



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 272 080**

(51) Int. Cl.:
C09C 1/56 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (86) Número de solicitud europea: **99937378 .0**
(86) Fecha de presentación : **22.07.1999**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1100849**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **23.05.2001**

(54) Título: **Procedimiento para preparar productos de carbono recubiertos con sílice.**

(30) Prioridad: **24.07.1998 US 93984 P**

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

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2007

(72) Inventor/es: **Mehos, Gregory, John y
Tu, Hairuo**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2007

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

ES 2 272 080 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

Procedimiento para preparar productos de carbono recubiertos con sílice.

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a productos de carbono recubiertos con sílice y procedimientos para preparar productos de carbono recubiertos con sílice. Preferentemente, la sílice se recubre sobre productos de carbono, tales como negro de humo, sin formar partículas de sílice que permanecen libres. La presente invención también proporciona un medio para retirar cationes metálicos durante la fabricación de productos de carbono recubiertos con sílice.

Los negros de humo se usan ampliamente como pigmentos, cargas y agentes de refuerzo en la composición y preparación de compuestos elastoméricos usados en la fabricación de neumáticos. Generalmente se producen en un reactor de tipo horno mediante pirólisis de una materia prima hidrocarbonada con gases de combustión calientes para producir productos de combustión que contienen negro de humo particulado. El negro de humo existe en forma de agregados. Los agregados están formados a su vez de partículas de negro de humo. Los negros de humo se caracterizan generalmente sobre la base de propiedades analíticas que incluyen, pero no se limitan a, tamaño de partícula y área superficial específica, tamaño del agregado, forma y distribución y propiedades químicas y físicas de la superficie. Las propiedades de los negros de humo se determinan analíticamente mediante ensayos conocidos para aquellos expertos en la materia. Por ejemplo, el área superficial por adsorción de nitrógeno (medido mediante el procedimiento de ensayo de ASTM D3037 - Método A) es una medida del área superficial específica. La absorción de ftalato de dibutilo del negro de humo molido (CDBP) y no molido (DBP) (medido mediante los procedimientos de ensayo de ASTM D3493-86 y D2414-93, respectivamente) se refiere a la estructura del agregado. Las propiedades de un negro de humo dado dependen de las condiciones de fabricación y pueden modificarse, por ejemplo, alterando la temperatura, presión, materia prima, tiempo de permanencia, temperatura de extinción, caudal y otros parámetros.

Generalmente, en la producción de neumáticos es deseable emplear compuestos que contienen negro de humo cuando se elabora la banda de rodadura y otras partes del neumático. Por ejemplo, un compuesto de banda de rodadura adecuado empleará un elastómero formulado para proporcionar alta resistencia a la abrasión y buen equilibrio de histéresis a diferentes temperaturas. Es deseable un neumático que tenga una alta resistencia a la abrasión ya que la resistencia a la abrasión es proporcional a la duración del neumático. Las propiedades físicas del negro de humo pueden influir directamente sobre la resistencia a la abrasión y la histéresis del compuesto de banda de rodadura. Generalmente, un negro de humo con un área superficial alta y tamaño de partícula pequeño conferirá una alta resistencia a la abrasión e histéresis al compuesto de banda de rodadura. La carga de negro de humo también afecta a la resistencia a la abrasión de los compuestos elastoméricos. La resistencia a la abrasión aumenta con el aumento de carga, al menos hasta un punto óptimo, más allá del cual disminuye realmente la resistencia a la abrasión.

La histéresis de un compuesto elastomérico se refiere a la energía disipada bajo deformación cíclica. En otras palabras, la histéresis de una composición elastomérica se refiere a la diferencia entre la energía aplicada para deformar el elastómero y la energía liberada cuando recupera su estado inicial no deformado. La histéresis se caracteriza por una tangente de pérdidas, $\tan \delta$, que es una relación del módulo de pérdidas con respecto al módulo de almacenamiento (es decir, el módulo viscoso con respecto al módulo elástico). Los neumáticos fabricados con un compuesto de banda de rodadura de neumático que tiene una histéresis más baja medida a temperaturas más altas, tales como 40°C o superiores, tendrán resistencia a la rodadura reducida que, a su vez, da como resultado un consumo reducido de combustible por el vehículo que usa el neumático. Al mismo tiempo, una banda de rodadura de neumático con un valor de histéresis más alto medido a baja temperatura, tal como a 0°C o inferior, dará como resultado un neumático con alta tracción en mojado y resistencia al deslizamiento que aumentará la seguridad de conducción. Por tanto, se puede decir que un compuesto de banda de rodadura de neumático que presenta baja histéresis a altas temperaturas y alta histéresis a bajas temperaturas tiene un buen equilibrio de histéresis.

La sílice también se usa como agente de refuerzo (o carga) para elastómeros. Sin embargo, el uso de sílice sola como agente de refuerzo para elastómero conduce a un escaso rendimiento en comparación con los resultados obtenidos con negro de humo solo como agente de refuerzo. Se especula que una fuerte interacción carga-carga y una pobre interacción carga-elastómero explican el escaso rendimiento de la sílice. La interacción sílice-elastómero puede mejorarse uniendo químicamente los dos con un agente de acoplamiento químico tal como tetrasulfano de bis(3-trietoxisililpropilo) (TESPT), comercialmente disponible como A-1210 de Witco, EE.UU., y Si-69 de Degussa AG, Alemania. Los agentes de acoplamiento tales como TESPT crean un enlace químico entre el elastómero y la sílice, acoplándose así la sílice al elastómero.

Cuando la sílice se acopla químicamente al elastómero se mejoran diversas características de rendimiento de la composición elastomérica resultante. Cuando se incorpora en neumáticos de vehículos, tales compuestos elastoméricos proporcionan una mejora del equilibrio de histéresis. Sin embargo, los compuestos elastoméricos que contienen sílice como agente de refuerzo primario presentan baja conductividad térmica, alta resistividad eléctrica, alta densidad y escasa procesabilidad.

Cuando el negro de humo se utiliza solo como agente de refuerzo en composiciones elastoméricas, no se acopla químicamente al elastómero, pero la superficie del negro de humo proporciona muchos sitios para interaccionar con el elastómero. Aunque el uso de un agente de acoplamiento con negro de humo pueda proporcionar alguna mejora en

el rendimiento a una composición elastomérica, la mejora no es comparable a la obtenida cuando se usa un agente de acoplamiento con sílice.

Un procedimiento para mejorar las propiedades del negro de humo de manera que sus propiedades puedan ser comparables a las de la sílice es recubrir el negro de humo con sílice. En la solicitud de patente japonesa pendiente de examen (Kokai) número 63-63755 se describe un procedimiento. El negro de humo se dispersa en agua, seguido por ajuste del pH a entre 10 y 11 y mantenimiento de la temperatura a al menos 70°C. Durante ese tiempo se añade una disolución diluida de silicato de sodio. Entonces, mediante la reducción del pH a entre 6,5 y 7 se hace que el silicato de sodio hidrolice, produciendo que la sílice amorfa se adhiera a o se deposite en la superficie de las partículas de negro de humo. Entonces se filtra la suspensión y las partículas de negro de humo recubiertas se lavan para intentar retirar el sodio disuelto. Entonces se secan los negros recubiertos con sílice. En la patente europea número 0799867 se detalla un procedimiento similar para producir superficie de negro de humo tratada con sílice, que implica dispersar negro de humo en agua, hacer reaccionar un silicato metálico y un ácido en la dispersión y posteriormente llevar el pH de la dispersión a no más de 7. La patente del Reino Unido número 972.626 y la patente de los EE.UU. número 5.679.728 declara que tales negros de humo recubiertos con sílice pueden usarse en formulaciones de cauchos. El documento WO98/13428 también describe negros de humo recubiertos con sílice que pueden incluirse en composiciones elastoméricas.

Una desventaja de un procedimiento tal para preparar un negro de humo recubierto con sílice es la posibilidad de formar partículas de sílice que permanecen libres. Las disoluciones de silicato de sodio contienen tanto ácido silícico como partículas de sílice, la mayoría de 2-3 nm de diámetro, pero algunas de hasta 5-10 nm de diámetro. Como se reduce el pH, hay una tendencia de las partículas de sílice más grandes a volverse incluso más grandes y a desaparecer las partículas pequeñas. Por tanto, hay una alta probabilidad de que, además del negro de humo recubierto con sílice, haya un gran número de partículas de sílice que permanecen libres. No se desea sílice que permanezca libre debido a que las interacciones carga-carga en los compuestos de caucho serán altas, lo que produce un deterioro del rendimiento de los compuestos de banda de rodadura de neumático.

Otra desventaja del procedimiento descrito por el documento Kokai número 63-63755 es que el negro de humo recubierto con sílice debe filtrarse y lavarse para intentar retirar el sodio disuelto que está en forma de óxido de disodio (Na_2O) o hidróxido sódico (NaOH), siendo ambos corrosivos. Debido a su pequeño tamaño de partícula, las suspensiones de negro de humo son difíciles de filtrar y las etapas de filtración para aislar el negro de humo recubierto con sílice consumen tiempo y son costosas.

Resumen de la presente invención

En una realización de la presente invención, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un producto de carbono recubierto con sílice. El procedimiento comprende poner en contacto un medio acuoso y un producto de carbono con una disolución que comprende un silicato que tiene menos de aproximadamente 750 ppm de iones metálicos durante un tiempo y temperatura suficientes para formar el producto de carbono recubierto con sílice. Preferentemente, el medio acuoso es una suspensión acuosa que contiene el producto de carbono.

En otra realización de la presente invención, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un producto de carbono recubierto con sílice poniendo en contacto un medio acuoso y un producto de carbono con una disolución que comprende ácido monosilícico durante un tiempo y temperatura suficientes para formar un producto de carbono recubierto con sílice.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar un producto de carbono recubierto con sílice que comprende intercambiar iones metálicos en una disolución que comprende silicato metálico por iones hidrógeno y poner en contacto un medio acuoso y un producto de carbono con la disolución durante un tiempo suficiente y a una temperatura suficiente para formar un producto de carbono recubierto con sílice.

Por tanto, la presente invención se refiere a una pluralidad de productos de carbono recubiertos con sílice, en la que cada producto de carbono recubierto con sílice está sustancial y uniformemente recubierto con sílice, y la pluralidad de productos recubiertos con sílice están en ausencia sustancial de partículas de sílice libre y/o iones metálicos.

Debe entenderse que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son sólo a modo de ejemplo y explicativas y pretenden proporcionar una explicación adicional de la presente invención, como se reivindica.

60 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una microfotografía de un negro de humo recubierto con sílice reducido a cenizas ampliado 200.000 veces.

65 La figura 2 es una microfotografía que muestra una muestra reducida a cenizas de un segundo negro de humo recubierto con sílice ampliado 200.000 veces.

Descripción detallada de la presente invención

En general, la presente invención se refiere a procedimientos para preparar un producto de carbono recubierto con sílice y además se refiere a productos de carbono recubiertos con sílice que preferentemente proporcionan un recubrimiento más uniforme de sílice sobre el producto de carbono, preferentemente en ausencia sustancial de partículas de sílice libre.

Para los fines de la presente invención, el producto de carbono puede ser negro de humo, polvo de grafito, una fibra de grafito, una fibra de carbono, un tejido de carbono, un producto de carbono vítreo y un producto de carbono activado tal como carbono activado, carbón vegetal activado y mezclas de los mismos. Se prefieren formas finamente divididas de los anteriores. Preferentemente, el producto de carbono es negro de humo.

El producto de carbono, para los fines de la presente invención, también puede ser un agregado que comprende una fase de carbono y una fase de especies que contienen silicio como se describe en las patentes de los EE.UU. números 08/446.141 y 08/446.142 y en la publicación PCT número WO96/37547. El producto de carbono, para los fines de la presente invención, también puede ser un agregado que comprende una fase de especies que contienen metal y una fase de carbono tal como aquellas descritas en la solicitud de los EE.UU. número 08/828.785, que se incorpora en su totalidad mediante referencia en este documento.

Cualquiera de los productos de carbono puede tener uno o más grupos orgánicos unidos en el producto de carbono. Ejemplos de tales grupos orgánicos incluyen grupos orgánicos que comprenden un grupo aromático o un grupo alquilo C₁-C₁₂ que están unidos preferentemente de manera directa sobre el producto de carbono. Se prefieren especialmente grupos orgánicos que promueven la dispersibilidad en agua del producto de carbono, tales como grupos orgánicos que comprenden un grupo aromático con un grupo iónico o ionizable. Ejemplos específicos de tales grupos iónicos e ionizables incluyen, pero no se limitan a, grupo ácido sulfónico o una sal del mismo, grupo ácido sulfínico o una sal del mismo, grupo ácido carboxílico o una sal del mismo, un grupo ácido fosfónico o una sal del mismo o un grupo amonio o fosfonio cuaternario. Ejemplos específicos de grupos orgánicos se describen en las publicaciones PCT números WO96/18696, WO96/18688 y WO96/18695, y las patentes de los EE.UU. números 5.554.739, 5.571.311, 5.630.868; 5.672.198; 5.707.432; 5.713.988; 5.803.959; 5.895.522; 5.885.335; 5.851.280 y 5.698.016.

Cuando el producto de carbono recubierto con sílice, tal como negro de humo, va a usarse en aplicaciones de neumáticos tales como en una formulación de banda de rodadura de neumático, se prefiere que el producto de carbono sea un negro de humo y tenga un área superficial de nitrógeno de aproximadamente 90 a aproximadamente 250 m²/g y un área superficial externa o área t de aproximadamente 90 a aproximadamente 150 m²/g. El área t se determina siguiendo la preparación de muestras y el procedimiento de medición descrito en ASTM D3037 - Método A para el área superficial de nitrógeno. Para esta medición, la isoterma de adsorción de nitrógeno se extiende hasta 0,55 de presión relativa. La presión relativa es la presión (P) dividida por la presión de saturación (P_o) (la presión a la que condensa el nitrógeno). Entonces, el espesor de la capa de adsorción (t_L) se calcula usando la relación:

$$t_L = \frac{13,99}{\sqrt{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_o}\right)}}$$

Entonces se representa el volumen de nitrógeno adsorbido frente a t_L. Por los puntos de datos se ajusta entonces una línea recta para valores entre 3,9 y 6,2 Angstroms. El área t se obtiene de la pendiente de la línea del siguiente modo:

$$\text{Área } t(\text{m}^2/\text{g}) = 15,47 * \text{pendiente}$$

El negro de humo tiene preferentemente una absorción de DBP de aproximadamente 90 a aproximadamente 180 ml/100 g. Aunque los intervalos del área superficial de nitrógeno y el área t son representativos de negros de humo que se usan para compuestos de banda de rodadura de neumático, la invención no se limita a cargas de negro de humo con estas especificaciones.

Para los fines de la presente invención, el producto de carbono puede tener generalmente cualquier área superficial de nitrógeno, parámetro y/o área superficial externa o área t.

Con respecto a los procedimientos para preparar los productos de carbono recubiertos con sílice de la presente invención, se ponen en contacto medio acuoso (por ejemplo agua) y un producto de carbono con una disolución que contiene al menos un silicato, en la que el silicato tiene menos de aproximadamente 750 ppm de iones metálicos. El medio acuoso y el producto de carbono se ponen en contacto con la disolución que contiene el silicato durante un tiempo suficiente y a una temperatura suficiente para formar los productos de carbono recubiertos con sílice de la presente invención. El medio acuoso puede contener el producto de carbono y, por tanto, estar en forma de una suspensión acuosa. Con respecto a la suspensión acuosa, cualquier cantidad de producto de carbono puede estar presente con tal que se mantenga una suspensión acuosa. Preferentemente, en la suspensión acuosa puede estar presente de

ES 2 272 080 T3

aproximadamente el 1% a aproximadamente el 20% en peso de un producto de carbono, y más preferentemente de aproximadamente el 2% a aproximadamente el 7% en peso y, lo más preferentemente, en la suspensión acuosa puede estar presente aproximadamente el 5% en peso de un producto de carbono, siendo el porcentaje restante agua o un líquido basado en agua.

5 Como se ha indicado anteriormente, el medio acuoso y el producto de carbono pueden añadirse por separado o ponerse en contacto con la disolución que contiene el silicato. Por ejemplo, el producto de carbono puede colocarse en una granuladora y puede añadirse agua por separado. Además, la disolución que contiene el silicato también puede añadirse en cualquier momento. En un procedimiento tal, la cantidad del producto de carbono puede ser cualquier 10 cantidad con tal que haya medio acuoso suficiente, tal como agua, para permitir el recubrimiento del producto de carbono con la disolución que contiene el silicato. Por ejemplo, en una operación de granulado tal pueden usarse cantidades de hasta el 50% en peso de negro de humo, basado en el peso de todos los componentes presentes. Las 15 cantidades de agua normalmente usadas con el granulado de productos de carbono pueden ser suficientes para formar los productos de carbono recubiertos con sílice de la presente invención una vez que se haya añadido la disolución que contiene el silicato. Cantidades normales pueden incluir de aproximadamente 100 a aproximadamente 150 partes de agua por 100 partes de producto de carbono.

Además del producto de carbono, en la suspensión acuosa pueden estar presentes otros componentes tales como dispersantes, tensioactivos, estabilizantes y agentes de tamponamiento. Los diversos componentes opcionales pueden 20 estar presentes en cantidades convencionales y la presencia de un tensioactivo puede ayudar a hacer el producto de carbono más dispersable en el medio acuoso con el fin de obtener un recubrimiento uniforme de sílice en el producto de carbono. La presencia de un tensioactivo puede no ser necesaria si se usa un producto de carbono que contiene o tiene un grupo orgánico unido al mismo que hace que el producto de carbono sea suficientemente dispersable en el medio acuoso para los fines de la presente invención.

25 Para los fines de la presente invención, la temperatura del medio acuoso, y preferentemente suspensión, puede ser cualquier temperatura que permita que la sílice se forme y recubra el producto de carbono. Preferentemente, la temperatura del medio acuoso y el producto de carbono es al menos 70°C, y más preferentemente es de aproximadamente 70°C a aproximadamente 100°C, y lo más preferentemente es de aproximadamente 80°C a aproximadamente 85°C. 30 Además, aunque el medio o la suspensión acuosa puedan tener cualquier pH, se prefiere que el medio o la suspensión acuosa tengan un pH de aproximadamente 4 a aproximadamente 10, y más preferentemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 7. El pH del medio o suspensión acuosa puede ajustarse a cualquier pH deseado con el uso de una base o ácido como es conocido para aquellos expertos en la materia. Para controlar el pH se usa preferentemente un ácido o base libre de componentes metálicos tal como compuestos basados en amoniaco.

35 El silicato está sustancialmente libre de iones metálicos, teniendo menos de aproximadamente 750 ppm de iones metálicos, y preferentemente aproximadamente 500 ppm o menos, e incluso más preferentemente de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 350 ppm, y lo más preferentemente iones metálicos insignificantes o no presentes. Preferentemente, el silicato es un ácido silícico que también puede incluir especies que contienen silicio iónico tales 40 HSiO_3^- y SiO_3^{2-} . También pueden estar presentes otras especies que contienen silicio. Preferentemente, el silicato es un ácido monosilícico. Por tanto, generalmente puede estar presente agua como parte de la disolución que contiene el silicato.

45 La disolución que contiene el silicato que tiene menos de aproximadamente 750 ppm de iones metálicos puede prepararse de varias formas. Preferentemente, en un recipiente aparte se pone en contacto un silicato metálico, tal como silicato de sodio o silicato de potasio, con una resina de intercambio catiónico de ácido fuerte que intercambiará los cationes metálicos del silicato, dejando la sílice en forma de un silicato que sustancialmente no tiene iones metálicos presentes, tal como en forma de un ácido monosilícico y/o especies iónicas del mismo. Esencialmente, la resina de intercambio catiónico de ácido fuerte intercambia los iones metálicos por iones hidrógeno.

50 Preferentemente, el silicato metálico es un silicato metálico soluble en agua y más preferentemente es silicato de sodio o silicato de potasio. Además, se prefiere que el silicato metálico contenga dióxido de silicio (SiO_2) de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 30% en peso y más preferentemente de aproximadamente el 3% a aproximadamente el 5% en peso. Además, se prefiere que la relación dióxido de silicio-óxido de sodio sea aproximadamente 3,2 o inferior y más preferentemente inferior a aproximadamente 2,5, que puede lograrse usando una base tal como amoniaco o hidróxido sódico, que también puede llevar a que la disolución que comprende el silicato tenga un pH superior a aproximadamente 12 y más preferentemente aproximadamente 12,5. Cuando se alcanzan tales condiciones, preferentemente desaparecerá la mayoría de las especies de polisiloxano en la disolución que contiene el silicato y la disolución contendrá ácido silícico ($\text{Si}(\text{OH})_4$) y especies que contienen silicio iónico que incluyen HSiO_3^- 55 y SiO_3^{2-} . Generalmente, con tales condiciones preferidas, todo el silicio estará esencialmente en una forma monomérica. En otra realización de la presente invención están presentes polisiloxanos que pueden llevar a la formación de una mezcla de un producto de carbono recubierto con sílice en combinación con sílice, que puede tener ciertas propiedades beneficiosas.

65 Ejemplos de resinas de intercambio catiónico adecuadas incluyen, pero no se limitan a, HGR-W2 Dowex de Dow Chemical Company, EE.UU., y Amberlite de Rohm and Haas Company, EE.UU. Durante el intercambio catiónico se reduce el pH del silicato a medida que se intercambian más iones metálicos con iones hidrógeno, eliminándose así especies de sílice iónica y formándose ácido monosilícico adicional. Generalmente, la disolución de ácido monosilícico

ES 2 272 080 T3

formada por este procedimiento está sobresaturada y formará sílice de polisiloxano mediante condensación o precipitación sobre una superficie. Por consiguiente, el ácido monosilílico sobresaturado está en una forma que recubrirá ventajosamente el producto de carbono con sílice en la superficie del producto de carbono.

5 Se prefiere retirar o eliminar sustancialmente las especies de polisiloxano que puedan estar presentes en la disolución que contiene el silicato metálico antes de poner en contacto la disolución con una resina de intercambio catiónico de ácido fuerte.

10 Por tanto, para los fines de la presente invención, la disolución de silicato metálico y el medio o suspensión acuosa que contiene el producto de carbono pueden pasarse simultáneamente a través de la resina de intercambio iónico o, alternativamente, la disolución de sílicato metálico puede pasarse por separado a través de una resina de intercambio iónico y entonces ponerse en contacto con el medio o suspensión acuosa que contiene los productos de carbono. El modo en el que se pone en contacto el medio o la suspensión acuosa que contiene los productos de carbono con la disolución que comprende el silicato que tiene menos de aproximadamente 750 ppm de iones metálicos puede realizarse de cualquier modo, tal como mezclando el medio o la suspensión acuosa con la disolución mediante agitación u otro medio mecánico o cualquier otro medio de poner en contacto dos disoluciones entre sí.

20 Con el procedimiento de la presente invención puede controlarse la morfología de la sílice que recubre el producto de carbono controlando el pH del medio o la suspensión acuosa que contiene el producto de carbono. Por ejemplo, si el pH del medio o la suspensión acuosa es de aproximadamente 7 o inferior, la sílice estará generalmente en forma de un recubrimiento fino que cubre total o parcialmente el producto de carbono. Por otro lado, si el pH del medio o la suspensión acuosa es 7 o superior, la sílice estará generalmente en forma de pequeñas partículas que se agregan alrededor del producto de carbono, por ejemplo, partículas que tienen un tamaño de aproximadamente 5 a 25 aproximadamente 10 mm y más preferentemente de aproximadamente 7 a aproximadamente 8 mm de tamaño. En cualquier caso, la sílice que recubre el producto de carbono es de naturaleza sustancialmente uniforme y evita cualquier partícula de sílice libre que sea del mismo tamaño que los productos de carbono presentes y más preferentemente evita o evita sustancialmente la presencia de cualquier partícula de sílice libre.

30 Con los procedimientos de la presente invención, los productos de carbono recubiertos con sílice están preferentemente libres de iones metálicos tales como sodio y, por tanto, evita cualquier etapa de lavado necesaria para retirar los iones metálicos. Una vez formados, los productos de carbono recubiertos con sílice pueden retirarse del medio o suspensión acuosa mediante cualquier medio de aislamiento tal como filtración seguida por secado o la suspensión puede alimentarse a una secadora por pulverización para separar los productos de carbono recubiertos con sílice del agua.

40 Cualquier elastómero adecuado puede combinarse con los productos de carbono recubiertos con sílice para proporcionar compuestos elastoméricos. Tales elastómeros incluyen, pero no se limitan a, homo o copolímeros de 1,3-butadieno, estireno, isopreno, isobutileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, acrilonitrilo, etileno y propileno. Preferentemente, el elastómero tiene una temperatura de transición vítrea (Tg), como se mide mediante colorimetría diferencial de barrido (DSC), que oscila de aproximadamente -120°C a aproximadamente 0°C. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho natural, polibutadieno, poliisopreno y sus derivados extendidos con aceite. También pueden usarse mezclas de cualquiera de los anteriores.

45 Entre los cauchos adecuados para su uso con la presente invención están el caucho natural y sus derivados tales como caucho clorado. Los productos de carbono recubierto con sílice también pueden usarse con cauchos sintéticos tales como: copolímeros de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 70 por ciento en peso de estireno y de aproximadamente el 90 a aproximadamente el 30 por ciento en peso de butadieno, tales como copolímero de 19 partes de estireno y 81 partes de butadieno, un copolímero de 30 partes de estireno y 70 partes de butadieno, un copolímero de 43 partes de estireno y 57 partes de butadieno y un copolímero de 50 partes de estireno y 50 partes de butadieno; polímeros y copolímeros de dienos conjugados tales como polibutadieno, poliisopreno, policloropreno y similares, y copolímeros de tales dienos conjugados con un monómero que contiene grupos etilénicos, copolimerizable con ellos, tales como estireno, metilestireno, cloroestireno, acrilonitrilo, 2-vinilpiridina, 5-metil-2-vinilpiridina, 5-etil-2-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, acrilatos sustituidos con alquilo, vinilcetona, metilisopropenilcetona, éter de metilvinilo, ácidos carboxílicos de alfametileno y los ésteres y amidas de los mismos, tales como amida de ácido acrílico y de ácido dialquilacrílico; también son adecuados para su uso en este documento copolímeros de etileno y otras alfa olefinas superiores tales como propileno, 1-buteno y 1-penteno.

50 Por tanto, las composiciones de caucho de la presente invención pueden contener un elastómero, agentes de curado, carga de refuerzo, un agente de acoplamiento y, opcionalmente, varios adyuvantes de tratamiento, extendedores de aceite y antidegradantes. Además de los ejemplos anteriormente mencionados, el elastómero puede ser, pero no se limita a, polímeros (por ejemplo, homopolímeros, copolímeros y terpolímeros) fabricados a partir de 1,3-butadieno, estireno, isopreno, isobutileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, acrilonitrilo, etileno, propileno y similares. Se prefiere que estos elastómeros tengan un punto de transición vítrea (Tg), como se mide mediante DSC, entre -120°C y 0°C. 55 Ejemplos de tales elastómeros incluyen poli(butadieno), poli(estireno-cobutadieno) y poli(isopreno).

Las composiciones elastoméricas descritas en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, composiciones vulcanizadas (VR), productos vulcanizados termoplásticos (TPV), elastómeros termoplásticos (TPE) y poliolefinas

ES 2 272 080 T3

termoplásticas (TPO). Los materiales de TPV, TPE y TPO se clasifican además por su capacidad para ser extruidos y moldeados varias veces sin pérdida de características de rendimiento.

- Las composiciones elastoméricas pueden incluir uno o más agentes de curado tales como, por ejemplo, azufre, 5 donantes de azufre, activadores, aceleradores, peróxidos y otros sistemas usados para efectuar la vulcanización de la composición elastomérica.

Los compuestos elastoméricos resultantes que contienen los productos de carbono recubiertos con sílice de la presente invención y opcionalmente contienen uno o más agentes de acoplamiento pueden usarse para diversos productos 10 elastoméricos tales como un compuesto de banda de rodadura, compuesto de capa debajo de la banda de rodadura, compuesto de flanco, compuesto nivelador de alambre, compuesto de revestimientos interiores de goma, ceja, vértice, cualquier compuesto usado en carcasa y otros componentes para neumáticos de vehículos, productos de caucho industrial, cierres, correas dentadas, correas de transmisión de potencia y otros artículos de caucho.

15 La presente invención se aclarará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos que pretenden ser meros ejemplos de la presente invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

A un recipiente de vidrio de 2 l equipado con un agitador mecánico y camisa de calentamiento se añadieron 380 g de agua desionizada (DI). El agitador se encendió y el agua se calentó a 80-85°C. Entonces se añadieron 25 cuidadosamente veinte gramos de negro de humo esponjoso que tenía un área t de 135 m²/g y un DBP molido de 106 ml/100 g para preparar una suspensión de negro de humo que contenía 5% en peso de negro de humo y 95% en peso de agua.

En un recipiente de vidrio separado se añadieron 14,4 g de disolución de silicato de sodio (silicato de sodio N 30 fabricado por PQ Corporation, EE.UU.) que contenía 28,7% de SiO₂ y 8,9% de Na₂O en peso. Entonces se diluyó la disolución de silicato con 165 g de agua DI. Para retirar las moléculas de polisiloxano de la disolución se aumentó el pH a 12,6 añadiendo 3,8 g de NaOH.

Se prepararon dos columnas de intercambio iónico colocando 110 ml de resina HGR-W2 Dowex en cada una de 35 las dos columnas de vidrio de 19 mm de diámetro. Usando una bomba peristáltica Masterflex, la disolución de sílice diluida se bombeo entonces por la columna de intercambio catiónico de ácido fuerte a una velocidad igual a 7 g/min. Después de cinco minutos se interrumpió la alimentación de sílice y se alimentó agua DI en la columna a una velocidad igual a 7 g/min durante cinco minutos. La disolución de sílice diluida y el agua DI se alimentaron alternativamente de dicha manera hasta que se hubo alimentado la mitad de la disolución de sílice, después de lo que se repitió el 40 procedimiento usando la segunda columna de intercambio catiónico de ácido fuerte. Cuando el ácido silícico de la columna de intercambio iónico se añadió a la suspensión de negro de humo, el pH de la suspensión de negro de humo recubierto con sílice cayó de 7 a aproximadamente 4,7.

Cuando todo la sílice había pasado por la resina catiónica, la suspensión que contenía las partículas de negro de 45 humo recubiertas con sílice se calentó y agitó durante dos horas adicionales. Entonces se filtró la suspensión y las partículas de negro de humo recubiertas con sílice se secaron en una estufa.

El área t del negro de humo recubierto con sílice se midió igual a 122 m²/g, debiéndose la reducción en el área superficial al hecho de que las partículas de negro de humo originales estaban ahora recubiertas con sílice y por tanto 50 predominantemente con menos área superficial específica.

Se colocó una muestra de negro de humo recubierto con sílice en una estufa a alta temperatura durante doce horas, que dejó una ceniza compuesta solamente por sílice y sin carbono. La muestra reducida a cenizas se examinó 55 usando un microscopio JEOL-JEM-1200EX. La figura 1 muestra una parte de la muestra reducida a cenizas ampliada 200.000 veces. Las imágenes muestran bordes curvos que tienen un radio de 15 nm como prueba de que la sílice estaba presente como un recubrimiento de las partículas de negro de humo antes de que la muestra se redujera a cenizas. Se midió el área superficial de nitrógeno de la ceniza y se encontró que era igual a 631 m²/g, lo que sugiere un diámetro característico muy pequeño del orden de 4 nanómetros.

60 Se extrajo una muestra de 5 g de negro de humo recubierto con sílice con 100 ml de HF al 10% v/v durante 1 hora. Se midieron el contenido de silicio y el área superficial de nitrógeno y área t antes y después del tratamiento con HF. Los resultados se muestran en la tabla 1.

ES 2 272 080 T3

TABLA 1
Tratamiento con HF

Muestra	Área t (m ² /g)	Área superficial de nitrógeno (m ² /g)
Negro de humo recubierto con sílice original	122	198
Negro de humo recubierto con sílice tratado con HF	132	186

Los datos de la tabla 1 muestran que el área 5 de las partículas de carga disminuyó cuando se retiró la sílice. Los datos son una prueba de que se preparó un negro de humo recubierto con sílice que tenía un diámetro mayor y menos área superficial específica. El área superficial de nitrógeno disminuyó ligeramente mostrando que la carga de negro de humo recubierto con sílice tenía mayor porosidad que la carga de negro de humo sin sílice original.

Ejemplo 2

Se preparó una segunda muestra de negro de humo recubierto con sílice del mismo modo que en el ejemplo 1, excepto que antes de que se alimentara el ácido monosilícico a la disolución de negro de humo, el pH de la suspensión de negro de humo original se ajustó a 10 usando una disolución de NaOH diluido. Cuando el ácido silícico se añadió a la suspensión de negro de humo, se añadieron pequeñas cantidades de disolución de NaOH para mantener el pH de la suspensión entre 7 y 10. Entonces, el negro de humo recubierto con sílice preparado por este procedimiento se aclaró con agua DI y se secó en una estufa.

Se lavó y examinó con el microscopio una muestra del segundo negro de humo recubierto con sílice. La figura 2 muestra una parte de la muestra reducida a cenizas ampliada 200.000 veces. Las imágenes muestran agregados de sílice de aproximadamente 8 mm de diámetro como evidencia de que la sílice había recubierto el negro de humo mucho más grande como agregados. Se midió el área superficial de nitrógeno de la ceniza y se encontró que era igual a 353 m²/g, lo que sugiere un diámetro característico muy pequeño del orden de 8 nanómetros.

Se extrajo una muestra de 5 g del negro de humo recubierto con sílice con 100 ml de HF al 10% v/v durante 1 hora. Se midieron el contenido de silicio y el área superficial de nitrógeno y área t antes y después del tratamiento con HF. Los resultados se muestran en la tabla 2.

TABLA 2

Tratamiento con HF

Muestra	Área t (m ² /g)	Área superficial de nitrógeno (m ² /g)
Negro de humo recubierto con sílice original	175	220
Negro de humo recubierto con sílice tratado con HF	131	185

Los datos en la tabla 2 muestran que aumentó el área superficial de las partículas de carga cuando se retiró la sílice. Los datos son una evidencia de una carga macroporosa cuyos poros se formaron a partir de partículas de sílice adyacentes.

Los propios expertos en la materia sugerirán muchas variaciones de la presente invención a la luz de la descripción anteriormente detallada. Por ejemplo, el procedimiento puede usarse para preparar negros de humo recubierto adecuados para pigmentos, tóneres y similares. Todas las modificaciones están dentro del alcance pretendido de las reivindicaciones.

Otras realizaciones de la presente invención serán evidentes para aquellos expertos en la materia a partir de la consideración de la memoria descriptiva y práctica de la presente invención descrita en este documento. Se pretende que la memoria descriptiva y los ejemplos sólo se consideren a modo de ejemplo, indicando la invención un alcance y espíritu verdadero mediante las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. El procedimiento para preparar un producto de carbono recubierto con sílice, que comprende poner en contacto durante un tiempo y temperatura suficientes un medio acuoso y un producto de carbono con una disolución que comprende un silicato para formar el producto de carbono recubierto con sílice, en el que dicha disolución tiene menos de aproximadamente 750 ppm de iones metálicos.
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho producto de carbono es negro de humo, polvo de grafito, una fibra de grafito, una fibra de carbono, un tejido de carbono, un producto de carbono vítreo, un producto de carbono activado, un producto de carbón vegetal activado o mezclas de los mismos.
- 15 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el producto de carbono es negro de humo.
- 20 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho producto de carbono es un agregado que comprende una fase de carbono y una fase de especies que contienen silicio.
- 25 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho producto de carbono es un agregado que comprende una fase de carbono y una fase de especies que contienen metal.
- 30 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho producto de carbono tiene unido al menos un grupo orgánico.
- 25 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho producto de carbono tiene unido al menos un grupo orgánico sustituido con un grupo iónico o ionizable.
- 35 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho producto de carbono tiene unido al menos un grupo orgánico que comprende un grupo aromático o un grupo alquilo C₁-C₁₂ opcionalmente sustituido con un grupo iónico o ionizable, en el que dicho grupo aromático o grupo alquilo C₁-C₁₂ está directamente unido al producto de carbono.
- 40 9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que dicho producto de carbono es negro de humo.
- 10 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho medio acuoso y producto de carbono están en forma de una suspensión acuosa que comprende el producto de carbono.
- 35 11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que dicha suspensión acuosa comprende adicionalmente un tensioactivo, un agente de tamponamiento o ambos.
- 45 12. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que dicha suspensión acuosa tiene un pH de aproximadamente 7 o inferior.
- 40 13. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que la suspensión acuosa tiene un pH de 7 o superior.
14. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha temperatura del medio y disolución acuosa una vez combinada es al menos aproximadamente 70°C.
- 50 15. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha disolución que comprende un silicato que tiene menos de aproximadamente 750 ppm de iones metálicos se forma haciendo pasar una disolución que comprende un silicato metálico por una resina de intercambio catiónico de ácido fuerte.
- 55 16. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que dicho pH de la disolución que comprende un silicato metálico es al menos aproximadamente 12.
17. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente aislar el producto de carbono recubierto con sílice del medio acuoso.
- 55 18. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que dicho silicato metálico comprende de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 30 por ciento en peso de SiO₂.
- 60 19. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que dicha disolución que comprende un silicato metálico tiene una relación dióxido de silicio-óxido de disodio inferior a aproximadamente 2,5.
- 20 20. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que dicha disolución que comprende un silicato metálico tiene una relación dióxido de silicio-óxido de disodio de aproximadamente 3,2 o inferior.
- 65 21. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que en la suspensión acuosa está presente de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 20% en peso de producto de carbono.

ES 2 272 080 T3

22. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que aproximadamente el 5% en peso de producto de carbono está presente en la disolución acuosa.
- 5 23. Un procedimiento para preparar un producto de carbono recubierto con sílice, que comprende poner en contacto un medio acuoso y un producto de carbono con una disolución que comprende ácido monosilílico durante un tiempo y temperatura suficientes para formar el producto de carbono recubierto con sílice.
- 10 24. Un procedimiento para preparar un producto de carbono recubierto con sílice, que comprende intercambiar iones metálicos en una disolución que comprende silicato metálico por iones hidrógeno y poner en contacto un medio acuoso y un producto de carbono con dicha disolución durante un tiempo y temperatura suficientes para formar un producto de carbono recubierto con sílice.
- 15 25. El procedimiento de la reivindicación 24, en el que dicho intercambio de iones metálicos se produce simultáneamente con la puesta en contacto del medio acuoso con la disolución dicha.
- 20 26. Una pluralidad de productos de carbono recubiertos con sílice, en la que cada producto de carbono recubierto con sílice está sustancial y uniformemente recubierto con sílice y en ausencia de partículas de sílice libre que son del mismo tamaño que los productos de carbono.
- 25 27. La pluralidad de productos de carbono recubiertos con sílice de la reivindicación 26, en la que los productos de carbono recubiertos con sílice comprenden menos de aproximadamente 750 ppm de iones metálicos.
- 30 28. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dichos productos de carbono recubiertos con sílice están parcialmente recubiertos.
- 35 29. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dichos productos de carbono recubiertos con sílice están completamente recubiertos con sílice.
- 40 30. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho producto de carbono, el medio acuoso y dicha disolución se añaden juntos o por separado en una granuladora.
- 45 31. El procedimiento de la reivindicación 30, en el que dicho producto de carbono está presente en una cantidad de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 50% en peso total.
- 50
- 55
- 60
- 65

ES 2 272 080 T3

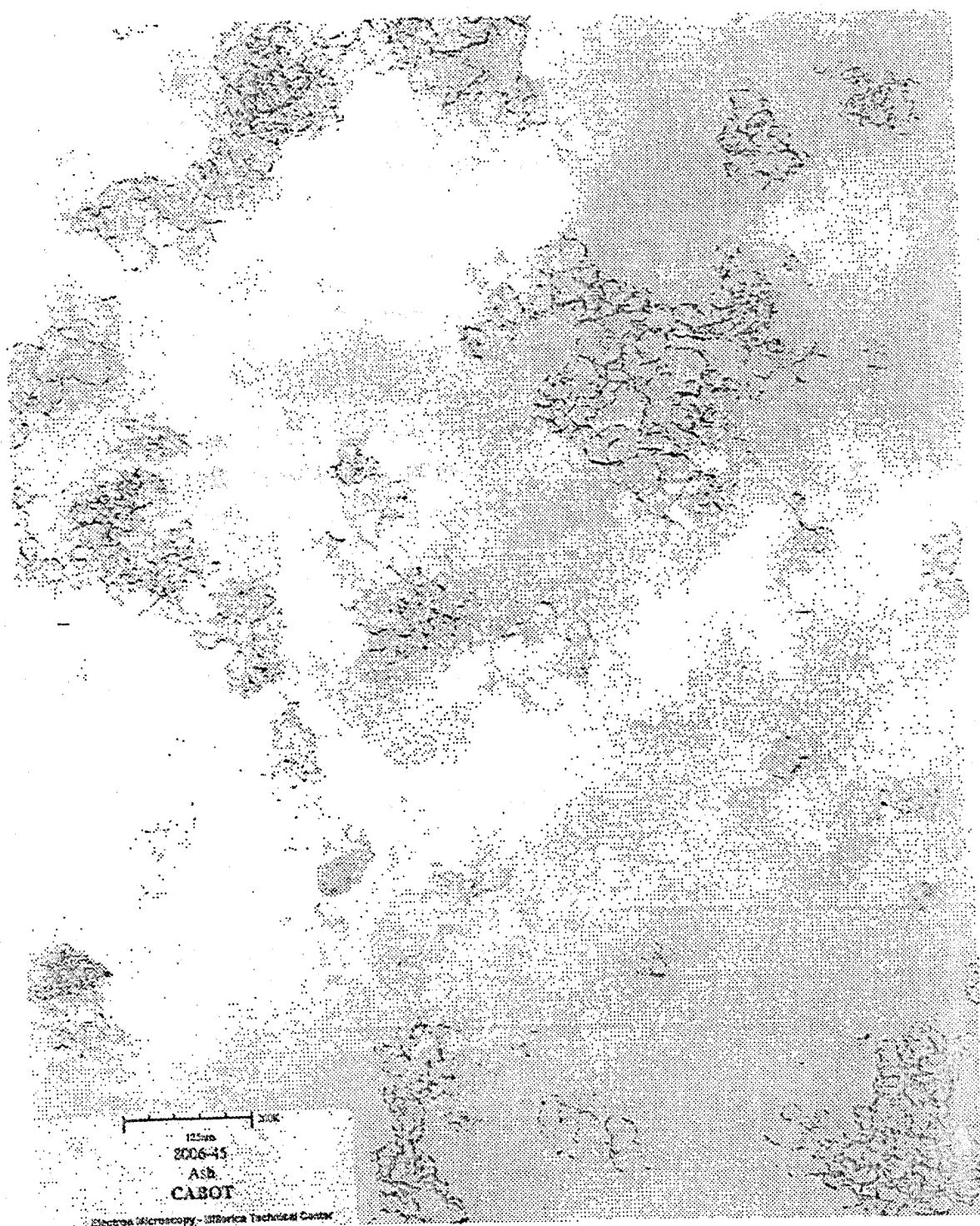


FIG. 1

ES 2 272 080 T3

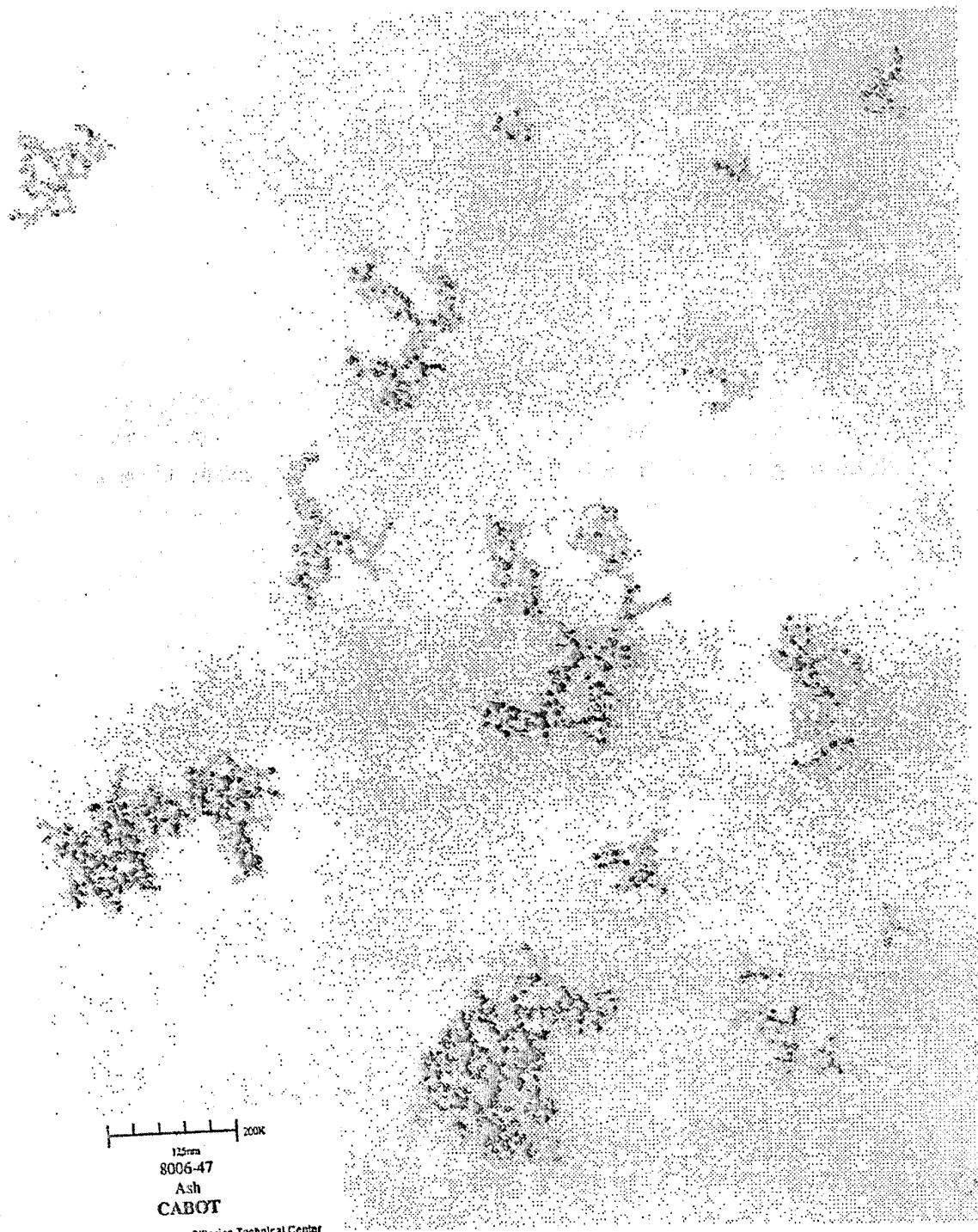


FIG. 2