,3	No
31	1,8 % de petróleo Luzpox 23-MACE (contenido activo)	15 %	98 %	100 %	100 %	107 %	96 %	104 %	87 %	111 %	110 %	97 %	97 %	68 %	68 %	37,8	No
32	1 % de Luzpox 23-MACE E (contenido activo)	15 %	98 %	101 %	101 %	104 %	98 %	103 %	93 %	105 %	103 %	106 %	106 %	123 %	74 %	32,7	No
33	1 % de Latex Trinseo SBR K1	15 %	91 %	105 %	107 %	103 %	92 %	104 %	95 %	104 %	103 %	105 %	107 %	68 %	68 %	22,0	No
34	1 % de Latex Trinseo SBR K2	16 %	98 %	67 %	97 %	96 %	103 %	94 %	108 %	95 %	97 %	92 %	92 %	103 %	105 %	46,5	No
35	1 % de Latex Trinseo SBR K3	16 %	98 %	102 %	105 %	100 %	101 %	98 %	102 %	100 %	98 %	98 %	98 %	104 %	104 %	0,8	No
36	1 % de Latex Trinseo SBR K4	15 %	94 %	106 %	107 %	103 %	98 %	103 %	96 %	104 %	103 %	111 %	107 %	92 %	92 %	24,8	No
37	1 % de Latex Trinseo SBR K5	15 %	98 %	98 %	87 %	105 %	98 %	84 %	106 %	95 %	97 %	92 %	103 %	71 %	71 %	3,5	No
38	2,8 % de Silano (S305) + 2,8 % BUDGA + 0,8 % de Latex SBR (seco) + 8,3 % de Cáñamo Glassy Alpha	16 %	92 %	112 %	116 %	93 %	112 %	93 %	117 %	95 %	110 %	90 %	90 %	65 %	65 %	65,5	No
39	0 % de Silano (S305)	16 %	98 %	67 %	95 %	117 %	80 %	80 %	105 %	98 %	105 %	94 %	94 %	80 %	80 %	61,4	No

Muestra	MfP	Money	Plástica	Recología	Tangente	Transición	Payne	Máxima	Desgaste	Abrasion	Májora	Estructur física
Contenido	Viscosidad	Tiempo de hervido de cristal, ts2	Delta S	Delta	Resistencia	Efecto	M100	M300	Elongación	Resistencia	Fractura	Cristalización, promedio, %
Descripción:												
40	4.5 % de Silano (S100) + 4.5 % de RDGA	15 %	84 %	96 %	108 %	110 %	98 %	108 %	86 %	104 %	112 %	103 %
41	0.6 % de silano (S100) + 2 % de latex NR (seco)	15 %	90 %	101 %	102 %	108 %	97 %	108 %	90 %	105 %	107 %	102 %
42	0.6 % de Triptóx 2B- C50 (contenido activo) + 2 % de latex NR (seco)	15 %	92 %	100 %	103 %	115 %	97 %	107 %	83 %	104 %	106 %	107 %
43	5.0 % de silano (S100) más 6 % de latex NR (seco)	15 %	84 %	122 %	118 %	112 %	94 %	120 %	74 %	118 %	111 %	110 %

Tabla 3: Composición de la receta de prueba

PPHR	MATERIAL	PESO	UNIDAD	%
100	Caucho natural TSR-10	29.04	gramos	52.8
5	Óxido de zinc	1.45	gramos	2.6
3	Ácido esteárico	0.87	gramos	1.6
50	N375 negro de carbón	14.51	gramos	26.4
28,4	muestra de MRP	8.24	gramos	15.0
2,5	Azufre	0.72	gramos	1.3
0,6	TBBS	0.17	gramos	0.3
189,5	Total:	55.00	gramos	100
	Peso del lote:	55.00		

Se prepararon varios ejemplos de prueba adicionales (véanse las Tablas 3 y 4) para investigar el rendimiento de la composición de caucho.

- 5 Los ejemplos de prueba se compararon con la denominada receta de prueba. La composición de la receta de prueba (de acuerdo con la norma ASTM D3191, ASTM D3191 excluye MRP) se muestra en la Tabla 3.
- La muestra de MRP de referencia es la malla Cryofine 80 (Kargro), es decir, un polvo de caucho micronizado molido criogénicamente producido exclusivamente a partir de neumáticos de camión completos preseleccionados al final de su vida útil, que cumple con la norma ASTM D5603 Clase 80 1*.
- 10 Las muestras #1-#11 (véase la Tabla 4) se prepararon mezclando los componentes mencionados en la Tabla 3 junto con componentes específicos. La composición de caucho así obtenida se probó para varios parámetros, tales como viscosidad Mooney, tiempo de reología de inicio de curado, ts2, reología T90, reología Delta S, tangente delta, resistencia a la tracción, efecto Payne, M100, M300, elongación máxima, resistencia al desgarro y pérdida por abrasión.
- 15 Los resultados de estas pruebas se muestran en la Tabla 4. Con base en estos parámetros de rendimiento, se calculó una tasa de mejora promedio (%).

Muestra	MRF	Contenido	Monetary	Resistencia	Resistencia	Tangente	Payne	Máxima	Máxima	Desgaste	Resistencia	Periodo	Autresión	Método
		Viscosidad	Viscosidad	Delta S	Delta	Resistencia	Efecto	M100	M200	Elongación	Resistencia	Período	Resistencia	Calificación promedio, %*
Descripción														
Ref	Compuesto de referencia ASTM D3131 (valores objetivo)	Q	95 %	120 %	123 %	117 %	90 %	125 %	70 %	117 %	121 %	120 %	121 %	92 %
MRF de	Compuesto de referencia ASTM D3131 (valores normalizados MRF sin tratamientos)	15 %	101 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
Ref	0.5 % Ultrastr VN3 + 2 % S689	15 %	93 %	103 %	103 %	98 %	106 %	98 %	106 %	103 %	103 %	103 %	103 %	107 %
1	0.5 % Ultrastr VN3 + 3 % S689	15 %	91 %	103 %	104 %	95 %	104 %	97 %	104 %	101 %	101 %	101 %	101 %	104 %
2	0.5 % Ultrastr VN3 + 3 % S689	15 %	91 %	103 %	111 %	95 %	111 %	95 %	111 %	109 %	109 %	109 %	109 %	107 %
3	0.5 % Ultrastr VN3 + 3 % S689	15 %	91 %	110 %	112 %	111 %	112 %	110 %	110 %	108 %	108 %	108 %	108 %	108 %
4	0.5 % Ultrastr VN3 + 5 % S689	15 %	95 %	112 %	115 %	110 %	64 %	118 %	74 %	111 %	108 %	119 %	119 %	92 %
5	0.5 % Ultrastr VN3 + 6 % S689	15 %	86 %	112 %	115 %	116 %	92 %	116 %	74 %	113 %	115 %	110 %	118 %	85 %
6	0.5 % Ultrastr VN3 + 7 % Couresit 8113 + 2 % S689	15 %	82 %	107 %	108 %	105 %	63 %	106 %	83 %	107 %	107 %	107 %	104 %	88 %
7	0.5 % Ultrastr VN3 + 7 % Couresit 8113 + 3 % S689	15 %	90 %	109 %	110 %	105 %	84 %	117 %	76 %	109 %	126 %	126 %	128 %	58 %
8	0.5 % Ultrastr VN3 + 7 % Couresit 8113 + 4 % S689	15 %	96 %	111 %	114 %	111 %	64 %	117 %	75 %	113 %	118 %	119 %	114 %	84 %
9	0.5 % Ultrastr VN3 + 7 % Couresit 8113 + 5 % S689	15 %	88 %	112 %	115 %	112 %	94 %	120 %	74 %	113 %	125 %	123 %	117 %	81 %
10	0.5 % Ultrastr VN3 + 7 % Couresit 8113 + 6 % S689	15 %	85 %	114 %	116 %	112 %	94 %	120 %	74 %	115 %	122 %	122 %	117 %	75 %
11	1 % Couresit 8113 + 5 % S689	15 %	87 %	113 %	116 %	114 %	92 %	121 %	74 %	114 %	125 %	120 %	125 %	78 %

*Calificación de los materiales y retención promedio de los materiales del compuesto de referencia que no contiene MRF en comparación con el compuesto de referencia que contiene MRF sin tratamiento

En la Tabla 4 Ultrasil VN3 es SiO_2 , dióxido de silicio amorfo producido sintéticamente (Evonik), Coupsil 8113 es sílice precipitada, superficie modificada con organosilano Si 69 (Evonik) y silano (Si69) es un silano polifuncional (polisulfuro) (Evonik).

- 5 En la Tabla 4 se observará que las muestras # 1-5 (que contienen 0.5 % de Ultrasil VN3 y entre 2-6 % de silano (Si69)) muestran una calificación de mejora de entre 19.7 % y 65 %. Las muestras # 6-10 (que contienen 0.5 % de Ultrasil VN3, 1 % de Coupsil 8113 y entre 2-6 % de silano (Si69)) muestran una calificación de mejora de entre 36.5 % y 71.9 %. La muestra # 11 (que contiene 1 % de Coupsil 8113 y 5 % de silano (Si69)) muestra la mejor calificación de mejora del 78.8 %.
- 10 Los presentes inventores descubrieron que Ultrasil VN3 es un agente espolvoreador muy eficaz para desaglomerar las partículas de caucho después del proceso de molienda criogénica. Es necesario realizar una desaglomeración para tamizar eficazmente la fracción que tiene la distribución de tamaño de partícula deseada ($D95 < 180$ micrómetros) y eliminar las partículas de gran tamaño para su posterior procesamiento. Claramente, cuando las partículas de polvo están pegadas entre sí no se pueden clasificar de acuerdo con su tamaño. El proceso de desaglomeración también es importante para maximizar el área superficial del polvo para garantizar que los productos químicos de activación 15 tengan la posibilidad de cubrir la máxima cantidad del área superficial del polvo. Ultrasil VN3 - que es altamente receptivo a la reacción de hidrofobación y condensación con silano Si69 - también desempeña un papel en la etapa de activación.
- 20 Los presentes inventores descubrieron que Coupsil 8113 tiene una eficacia similar a la de Ultrasil VN3 como agente espolvoreador/desaglomerante. Sin embargo, Coupsil 8113 desempeña un papel más importante que Ultrasil VN3 como producto químico de activación porque está recubierto con aproximadamente un 11 % de Si69. Por lo tanto, por ejemplo, Coupsil 8113 puede reemplazar completamente a Ultrasil VN3 como agente espolvoreador, lo que significa que no sería necesario utilizar VN3 en absoluto.
- 25 Los presentes inventores encontraron que una combinación de Coupsil 8113 (con una concentración de 1% en peso y Si69 a una concentración de 4% en peso proporciona buenos resultados. Si69 también funciona bien a una concentración del 6% en peso sin usar Coupsil 8113 pero con el uso del agente espolvoreador (0.25-0.5% en peso de Ultrasil VN3), pero dicha opción tiene un coste menos atractivo que agregar 1% en peso de Coupsil 8113 + 4% en peso de Si69.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar polvos de caucho micronizado funcionalizados que comprende moler una materia prima granulada de caucho, clasificar por tamaño y almacenar los polvos de caucho micronizado así obtenidos, en el que durante el proceso de molienda se usa un agente para evitar que las partículas de polvo de caucho se peguen entre sí, en el que el agente durante el proceso de molienda se elige del grupo de sílice precipitada amorfa sintética y sílice precipitada amorfa sintética tratada con silano, o una combinación de las mismas, y en el que dicha clasificación por tamaño proporciona al menos dos corrientes de productos de polvos de caucho micronizado, que comprenden una corriente de malla 80 y una corriente de malla 40, en la que al menos una de la corriente de producto de polvos de caucho micronizado de malla 80 y la corriente de producto de polvos de caucho micronizado de malla 40 se pone en contacto con un agente, en la que el agente después de la clasificación por tamaño se elige del grupo de sílice precipitada amorfa sintética, sílice precipitada amorfa sintética tratada con silano, organosilano y peróxido orgánico, o una combinación de los mismos para obtener dicho producto en polvo de caucho micronizado funcionalizado.
- 5 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad total del agente durante el proceso de molienda está en el intervalo de 0.1-4.0 % en peso, preferiblemente de 0.3-1,5% en peso, con base en el peso total de los polvos de caucho micronizado.
- 10 3. Un método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente durante el proceso de molienda está en un estado esponjoso y el área superficial BET del agente está entre 50 y 250 m²/g, preferiblemente entre 140 y 190 m²/g.
- 15 4. Un método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente durante el proceso de molienda es sílice precipitada amorfa sintética tratada con silano.
- 20 5. Un método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el proceso de molienda de la materia prima granulada de caucho comprende un proceso de molienda de dos etapas, a saber:
- 25 a) molienda al ambiente, seguida de
- b) molienda criogénica, en la que especialmente la etapa b) se lleva a cabo en un intervalo de -40 a -80 °C para una materia prima granulada de caucho que comprende caucho natural y en un intervalo de -20 a -60 °C para una materia prima granulada de caucho que comprende caucho natural y caucho de estireno-butadieno.
- 30 6. Un método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el tamaño de partícula de la materia prima granulada de caucho antes del proceso de molienda es de 2-5 mm, en el que el tamaño de partícula de la materia prima granulada de caucho después de a) la molienda a temperatura ambiente es preferiblemente de 0,1-0,8 mm.
- 35 7. Un método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que la materia prima granulada de caucho se elige del grupo de caucho natural, caucho de polisopreno sintético, caucho con alto contenido de cis-1,4-polibutadieno, caucho de polibutadieno con contenido medio de vinilo, caucho de polibutadieno con alto contenido de vinilo, caucho de estireno-butadieno en emulsión, caucho de estireno-butadieno en solución, caucho de estireno-isopreno-butadieno, caucho de estireno-isopreno, caucho de butilo, caucho de clorobutilo, caucho de bromobutilo, caucho de polinorborneno, caucho de etileno-propileno (EPR), caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de nitrilo, caucho de nitrilo carboxilado, caucho de policloropreno (caucho de neopreno), cauchos de polisulfuro, cauchos poliacrílicos, cauchos de silicona, cauchos de polietileno clorosulfonados, y diversas mezclas de los mismos.
- 40 8. Un método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos una de la corriente de producto de polvos de caucho micronizado de malla 80 y la corriente de producto de polvos de caucho micronizado de malla 40 se pone en contacto con un tipo de polisulfuro o un tipo de disulfuro de organosilano.
- 45 9. Un producto de polvo de caucho micronizado funcionalizado obtenido de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad total del agente durante el proceso de molienda para evitar que las partículas de polvo de caucho se peguen entre sí es un intervalo de 0.1-4.0 % en peso, preferiblemente de 0.3-1,5 % en peso, con base en el peso total de los polvos de caucho micronizado, en el que el agente durante el proceso de molienda se elige del grupo de sílice precipitada amorfa sintética y sílice precipitada amorfa sintética tratada con silano, o una combinación de los mismos.
- 50 10. Una formulación de caucho que comprende al menos un caucho natural o sintético, un polvo de caucho micronizado funcionalizado de acuerdo con la reivindicación 9 y opcionalmente uno o más de coadyuvantes de procesamiento, antidegradantes, rellenos, aceleradores y agentes de curado caracterizado por que dicha formulación de caucho comprende al menos un componente de activación elegido del grupo de silano, látex NR, peróxidos orgánicos, polioctenámero, agentes de curado, cera de polietileno, caucho de estireno butadieno en emulsión (eSBR), caucho de acrilonitrilo butadieno líquido (NBR), óxido de zinc y azufre coloidal.
- 55 11. Una formulación de caucho de acuerdo con la reivindicación 10, en la que la cantidad de componente(s) de activación está en un intervalo de 2-20 % en peso, con base en el peso total de la formulación de caucho.

12. Una formulación de caucho de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 10-11, en la que el componente de activación es silano, en la que la cantidad de silano está preferiblemente en un intervalo de 1-10 % en peso, más preferiblemente 5-9 % en peso, con base en el peso total de la formulación de caucho.
- 5 13. Una formulación de caucho de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 10-11, en la que el componente de activación es una combinación de silano y látex NR, en la que la cantidad de silano está preferiblemente en un intervalo de 5-9 en peso y la cantidad de látex NR está preferiblemente en un intervalo de 4-8 % en peso, con base en el peso total de la formulación de caucho.
14. Un método para fabricar un producto de caucho con base en un lote de mezcla maestra natural o sintética, que comprende:
- 10 i) una etapa de proporcionar un producto en polvo de caucho micronizado funcionalizado de acuerdo con la reivindicación 9,
- ii) una etapa de provisión de un lote de mezcla maestra natural o sintética, y
- iii) una etapa de mezcla del producto de i) y el lote de mezcla maestra de ii) para producir el producto de caucho, en la que dicha etapa de mezcla es una etapa de coextrusión.
- 15 15. Un método de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicha etapa de mezcla se lleva a cabo en presencia de uno o más componentes adicionales, elegidos del grupo de caucho natural, caucho sintético, peptizador, negro de humo, negro de humo recuperado, sílice, ácido esteárico, retardador de curado, antidegradantes y plastificante.
16. Producto de caucho sólido obtenido de acuerdo con el método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 14-15.