

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 447**

51 Int. Cl.:
C01B 33/193 (2006.01)
C01B 33/18 (2006.01)
C09C 1/30 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05109841 .6**
96 Fecha de presentación: **23.07.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1632458**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.03.2006**

54 Título: **ÁCIDO SILÍCICO DE PRECIPITACIÓN, ALTAMENTE DISPERSABLE.**

30 Prioridad:
03.08.2002 DE 10235560
04.07.2003 DE 10330221

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.02.2012

73 Titular/es:
Evonik Degussa GmbH
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:
Stenzel, Oleg, Dr.;
Uhrlandt, Stefan, Dr.;
Luginsland, Hans-Detlef, Dr. y
Wehmeier, André

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 373 447 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

Ácido silícico de precipitación, altamente dispersable.

El presente invento se refiere a un ácido silícico de precipitación altamente dispersable, que tiene una alta superficie específica, a un procedimiento para su preparación y a su utilización como material de carga para cubiertas neumáticas de vehículos útiles, motocicletas y vehículos para altas velocidades.

El empleo de ácidos silícicos de precipitación en mezclas de elastómeros tales como las usadas para cubiertas neumáticas, es conocido desde hace mucho tiempo. Para los ácidos silícicos, que se emplean en cubiertas neumáticas, se plantean unos altos requisitos. Ellos deben de ser dispersables en el caucho con facilidad y de buena manera, deben pasar a formar una buena unión con las cadenas poliméricas contenidas en el caucho o respectivamente con los demás materiales de carga y deben de presentar una alta resistencia a la abrasión, similar a la de los negros de carbono. Junto a la dispersabilidad del ácido silícico son importantes por lo tanto, entre otras propiedades, las superficies específicas (según BET o CTAB) y la capacidad de absorción de aceites (DBP). Las propiedades superficiales de los ácidos silícicos determinan decisivamente su posible utilización, o respectivamente determinadas utilizaciones de un ácido silícico (p.ej. las de como sistemas de soporte o materiales de carga para mezclas de elastómeros) exigen determinadas propiedades superficiales.

Así, el documento de patente de los EE.UU. US 6013234 divulga la preparación de un ácido silícico de precipitación con unas superficies según BET y CTAB en cada caso de 100 a 350 m²/g. Este ácido silícico es especialmente apropiado para su incorporación en mezclas de elastómeros, estando situadas las relaciones de BET/CTAB entre 1 y 1,5. En el documento de patente europea EP 0937755 se divulgan diferentes ácidos silícicos de precipitación, que poseen una superficie según BET de desde aproximadamente 180 hasta aproximadamente 430 m²/g y una superficie según CTAB de aproximadamente 160 a 340 m²/g. Estos ácidos silícicos son especialmente apropiados como material de soporte y presentan una relación de BET a CTAB de 1,1 a 1,3. El documento EP 0647591 divulga un ácido silícico de precipitación, que tiene una relación de la superficie según BET a la superficie según CTAB de 0,8 a 1,1, pudiendo estas características superficiales adoptar unos valores absolutos hasta de 350 m²/g. En el documento EP 0643015 se presenta un ácido silícico de precipitación, que se puede emplear como un componente abrasivo y/o de espesamiento en pastas dentífricas, que tiene una superficie según BET de 10 a 130 m²/g y una superficie según CTAB de 10 a 70 m²/g, es decir una relación de BET a CTAB de aproximadamente 1 a 5,21. En el documento US 5705137 se divulgan unos ácidos silícicos con unas superficies según BET muy altas, en el Ejemplo 1 de 413 m²/g y en el Ejemplo 2 de 522 m²/g, que se emplean como materiales de carga en mezclas de cauchos vulcanizables.

Ciertos ácidos silícicos, que son apropiados especialmente como material de carga para mezclas de elastómeros, aquí en particular para cubiertas neumáticas de PKW, se describen en el documento EP 0901986 con las siguientes propiedades:

Superficie según BET	120 - 300 m ² /g
Superficie según CTAB	100 - 300 m ² /g
Relación de BET/CTAB	0,8 - 1,3
Número de Sears V ₂ (consumo de NaOH 0,1 N)	6 - 25 ml/(5 g)
Índice de DBP	150 - 300 g/(100 g)
Coeficiente de WK	< 3,4
Tamaño de partículas de las partículas descompuestas	< 1,0 µm
Tamaño de partículas de las partículas no descompuestas	1,0 - 100 µm

Para las cubiertas neumáticas de vehículos se establecen, dependiendo de la finalidad de empleo, unos requisitos muy diferentes. En el caso de una distribución basta en cubiertas neumáticas de PKW y de LKW hay que tomar en consideración por lo menos las siguientes diferencias:

	Requisito para cubiertas de PKW (valores indicativos)	Requisito para cubiertas de LKW (valores indicativos)
Componente principal de la superficie de rodadura	Mezclas de E- y L-SBR/BR	NR, parcialmente como mezcla con BR
Posibilidad de recauchutado	no es importante	por lo menos 3 veces
Rendimiento de rodadura	40.000 km en Europa 64.000 km en los EE.UU.	3 x 200.000 km
Velocidad máxima	160 - 240 km/h y más alta	100 km/h (como máximo 140 km/h)
Presión de llenado	2,2 bares	8,5 bares
Capacidad de soporte por eje	1.000 kg	6.300 kg (equipamiento simple con cubiertas)

	Requisito para cubiertas de PKW (valores indicativos)	Requisito para cubiertas de LKW (valores indicativos)
Uso fuera de carretera (off-road)	pequeño	alto
Acumulación de calor (Heat Build Up)	pequeña	muy importante
Resistencia a la rodadura	muy importante	importante
Resistencia mecánica a la tracción	pequeña	importante

5 Los PKW en el sentido del presente invento son unos vehículos (coches) para el transporte de personas para un uso predominantemente privado, es decir no se trata de ningún vehículo útil tal como p.ej. vehículos de reparto. Dentro de este concepto no entran vehículos algunos, que se hagan funcionar usualmente a altas velocidades, aun cuando éstos de acuerdo con su tipo constructivo pudieran servir como PKW. Estos vehículos tienen asimismo otros requisitos en cuanto a cubiertas, que son distintos que para las cubiertas de PKW que se mencionan en la Tabla.

10 Las cubiertas para motocicletas y para PKW con altas velocidades deben tener asimismo altos grados de carga en el caso de altas velocidades y un comportamiento muy bueno de resbalamiento en seco y en húmedo (tracción). Una buena tracción, sin embargo, no debe de estar unida con una abrasión aumentada ni respectivamente con una alta resistencia a la rodadura.

15 Los diferentes requisitos de los vehículos automóviles en cuanto a las cubiertas tienen correspondientes repercusiones sobre los materiales de carga utilizados en las cubiertas. La adición de ácidos silícicos y de compuestos orgánicos de silicio como sistema de materiales de carga, que se ha consagrado en cubiertas de PKW desde hace mucho tiempo, conduce a una disminuida resistencia a la rodadura, a un mejorado comportamiento de tracción y a una menor abrasión. Una transferencia de estas propiedades mejoradas a cubiertas para vehículos útiles, tales como LKW (camiones), sería deseable, puesto que con una disminuida resistencia a la rodadura está vinculado un menor consumo de combustible. Los diferentes requisitos de los mencionados vehículos en cuanto a sus cubiertas conducen sin embargo forzosamente a diferentes requisitos para los materiales de carga utilizados.

20 Se ha mostrado que los ácidos silícicos empleados para cubiertas de PKW son inapropiados para la utilización en cubiertas de LKW, cubiertas de motocicletas y cubiertas para altas velocidades para PKW a causa del diferente perfil de requisitos. Una misión del presente invento fue, por lo tanto, poner a disposición unos ácidos silícicos de precipitación con un perfil de propiedades que esté adaptado especialmente a estos vehículos. Es conocido para un experto en la especialidad que, en el caso de la utilización de negros de carbono activos como material de carga para cubiertas, con una elevación de la superficie se consigue una mejoría del refuerzo y por consiguiente de la resistencia a la abrasión de la cubierta. La utilización de negros de carbono con altas superficies (superficie según CTAB > 130 m²/g) está limitada sin embargo a causa de la acumulación de calor fuertemente creciente en mezclas cargadas de esta manera (comportamiento de histéresis, descrito y medible de acuerdo con la norma DIN 53535, o respectivamente según las referencias mencionadas en esta norma DIN).

30 Se encontró por fin que un ácido silícico de precipitación, que tiene una alta superficie según CTAB, es apropiado especialmente bien como material de carga en mezclas de elastómeros para equipamientos con cubiertas de vehículos útiles, para cubiertas de motocicletas y para cubiertas de PKW para altas velocidades. Son objeto del presente invento, por lo tanto, unos ácidos silícicos de precipitación con una superficie según BET de 178 - 257 m²/g, una superficie según CTAB de ≥ 170 m²/g, un índice de DBP de 207 - 276 g/(100 g) y un número de Sears V₂ de 20 - 35 ml/(5 g).

35 A causa de la histéresis manifiestamente disminuida en el caso de la utilización de un ácido silícico conforme al invento como material de carga, se pueden realizar por consiguiente también unas superficies, que en el caso del negro de carbono están prohibidas a causa de la más alta histéresis, y de esta manera conducen a una mejoría de la resistencia a la abrasión.

40 El documento EP 1186629 divulga unos ácidos silícicos con unas altas superficies según CTAB, que son apropiados como material de carga para cubiertas. Datos acerca del número de Sears o respectivamente por consiguiente acerca de la concentración de grupos hidroxilo junto a la superficie del ácido silícico, no se pueden deducir a partir del documento EP 1186629.

Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento pueden tener una superficie según CTAB máxima de 300 m²/g, en particular una superficie según CTAB de 170 - 220 m²/g o 245 - 300 m²/g.

45 Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento pueden tener una superficie según BET comprendida en los intervalos preferentes de 190 - 230 m²/g.

Un objeto adicional del presente invento es un procedimiento para la preparación de un ácido silícico de precipitación con

una superficie según BET	178 - 257 m ² /g
una superficie según CTAB	≥ 170 m ² /g
un índice de DBP	207 - 276 g/(100 g)
un número de Sears V ₂	20 - 35 ml/(5 g)

- 5 realizándose que
- a) se dispone previamente una solución acuosa de un silicato de metal alcalino o alcalino-térreo y/o de una base orgánica y/o inorgánica con un pH de 7,0 - 8,5,
- b) en esta carga previa se introducen dosificadamente mediando agitación a 55 - 95 °C durante 10 - 120, de manera preferida durante 10 - 60 minutos, al mismo tiempo un vidrio soluble y un agente de acidificación,
- 10 e) con un agente para acidificación se acidifica a un valor del pH de aproximadamente 3,5 y
- f) se filtra y se seca

Los ácidos silícicos de precipitación, preparados conforme al invento, pueden tener, junto a los intervalos preferentes ya mencionados para las superficies según BET y según CTAB, en cada caso independientemente, unas propiedades en los siguientes intervalos preferentes:

15 Coeficiente de WK ≤ 3,4, de manera preferida ≤ 3,0, en particular ≤ 2,5

El coeficiente de WK es definido como la relación de la altura de pico de las partículas no descomponibles por ultrasonidos en el intervalo de tamaños de 1,0 - 100 μm a la altura de pico de las partículas descompuestas en la región de tamaños < 1,0 μm (véase la Fig. 1).

20 La carga previa puede ser de aproximadamente un 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 o 90 % del volumen final del precipitado. Los compuestos de carácter básico añadidos a la carga previa, se escogen en particular entre el conjunto de los hidróxidos de metales alcalinos, los hidróxidos de metales alcalino-térreos, los carbonatos de metales alcalinos, los hidrógeno-carbonatos de metales alcalinos y los silicatos de metales alcalinos. De manera preferida se utilizan un vidrio soluble y/o una solución de hidróxido de sodio (lejía de sosa). El valor del pH de la carga previa está situado entre 7,0 y 8,5, de manera preferida entre 7,5 y 8,5.

25 Opcionalmente, el procedimiento conforme al invento puede tener un punto de detención. En este caso, entre las etapas b) y e) se llevan a cabo las etapas

- c) de detener la adición dosificada durante 30 - 90 minutos mediando mantenimiento de la temperatura y
- d) al mismo tiempo añadir dosificadamente un vidrio soluble y un agente de acidificación, preferiblemente ácido sulfúrico, a la misma temperatura mediando agitación durante 20 - 120, de manera preferida durante
- 30 20 - 80 minutos.

Opcionalmente, puede efectuarse una adición adicional de sales orgánicas o inorgánicas durante las etapas b) y d). Esto se puede llevar a cabo en estado de solución o como un material sólido, en cada caso en régimen continuo durante el período de tiempo de la adición del vidrio soluble y del agente de acidificación, preferiblemente ácido sulfúrico, o como adición discontinua (por cargas). También es posible disolver las sales en uno o en ambos

35 componentes y luego añadirlas al mismo tiempo que éstos.

Como sales inorgánicas se utilizan de manera preferida sales de metales alcalinos o alcalino-térreos. En particular, se pueden emplear unas combinaciones de los siguientes iones:

Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, H⁺, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, PO₃³⁻, PO₄³⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻, OH⁻, TiO₃²⁻, ZrO₃²⁻, ZrO₄⁴⁻, AlO₂⁻, Al₂O₄²⁻, BO₄³⁻.

40 Como sales orgánicas son apropiadas las sales de los ácidos fórmico, acético y propiónico. Como un catión se han de mencionar los citados iones de metales alcalinos o alcalino-térreos. La concentración de estas sales en la solución a añadir puede ser de 0,01 a 5 mol/l. De manera preferida se utiliza Na₂SO₄ como sal inorgánica.

Es posible aportar el agente de acidificación en las etapas b) y d) de un modo igual o diferente, es decir con las mismas o diferentes concentraciones y/o velocidades de afluencia.

45 Análogamente, también el vidrio soluble se puede aportar en las etapas b) y d) a la reacción de un modo igual o diferente.

En una forma especial de realización, en las etapas b) y d), los componentes, agente de acidificación y vidrio soluble, se aportan de tal manera que las velocidades de afluencia en la etapa d) sean de un 125 - 140 % de las velocidades de afluencia en la etapa b), siendo empleados los componentes en ambas etapas en cada caso en una

50 concentración cada vez equimolar. De manera preferida los componentes se añaden con la misma concentración y con la misma velocidad de afluencia.

Junto con un vidrio soluble (una solución de silicato de sodio) se pueden utilizar también otros silicatos tales como el silicato de potasio o de calcio. Como agentes de acidificación se pueden emplear, junto al ácido sulfúrico, también otros agentes de acidificación tales como HCl, HNO₃, H₃PO₄ o CO₂.

5 La filtración y la desecación de los ácidos silícicos conformes al invento son habituales para un experto en la especialidad y se pueden consultar p.ej. en los mencionados documentos. De manera preferida, el ácido silícico de precipitación se seca en un aparato secador en corriente circulante, un aparato secador por atomización, un aparato secador de pisos, un aparato secador de cinta transportadora, un aparato secador de tubo rotatorio, un aparato secador por evaporación súbita, un aparato secador por rotación y evaporación súbita o una torre de boquillas. Estas variantes de la desecación incluyen el funcionamiento con un atomizador, con una boquilla para un solo material o para dos materiales, o con un lecho fluido integrado. De manera preferida, el ácido silícico de precipitación conforme al invento tiene, después de la etapa de desecación, una forma de las partículas con un diámetro medio situado por encima de 15 µm, en particular por encima de 80 µm, de manera especialmente preferida por encima de 200 µm. El diámetro medio de las partículas se define de tal manera que un 50 % en peso de las partículas tienen un diámetro mayor o menor.

15 Después de la desecación se puede llevar a cabo también una granulación con un compactador de rodillos. En este contexto el diámetro medio de las partículas está situado en ≥ 1 mm.

De manera preferida, el ácido silícico conforme al invento se utiliza en cubiertas de vehículos útiles LKW, PKW para altas velocidades y motocicletas.

20 Como vehículos útiles en el sentido del presente invento se consideran todos los vehículos, en los cuales se establecen para las cubiertas unas altas exigencias en lo referente a los rendimientos de rodadura o respectivamente al desgaste. En lo que se refiere al requisito de un alto rendimiento de rodadura se han de mencionar en particular cubiertas de autobuses, LKW y/o vehículos de reparto así como remolques. En lo que se refiere a la resistencia mecánica al desgaste tal como p.ej. la resistencia al desgarramiento en galerías de explotaciones mineras, al Chipping (abrasión por fragmentos de rocas), al Chunking (desprendimiento por corrosión por partículas pequeñísimas), han de mencionarse cubiertas neumáticas para vehículos que circulan fuera de la carretera, máquinas de construcción y agrícolas, vehículos para minería y tractores. En este contexto se entienden en particular unos vehículos con una carga axial (en los ejes) de más de 1 tonelada o respectivamente con un peso total admisible de por encima de 2, 4, 7,5 o 15 toneladas. Los ácidos silícicos conformes al invento se pueden utilizar en particular para cubiertas neumáticas de tracción para LKW pesados o para sus remolques. Tales vehículos tienen con frecuencia unas cargas axiales situadas por encima de 5 toneladas o respectivamente un diámetro de las cubiertas de por encima de 17 pulgadas (43,18 cm).

Las cubiertas de vehículos útiles tales como LKW se subdividen según unas clases de velocidades. Los ácidos silícicos conformes al invento son especialmente apropiados para cubiertas (de LKW) que están admitidas para unas velocidades entre 80 y 140 km/h y que llevan los símbolos F, G, J, K, L, M o N.

35 Las cubiertas de vehículos para altas velocidades (motocicletas o PKW) son las que están admitidas para una velocidad por encima de 180 km/h. Éstas son las cubiertas (de PKW) con los símbolos S, T, U, H, V, W, Y y ZR.

40 Un objeto adicional del invento son mezclas de elastómeros, mezclas de cauchos vulcanizables y/u otros materiales vulcanizados, que contienen el ácido silícico conforme al invento, tales como por ejemplo cuerpos moldeados tales como cubiertas neumáticas, superficies de rodadura de cubiertas neumáticas, envolturas de cables, mangueras, correas de propulsión, cintas transportadoras, revestimientos de cilindros, llantas, suelas de zapatos, anillos de estanqueidad y elementos de amortiguación.

45 Además, los ácidos silícicos conformes al invento se pueden utilizar en todos los sectores de uso en los cuales se emplean usualmente los ácidos silícicos, tal como p.ej. en elementos separadores de baterías, como agentes contra el apelmazamiento, como agentes de mateado en pinturas y barnices, como soportes o vehículos de productos agrarios y alimentos, en revestimientos, en tintas de impresión, en polvos extintores de incendios, en materiales sintéticos, en el sector de impresión sin impacto (en inglés non impact printing), en una masa para papel, en el sector de los cuidados personales (en inglés personal care) y en utilizaciones especiales.

50 Por una utilización en el sector de impresión sin impacto, p.ej. según el procedimiento por chorros de tinta (inkjet) ha de entenderse la utilización de los ácidos silícicos conformes al invento
 - en tintas de impresión para el espesamiento o para la evitación de salpicaduras y transferencias de tinta entre pliegos superpuestos
 - en papel como material de carga y relleno, como pigmento de estucado, como papel de calco heliográfico, papel térmico, en el caso de la termosublimación con el fin de impedir el calco o traspaso de tintas de impresión, para el mejoramiento de la estabilidad del fondo de una imagen y el contraste, con el fin de mejorar la nitidez de los
 55 puntos y el brillo de los colores.

- por una utilización en el sector de cuidados personales ha de entenderse la utilización de los ácidos silícicos conformes al invento como material de carga y relleno o agente de espesamiento, p.ej. en el sector de la farmacia o del aseo corporal.

5 Opcionalmente, el ácido silícico conforme al invento puede ser modificado con silanos u organosilanos de las fórmulas I hasta III



o



en las cuales significan

B: -SCN, -SH, -Cl, -NH₂, -OC(O)CHCH₂, -OC(O)C(CH₃)CH₂ (cuando **q** = 1) o -S_w- (cuando **q** = 2), estando **B** unido químicamente a **Alk**,

15 **R y R¹:** un radical alifático, olefínico, aromático o aril-aromático con 2 - 30 átomos de C, que opcionalmente puede estar sustituido con los siguientes grupos: un radical hidroxilo, amino, de alcoholato, de cianuro, de tiocianuro, de halógeno, de ácido sulfónico, de éster de ácido sulfónico, de tiol, de ácido benzoico, de éster de ácido benzoico, de ácido carboxílico, de éster de ácido carboxílico, de acrilato, de metacrilato, de organosilano, pudiendo tener **R** y **R¹** un significado o una sustitución igual o diferente.

20 **n:** 0, 1 ó 2,

Alk: un radical hidrocarbilo divalente, sin ramificar o ramificado, con 1 a 6 átomos de carbono,

m: 0 ó 1,

25 **Ar:** un radical arilo con 6 a 12 átomos de C, de manera preferida con 6 átomos de C, que puede estar sustituido con los siguientes grupos: un radical hidroxilo, amino, de alcoholato, de cianuro, de tiocianuro, de halógeno, de ácido sulfónico, de éster de ácido sulfónico, de tiol, de ácido benzoico, de éster de ácido benzoico, de ácido carboxílico, de éster de ácido carboxílico, de acrilato, de metacrilato, de organosilano,

p: 0 ó 1, con la condición de que **p** y **n** no han de significar al mismo tiempo 0,

q: 1 ó 2,

30 **w:** un número de 2 a 8,

r: 1, 2 ó 3, con la condición de que **r + n + m + p** ha de ser = 4,

Alquilo: un radical hidrocarbilo saturado univalente, sin ramificar o ramificado, con 1 a 20 átomos de carbono, de manera preferida con 2 a 8 átomos de carbono,

35 **Alqueno:** un radical hidrocarbilo insaturado univalente, sin ramificar o ramificado, con 2 a 20 átomos de carbono, de manera preferida con 2 a 8 átomos de carbono.

También, el ácido silícico conforme al invento se puede modificar con compuestos orgánicos de silicio que tienen la composición $\text{SiR}^2_{4-n}\text{X}_n$ (con **n** = 1, 2, 3), $[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z$ (con $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $3 \leq z \leq 10$, con **x + y** = 2), $[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{N}]_z$ (con $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $3 \leq z \leq 10$, con **x + y** = 2), $\text{SiR}^2_n\text{X}_m\text{OSiR}^2_o\text{X}_p$ (con $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 3$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 3$, con **n + m** = 3, **o + p** = 3), $\text{SiR}^2_n\text{X}_m\text{NSiR}^2_o\text{X}_p$ (con $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 3$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 3$, con **n + m** = 3, **o + p** = 3), $\text{SiR}^2_n\text{X}_m[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$ (con $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 3$; $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 3$; $1 \leq z \leq 10.000$, con **n + m** = 3, **x + y** = 2, **o + p** = 3). En el caso de estos compuestos puede tratarse de compuestos silanos, silazanos y siloxanos lineales, cíclicos y ramificados. En el caso de **R²** puede tratarse de radicales alquilo y/o arilo con 1 - 20 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos con grupos funcionales tales como el grupo hidroxilo, el grupo amino, poliéteres tales como óxido de etileno y/u óxido de propileno y grupos de halogenuro tales como fluoruro. **R²** puede contener también grupos tales como grupos alcoxi, alqueno, alquino y arilo, y grupos con un contenido de azufre. En el caso de **X** puede tratarse de grupos reactivos tales como grupos silanol, amino, tiol, halogenuro, alcoxi, alqueno e hidruro.

De manera preferida se utilizan polisiloxanos lineales con la composición $\text{SiR}^2_n\text{X}_m[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$ (con $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 3$; $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 3$; $1 \leq z \leq 10.000$, con **n + m** = 3; **x + y** = 2; **o + p** = 3), en los cuales **R²** es representado de manera preferida por metilo.

De manera especialmente preferida se utilizan polisiloxanos de la composición $\text{SiR}^2_n\text{X}_m[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$ (con $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 1$; $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 1$; $1 \leq z \leq 1.000$, con **n + m** = 3, **x + y** = 2, **o + p** = 3) en los cuales **R²** es representado de manera preferida por metilo.

La modificación de los ácidos silícicos de precipitación opcionalmente granulados, sin granular, molidos y/o sin moler con uno o varios de los mencionados organosilanos puede efectuarse en mezclas de 0,5 a 50 partes, referidas a 100 partes del ácido silícico de precipitación, en particular de 1 a 15 partes, referidas a 100 partes del ácido silícico de precipitación, teniendo lugar la reacción entre el ácido silícico de precipitación y el organosilano durante la preparación de las mezclas (in situ) o fuera de ella, mediante aplicación por atomización y subsiguiente atemperamiento de la mezcla, por mezclado del organosilano y de la suspensión de ácido silícico con una subsiguiente desecación y un atemperamiento (por ejemplo, de acuerdo con los documentos de solicitudes de

patentes alemanas DE 3437473 y DE 19609619) o de acuerdo con el procedimiento que se describe en el documento DE 19609619 o en el de patente alemana DE-PS 4004781.

5 Como compuestos orgánicos de silicio son apropiados fundamentalmente todos los silanos bifuncionales, que pueden realizar, por una parte, un acoplamiento con el material de carga que contiene grupos silanoles y, por otra parte, un acoplamiento con el polímero. Unas cantidades usuales utilizadas de los compuestos orgánicos de silicio son de 1 a 10 % en peso, referidas a la cantidad total del ácido silícico de precipitación.

Ejemplos de estos compuestos orgánicos de silicio son:

10 Bis(3-trietoxi-silil-propil)-tetrasulfano, bis(3-trietoxi-silil-propil)disulfano, vinil-trimetoxi-silano, vinil-trietoxi-silano, 3-mercapto-propil-trimetoxi-silano, 3-mercapto-propil-trietoxi-silano, 3-amino-propil-trimetoxi-silano y 3-amino-propil-trietoxi-silano. Otros compuestos orgánicos de silicio se describen en los documentos de solicitud de patente internacional WO 99/09036, EP 1108231, DE 10137809, DE 10163945 y DE 10223658.

En una forma preferida de realización del invento, se puede emplear como silano el bis(trietoxi-silil-propil)-tetrasulfano.

15 El ácido silícico conforme al invento se puede incorporar en mezclas de elastómeros, cubiertas neumáticas o mezclas de cauchos vulcanizables, como material de carga reforzador en unas cantidades de 5 a 200 partes, referidas a 100 partes de un caucho, en forma de un polvo, de un producto de forma esférica o de un granulado, tanto con modificación por silanos como también sin modificación por silanos.

Las mezclas de cauchos y las de elastómeros han de considerarse como equivalentes en el sentido del presente invento.

20 Junto a unas mezclas, que exclusivamente contienen como materiales de carga los ácidos silícicos conformes al invento, con y sin los mencionados organosilanos, las mezclas de elastómeros o de cauchos pueden estar rellenas adicionalmente con uno o varios materiales de carga más o menos reforzadores.

Como otros materiales de carga se pueden emplear los siguientes materiales:

- 25
- negros de carbono: los negros de carbono utilizables en este caso se producen de acuerdo con el procedimiento de negro de carbono a la llama, en horno o de gas y poseen unas superficies según BET de 20 a 200 m²/g, tales como p.ej. los negros de carbono de SAF, ISAF, HSAF, HAF, FEF o GPF. Los negros de carbono pueden contener eventualmente también heteroátomos tales como
 - 30 - por ejemplo silicio.
 - ácidos silícicos pirógenos altamente dispersos, preparados por ejemplo mediante una hidrólisis a la llama de halogenuros de silicio. Los ácidos silícicos se pueden presentar eventualmente también como óxidos mixtos con otros óxidos metálicos, tales como los óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn y titanio,
 - 35 - otros ácidos silícicos comerciales,
 - silicatos sintéticos, tales como silicato de aluminio, silicatos de metales alcalino-térreos, tales como silicato de magnesio o silicato de calcio, con unas superficies según BET de 20 a 400 m²/g y unos diámetros de partículas primarias de 10 a 400 nm,
 - óxidos e hidróxidos de aluminio sintéticos o naturales,
 - 40 - silicatos naturales, tales como caolín y otros compuestos de dióxido de silicio presentes en la naturaleza,
 - fibras de vidrio y productos de fibras de vidrio (esterillas, cordones) o microesferas de vidrio,
 - almidones y tipos de almidones modificados,
 - materiales de carga naturales, tales como por ejemplo arcillas y greda de sílice.

45 La relación de mezclado se ajusta también en este caso, igual a como en el caso de la dosificación de los organosilanos, al cuadro de propiedades que se ha de conseguir de la mezcla terminada de caucho vulcanizado. Una relación de 5 - 95 % entre los ácidos silícicos conformes al invento y los otros materiales de carga arriba mencionados (también en forma de mezclas) es concebible y se realiza también dentro de este marco.

50 En una forma de realización especialmente preferida, se pueden emplear para la preparación de las mezclas de 10 a 150 partes en peso de unos ácidos silícicos, que se componen total o parcialmente de los ácidos silícicos conformes al invento, eventualmente junto con 0 a 100 partes en peso de un negro de carbono, así como de 1 a 10 partes en peso del compuesto orgánico de silicio, en cada caso referido a 100 partes en peso de un caucho.

55 Junto a los ácidos silícicos conformes al invento, los organosilanos y los otros materiales de carga, los elastómeros constituyen un componente importante adicional de la mezcla de caucho. Habrían de mencionarse en este contexto unos elastómeros, naturales o sintéticos, extendidos o no en aceite, como un polímero individual o como una mezcla preparada (en inglés blend) con otros cauchos, tales como por ejemplo cauchos naturales, un polibutadieno (BR), un poliisopreno (IR), copolímeros de estireno y butadieno con unos contenidos de estireno de 1 a 60, de manera preferida de 2 a 50 % en peso (de SBR), en particular preparados mediante el procedimiento de polimerización en

solución, cauchos butílicos, copolímeros de isobutileno e isopreno (IIR), copolímeros de butadieno y acrilonitrilo con unos contenidos de acrilonitrilo de 5 a 60, de manera preferida de 10 a 50 % en peso (NBR), un caucho NBR parcialmente hidrogenado o totalmente hidrogenado (HNBR), copolímeros de etileno, propileno y un dieno (EPDM), así como mezclas de estos cauchos.

5 Además, para las mezclas de cauchos con los mencionados cauchos entran en cuestión los siguientes cauchos adicionales: cauchos carboxílicos, cauchos epoxídicos, trans-polipentenámeros, cauchos butílicos halogenados, cauchos a base de 2-cloro-butadieno, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, copolímeros de etileno y propileno, eventualmente también derivados químicos de los cauchos naturales así como cauchos naturales modificados. Preferidos cauchos sintéticos se describen por ejemplo en la obra de W. Hofmann, "Kautschuktechnologie",
10 (tecnología de los cauchos), editorial Genter, Stuttgart 1980.

Para la producción de las cubiertas neumáticas conformes al invento tienen interés en particular unos cauchos L-SBR (SBR en solución) polimerizados aniómicamente, que tienen una temperatura de transición vítrea situada por encima de -50 °C, así como sus mezclas con cauchos de dienos.

15 Los ácidos silícicos conformes al invento, con o sin un silano, pueden encontrar empleo en todas las utilizaciones de los cauchos vulcanizados, tales como por ejemplo cuerpos moldeados, cubiertas neumáticas, superficies de rodadura de cubiertas neumáticas, correas transportadoras, cintas transportadoras, juntas de hermeticidad, correas propulsoras, mangueras, suelas de zapatos, envolturas de cables, recubrimientos de cilindros, elementos de amortiguación, etc.

20 La incorporación de este ácido silícico y la preparación de las mezclas que contienen este ácido silícico, se efectúan del modo que es usual en la industria de los cauchos vulcanizados, en un mezclador interno o en un dispositivo laminador preferiblemente a 80 - 200 °C. La forma de presentación y respectivamente de empleo de los ácidos silícicos puede realizarse tanto en forma de un polvo, de un producto de forma esférica como en la de un granulado. También en este caso, los ácidos silícicos conformes al invento no se diferencian de los materiales de carga claros conocidos.

25 Los materiales vulcanizados de cauchos conformes al invento pueden contener otras sustancias coadyuvantes para cauchos en las dosificaciones usuales, tales como agentes aceleradores de la reacción, agentes protectores contra el envejecimiento, agentes estabilizadores frente al calor, agentes fotoprotectores, agentes protectores contra el ozono, agentes coadyuvantes de la elaboración, agentes plastificantes, agentes conferidores de adhesión, agentes propulsores o de expansión, colorantes, pigmentos, ceras, agentes extendedores, ácidos orgánicos, agentes retardadores, óxidos metálicos así como agentes activadores, tales como trietanolamina, un poli(etilenglicol) o hexanotriol. Estos compuestos son conocidos en la industria de los cauchos.

30 Los agentes coadyuvantes para cauchos se pueden emplear en unas cantidades conocidas, que se ajustan, entre otras cosas, a la finalidad de utilización. Unas cantidades usuales son por ejemplo unas proporciones de 0,1 a 50 % en peso, referidas al caucho. Como agentes reticulantes se pueden emplear azufre o sustancias donantes de azufre.
35 Las mezclas de cauchos conformes al invento pueden contener, además de esto, agentes aceleradores de la vulcanización. Ejemplos de apropiados agentes aceleradores principales son mercapto-benzotiazoles, sulfenamidas, tiurames o ditiocarbamatos en unas proporciones de 0,5 a 3 % en peso. Ejemplos de agentes aceleradores concomitantes son guanidienos, tioureas y tiocarbonatos en unas proporciones de 0,5 a 5 % en peso. El azufre se puede emplear usualmente en unas proporciones de 0,1 a 10 % en peso, de manera preferida de 1 a 3 % en peso,
40 referidas al caucho.

Los ácidos silícicos conformes al invento se pueden emplear en unos cauchos, que son reticulables con agentes aceleradores y/o con azufre, pero también con peróxidos.

45 La vulcanización de las mezclas de cauchos conformes al invento se puede efectuar a unas temperaturas de 100 a 200 °C, de manera preferida de 130 a 180 °C, eventualmente bajo una presión de 10 a 200 bares. La mezcladura de los cauchos con el material de carga, eventualmente con agentes coadyuvantes para cauchos y con el compuesto orgánico de silicio puede efectuarse en conocidos equipos mezcladores, tales como mezcladores de rodillos, mezcladores internos y extrusores mezcladores.

50 Los ácidos silícicos con alta superficie específica, altamente dispersables, conformes al invento, tienen la ventaja de que ellos confieren a los materiales vulcanizados de cauchos una mejorada resistencia a la abrasión a causa de la más alta superficie según CTAB. Además, la manipulación (en inglés handling) en seco es mejorada a causa de la más alta rigidez dinámica a 0 °C y a 60 °C y de la resistencia a la rodadura, indicada por el valor disminuido de $\tan \delta$ (60 °C). Por analogía a los negros de carbono, en inglés Carbon Blacks, en el caso de la utilización de estos ácidos silícicos con alta superficie específica, altamente dispersables, conformes al invento, se consigue un mejorado comportamiento de Cut & Chip y Chunking (para su definición y otras explicaciones véase la obra: "New insights into the tear mechanism" (Nuevos conocimientos en el mecanismo de desgarramiento) y las referencias aquí citadas,
55 presentadas en la Tire Tech 2003 en Hamburgo del Dr. W. Niedermeier).

La mezcla de caucho conforme al invento es apropiada en particular para la producción de superficies de rodadura de cubiertas neumáticas con una resistencia a la rodadura más baja y mejorada, una resistencia mejorada al resbalamiento en húmedo, unas mejoradas propiedades de desecación y una buena resistencia a la abrasión en comparación con una misma mezcla de caucho con los ácidos silícicos hasta ahora conocidos. Estas mezclas para superficies de rodadura son apropiadas en especial para cubiertas neumáticas de PKW para altas velocidades y de motocicletas, pero también cubiertas neumáticas para vehículos útiles con una resistencia a la rodadura disminuida junto con una buena resistencia a la abrasión y un mejorado comportamiento de Cut & Chip y Chunking.

Además, los ácidos silícicos conformes al invento, sin la adición de compuestos orgánicos de silicio, en la mezcla preparada con un negro de carbono para superficies de rodadura, también son apropiados para el mejoramiento del comportamiento de Cut & Chip de las cubiertas neumáticas de máquinas de construcción, agrícolas y de minería.

Para la consecución de un buen cuadro de valores en una mezcla polimérica, la dispersión del ácido silícico de precipitación en la matriz, es decir el polímero, tiene una importancia decisiva. Esto se puede estimar mediante el coeficiente de WK.

La Fig. 1 es una representación esquemática de los valores necesarios para el cálculo del coeficiente de WK.

Las curvas muestran, en el intervalo situado en torno a 1,0 - 100 μm , un primer máximo en la distribución de tamaños de partículas y en la región de $< 1,0 \mu\text{m}$ muestran otro máximo adicional. El pico en el intervalo de 1,0 - 100 μm indica la proporción de las partículas de ácido silícico no desmenuzadas después del tratamiento con ultrasonidos. Estas partículas muy gruesas son mal dispersadas en las mezclas de cauchos. El segundo pico con unos tamaños de partículas manifiestamente menores ($< 1,0 \mu\text{m}$) indican aquella parte de las partículas del ácido silícico, que ha sido desmenuzada durante el tratamiento con ultrasonidos. Estas partículas muy pequeñas se dispersan excelentemente en mezclas de cauchos.

El coeficiente de WK es, por fin, la relación de la altura de pico de las partículas no descomponibles (B), cuyo máximo está situado en el intervalo de 1,0 - 100 μm (B'), a la altura de pico de las partículas descompuestas (A), cuyo máximo está situado en la región $< 1,0 \mu\text{m}$ (A').

El coeficiente de WK es por consiguiente una medida de la "descomponibilidad" (= dispersabilidad) del ácido silícico de precipitación. Es válido el hecho de que un ácido silícico de precipitación es dispersable con tanta mayor facilidad, cuanto menor es el coeficiente de WK, es decir cuantas más partículas han sido descompuestas al efectuar su incorporación en un caucho.

Los ácidos silícicos conformes al invento tienen unos coeficientes de $WK \leq 3,4$, de manera preferida $\leq 3,0$, de manera especialmente preferida $\leq 2,5$. Los conocidos ácidos silícicos de precipitación tienen otros coeficientes de WK y otros máximos distintos en las distribuciones de tamaños de partículas, medidas con el aparato Coulter LS 230, y por consiguiente son peor dispersables.

Los datos físicos y químicos de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se determinan con los siguientes métodos:

Determinación de la humedad de ácidos silícicos

De acuerdo con este método, apoyándose en la norma ISO 787-2, se determinan las porciones volátiles (que se denominan en lo sucesivo humedad por motivos de sencillez) de un ácido silícico después de una desecación durante 2 horas a 105 °C. Esta pérdida por desecación se compone en lo general predominantemente de la humedad del agua.

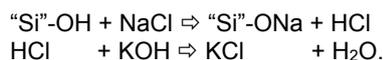
Realización

En un vaso para pesaje seco con una tapa esmerilada (diámetro 8 cm, altura 3 cm) se pesan inicialmente e introducen, con una precisión de 0,1 mg, 10 g del ácido silícico pulverulento, esférico o granular (pesaje de entrada E). La muestra, estando abierta la tapa, se seca durante 2 h a $105 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ en un armario de desecación. A continuación, se cierra el vaso de pesaje y se enfría en un armario de desecación con gel de sílice como agente de desecación a la temperatura ambiente. El pesaje de salida A se determina gravimétricamente. Se determina la humedad en % según $((E \text{ en g} - A \text{ en g}) * 100 \%) / (E \text{ en g})$.

Determinación del número de Sears modificado de ácidos silícicos

Mediante la valoración de un ácido silícico con una solución de hidróxido de potasio en el intervalo de desde pH 6 hasta pH 9 se puede determinar el número de Sears modificado (en lo sucesivo denominado número de Sears V_2) como medida del número de grupos hidroxilo libres.

Para el método de determinación sirven como fundamento las siguientes reacciones químicas, debiendo simbolizar "Si"-OH un grupo silanol del ácido silícico:



Realización

5 10,00 g de un ácido silícico pulverulento, esférico o granular con 5 ± 1 % de humedad se desmenuzan durante 60 segundos con un molino universal IKA M 20 (550 W; 20.000 rpm = revoluciones por minuto). Eventualmente, el contenido de humedad de la sustancia de partida se debe de ajustar mediante desecación a 105 °C en un armario de desecación o por un humedecimiento uniforme y el desmenuzamiento se debe de repetir. 2,50 g del ácido silícico tratado de esta manera se pesan inicialmente (de entrada) a la temperatura ambiente en un recipiente para valoración con una capacidad de 250 ml, y se reúnen con 60,0 ml de metanol p. A. (analíticamente puro). Después de una mojadura total de la muestra se añaden 40,0 ml de agua desionizada y se dispersan mediante un agitador Ultra Turrax T 25 (árbol de agitación KV-18G, diámetro 18 mm) durante 30 segundos con un número de revoluciones de 18.000 rpm. Con 100 ml de agua desionizada se enjuagan en la suspensión las partículas de muestras adheridas junto al borde del recipiente y al agitador, y se atempera a 25 °C en un baño de agua regulado termostáticamente. El aparato medidor del pH (de la entidad Knick, tipo-766 pH Meter Calimatic con un sensor de la temperatura) y el electrodo de pH (cadena de medición de una sola varilla de la entidad Schott, tipo N7680) se calibran a la temperatura ambiente mediando utilización de soluciones tamponadoras (de pH 7,00 y 9,00). Con el aparato medidor del pH se mide primeramente el valor de partida del pH de la suspensión a 25 °C y después de esto, según sea el resultado, con una solución de hidróxido de potasio (0,1 mol/l) o respectivamente con una solución de ácido clorhídrico (0,1 mol/l), el valor del pH se ajusta a 6,00. El consumo de una solución de KOH o respectivamente de HCl en ml hasta llegar a un pH de 6,00 corresponde a V_1' . Después de esto se añaden dosificadamente 20,0 ml de una solución de cloruro de sodio (250,00 g de NaCl p.a. completados hasta 1 l con agua desionizada). Con 0,1 mol/l de KOH se prosigue luego la valoración hasta llegar al valor del pH de 9,00. El consumo de una solución de KOH en ml hasta un pH de 9,00 corresponde a V_2' . A continuación, los volúmenes V_1' y respectivamente V_2' se normalizan primeramente para el pesaje de entrada teórico de 1 g y se amplían con 5, a partir de lo cual se establecen V_1 y el número de Sears V_2 en las unidades ml/(5 g).

Determinación de la superficie según BET

30 La superficie específica con nitrógeno (en lo sucesivo denominada superficie según BET) del ácido silícico pulverulento, esférico o granular, se determina de acuerdo con la norma ISO 5794-1/anejo D con un medidor de áreas AREA-meter (de la entidad Ströhlein, JUWE).

Determinación de la superficie según CTAB

40 El método se basa en la adsorción de CTAB (bromuro de N-hexadecil-N,N,N-trimetil-amonio) junto a la superficie "externa" del ácido silícico, que también es designada como "superficie eficaz para caucho" apoyándose en la norma ASTM 3765, o respectivamente NFT 45-007 (capítulo 5.12.1.3). La adsorción de CTAB se efectúa en una solución acuosa mediando agitación y tratamiento con ultrasonidos. El CTAB no adsorbido, en exceso, se determina por retrovaloración con NDSS (solución de dioctil-sulfosuccinato de sodio, solución "Aerosol OT") con un Titroprozessor (procesador de valoración), estando dado el punto final por el máximo del enturbiamiento de la solución y siendo determinado con un fototrodo (Phototrode). La temperatura durante todas las operaciones llevadas a cabo es de 23-25 °C, con el fin de impedir la separación de CTAB por cristalización. La retrovaloración se basa en la siguiente ecuación de reacción:



Aparatos:

50 El Titroprozessor METTLER Toledo tipo DL 55 y el Titroprozessor METTLER Toledo tipo DL 70, equipados en cada caso con: un electrodo de pH, producto fabricado por Mettler, tipo DG 111 y un fototrodo, producto fabricado por Mettler, tipo DP 550
Vaso para valoración, con una capacidad de 100 ml, a base de un polipropileno
Recipiente de vidrio para valoración, con una capacidad de 150 ml, con una tapa
55 Aparato de filtración a presión, con una capacidad de cabida de 100 ml
Filtro de membrana a base de nitrato de celulosa, tamaño de poros 0,1 µm, diámetro Ø 47 mm, p.ej. de Whatman (nº de encargo 7181-004)

Reactivos

60 Las soluciones de CTAB (0,015 mol/l en agua desionizada) y de NDSS (0,00423 mol/l en agua desionizada) se adquieren en estado presto para el uso (de la entidad Kraft, Duisburgo: nº de encargo 6056.4700 de solución CTAB

0,015 mol/l; n° de encargo 6057.4700 solución de NDSS 0,00423 mol/l), conservado a 25 °C y consumido en el transcurso de un mes.

Realización

5

Valoración a ciegas

El consumo de una solución de NDSS para la valoración de 5 ml de una solución de CTAB ha de comprobarse 1 x (una vez) por día antes de cada serie de mediciones. Para esto, el fototrodo, antes del comienzo de la valoración, se ajusta a 1.000 ± 20 mV (correspondiendo a una transparencia de 100 %).

Se añaden con pipeta exactamente 5,00 ml de una solución de CTAB a un vaso para valoración y se añaden a esto 50,0 ml de agua desionizada. Mediando agitación se efectúa la valoración con una solución de NDSS de acuerdo con el método de medición que sea habitual para el experto en la especialidad, con el Titroprozessor DL 55, hasta llegar al enturbiamiento máximo de la solución. Se determina el consumo V_1 de una solución de NDSS en ml. Cada valoración ha de realizarse como una determinación por triplicado.

Adsorción

10,0 g del ácido silícico pulverulento, esférico o granulado con un contenido de humedad de 5 ± 2 % (eventualmente la humedad se ajusta por desecación a 105 °C en un armario de desecación o por humedecimiento uniforme) se desmenuzan durante 30 segundos con un molino (de la entidad Krups, modelo KM 75, n° de artículo 2030-70). Exactamente 500,0 mg de la muestra desmenuzada se transfieren a un recipiente de valoración con una capacidad de 150 ml, provisto de una varilla de agitación magnética, y se añaden dosificadamente con exactitud 100,0 ml de una solución de CTAB. El recipiente de valoración se cierra con una tapa y se agita durante 15 minutos con un agitador magnético. Los ácidos silícicos hidrófobos se agitan con un agitador Ultra Turrax T 25 (árbol de agitación KV-18G, diámetro 18 mm) a 18.000 rpm como máximo durante 1 min hasta la mojadura total. El recipiente de valoración se atornilla al Titroprozessor DL 70 y el valor del pH de la suspensión se ajusta con KOH (0,1 mol/l) a un valor de $9 \pm 0,05$. Se efectúa un tratamiento con ultrasonidos durante 4 minutos de la suspensión en el recipiente para valoración dentro de un baño de ultrasonidos (de la entidad Bandelin, Sonorex RK 106 S, 35 kHz) a 25 °C. A continuación se efectúa una inmediata filtración a presión a través de un filtro de membrana con una presión de nitrógeno de 1,2 bar. La fracción previa de 5 ml se desecha.

Valoración

5,00 ml del restante material filtrado se añaden con pipeta a un vaso para valoración con una capacidad de 100 ml y se completan hasta 50,00 ml con agua desionizada. El vaso para valoración se atornilla al Titroprozessor DL 55 y mediando agitación se efectúa la valoración con una solución de NDSS hasta el enturbiamiento máximo. Se determina el consumo V_{II} de la solución de NDSS en ml. Cada enturbiamiento ha de realizarse como una determinación en triplicado.

Cálculo

Con ayuda de los valores medidos de

V_1 = consumo de la solución de NDSS en ml al efectuar la valoración de la muestra a ciegas

V_{II} = consumo de la solución de NDSS en ml al utilizarse el material filtrado

resulta:

V_1/V_{II} = cantidad de material de CTAB de la muestra a ciegas / cantidad de material todavía presente de CTAB en la muestra del material filtrado.

A partir de esto se deduce para la cantidad de material adsorbida N de CTAB en g:

$N = ((V_1 - V_{II}) * 5,5 \text{ g} * 5 \text{ ml}) / (V_1 * 1.000 \text{ ml})$.

Puesto que de 100 ml del material filtrado se valoraron solamente 5 ml, se emplearon 0,5 g de un ácido silícico con una humedad definida y el consumo de espacio de 1 g de CTAB es de $578435 * 10^{-3} \text{ m}^2$, se deduce a partir de ello:

La superficie de CTAB (no corregida por el agua) en $\text{m}^2/\text{g} = (N * 20 * 578,435 \text{ m}^2/\text{g}) / (0,5 \text{ g})$ y

Superficie de CTAB (no corregida por el agua) en $\text{m}^2/\text{g} = ((V_1 - V_{II}) * 636,2785 \text{ m}^2/\text{g}) / V_1$.

La superficie según CTAB se refiere al ácido silícico anhidro, por lo cual se lleva a cabo la siguiente corrección.

Superficie según CTAB en $\text{m}^2/\text{g} = (\text{superficie según CTAB (no corregida por el agua) en } \text{m}^2/\text{g} * 100 \%) / (100 \% - \text{humedad en } \%)$

Determinación de la absorción de DBP

60

La absorción de DBP (índice de DBP), que es una medida de la capacidad de absorción del ácido silícico de precipitación, se determina, apoyándose en la norma DIN 53601, de la siguiente manera:

Realización

12,50 g de un ácido silícico pulverulento o esférico que tiene un contenido de humedad de 0 - 10 % (eventualmente el contenido de humedad se ajusta por desecación a 105 °C en el armario de desecación) se añaden a la cámara del amasador (artículo número 279061) del Absorptometer (aparato medidor de la absorción) de Brabender "E". En el caso de granulados se utiliza la fracción granulométrica de 3,15 a 1 mm (con tamices de acero inoxidable de la entidad Retsch) (mediante una suave compresión sobre los granulados con una espátula de material sintético a través del tamiz con una anchura de poros de 3,15 mm). Mediando constante mezcladura (velocidad de rotación de las paletas del amasador 125 rpm) se añade gota a gota a la temperatura ambiente, a través del aparato "Dosimaten Brabender T 90/50", ftalato de dibutilo (= DBP) con una velocidad de 4 ml/min a la mezcla. La introducción en la mezcla se efectúa con un consumo de fuerza solamente pequeño y se vigila con ayuda del indicador digital. Hacia el final de la determinación, la mezcla se vuelve pastosa, lo cual se indica mediante una pendiente subida del consumo de fuerza. En el caso de una indicación de 600 dígitos (momento de torsión 0,6 Nm) mediante un contacto eléctrico se desconectan tanto el amasador como también la adición dosificada de DBP. El motor sincrónico para la aportación de DBP está acoplado con un dispositivo contador digital, de manera tal que se puede leer el consumo de DBP en ml.

Valoración

La absorción de DBP se indica en g/(100 g) y se calcula con ayuda de la siguiente fórmula a partir del consumo medido de DBP. La densidad de DBP es a 20 °C de modo típico 1,047 g/ml.

$$\text{Absorción de DBP en g/(100 g)} = ((\text{consumo de DBP en ml}) * (\text{densidad del DBP en g/ml}) * 100)/(12,5 \text{ g})$$

La absorción de DBP está definida para el ácido silícico anhidro secado. En el caso de la utilización de ácidos silícicos de precipitación húmedos, el valor ha de ser corregido mediante la siguiente Tabla de correcciones. El valor corregido correspondiente al contenido de agua, es sumado con el valor de DBP determinado experimentalmente; p.ej. un contenido de agua de 5,8 % significaría una adición de 33 g/(100 g) para la absorción de DBP.

Tabla de correcciones para la absorción de ftalato de dibutilo – anhidro

% de agua	% de agua				
	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

Determinación del coeficiente de WK: distribución de tamaños de los aglomerados mediante difracción por rayos láser

Preparación previa de las muestras

Si en el caso del ácido silícico que se ha de medir se trata de granulados, entonces se añaden 5 g del ácido silícico granular a un vaso de precipitados y los trozos de granulado en forma de granos gruesos se desmenuzan con una mano de almirez pero no se Trituran con mortero. 1,00 g del ácido silícico desmenuzado, pulverulento o esférico con un contenido de humedad de 5 ± 1 % (eventualmente el contenido de humedad se ajusta por desecación a 105 °C en el armario de desecación o por humedecimiento uniforme) cuya preparación había ocurrido como máximo hace 10 días, se pesa inicialmente en un vaso de centrifuga que tiene una capacidad de 30 ml, con fondo abombado (altura 7 cm, Ø 3 cm, profundidad del abombamiento convexo 1 cm) y se completa con agua desionizada hasta con 20,0 ml de una solución de dispersión (ácidos silícicos hidrófilos: 20,0 g de hexametafosfato de sodio (de la entidad Baker) completados con agua desionizada hasta 1.000 ml; ácidos silícicos hidrófobos: 200,0 ml de etanol p. A. con 2,0 ml de una solución al 25 % de amoníaco y 0,50 g de Triton X-100 (de la entidad Merck) se completan con agua desionizada hasta 1.000 ml). A continuación el vaso de centrifuga se coloca dentro de un recipiente para refrigeración de vidrio de doble pared (capacidad de cabida 80 ml, altura 9 cm, Ø 3,4 cm) con conexiones con agua de refrigeración para agua corriente (20 °C) y la muestra se trata durante 270 s (segundos) con un dedo de ultrasonidos (de la entidad Bandelin, tipo UW 2200 con Horn DH 13 G y plato de diamante Ø 13 mm). Para esto

junto a la parte de red (Sonopuls, de la entidad Bandelin, tipo HD 2200) del dedo de ultrasonidos se ajusta un 50 % de potencia y un 80 % de impulso (que corresponde a una potencia de 0,8 s y a una pausa de 0,2 s). Mediante la refrigeración por agua se garantiza un calentamiento de la suspensión de como máximo 8 °C. Hasta que la adición de las muestras al módulo de líquido del aparato de difracción de rayos láser se ha efectuado en el transcurso de 15 min, la suspensión se agita con un agitador magnético con el fin de evitar una eventual sedimentación.

Realización

Antes del comienzo de la medición se hacen funcionar en caliente durante 2 h el aparato de difracción de rayos X LS 230 (de la entidad Coulter) y el módulo de líquido (módulo de fluido de velocidad variable LS plus con dedo integrado de ultrasonidos CV 181, de la entidad Coulter) y el módulo se enjuaga (regleta de menú "regulación/ enjuague") durante 10 min. En la regleta de regulación del programa lógico (Software) del aparato se escoge a través del punto del menú "mediciones" la ventana de fichero "calcular el modelo opt." y se establece el índice de refracción en un fichero .rfd de la siguiente manera: Índice de refracción B.I. real del líquido = 1,332; índice de refracción real = 1,46; imaginario = 0,1; del material. En la ventana de fichero "ciclo de medición" se ajusta a 26 % la potencia de la velocidad de bombeo y se ajusta a 3 la potencia de ultrasonidos del dedo de ultrasonidos integrado CV 181. Los puntos de ultrasonidos "durante la adición de las muestras de prueba", "10 segundos antes de cada medición" y "durante la medición" han de activarse. Adicionalmente, en esta ventana de fichero se escogen los siguientes puntos: medir el desfase, ajustar, medir el fondo, ajustar la concentración medida, introducir información sobre la muestra de prueba, introducir información sobre la muestra, introducir información sobre la medición, comenzar 2 mediciones, enjuagar automáticamente, con datos PIDS.

Después de haberse terminado la medición de la calibración con un patrón de control de tamaños G15 LS (de la entidad Coulter) y la medición de fondo, se efectúa la adición de las muestras. Se añade a esto un ácido silícico suspendido durante tanto tiempo hasta que se haya alcanzado una absorción de la luz de 45 - 55 % y el aparato avise "OK" (conforme).

La medición se efectúa a la temperatura ambiente con el modelo de evaluación del archivo .rfd arriba establecido. Con cada muestra de ácido silícico se llevan a cabo tres determinaciones en duplicado en cada caso durante 60 segundos con un tiempo de espera de 0 segundos.

A partir de la curva de datos en bruto, el programa lógico calcula sobre la base de la distribución de volúmenes, tomando en consideración la teoría de Mie y el modelo óptico de Fraunhofer. De una manera típica se encuentra una curva de distribución bimodal con una Modalidad A entre 0 - 1 µm (máximo a aproximadamente 0,2 µm) y con una Modalidad B entre 1 - 100 µm (máximo a aproximadamente 5 µm). De acuerdo con la Figura 1 se puede determinar a partir de esto el coeficiente de WK, que se indica como valor medio a partir de seis mediciones individuales.

Determinación del valor del pH

El procedimiento apoyado en la norma DIN EN ISO 787-9 sirve para la determinación del valor del pH de una suspensión acuosa de ácidos silícicos a 20 °C. Para esto, se prepara una suspensión acuosa de la muestra que se ha de investigar. Después de un sacudimiento durante breve tiempo de la suspensión, se determina su valor del pH mediante un aparato medidor del pH que ha sido calibrado previamente.

Realización

Antes de la realización de la medición del pH, hay que calibrar el aparato medidor del pH (de la entidad Knick, tipo: 766 medidor del pH Calimatic con un sensor de la temperatura) y el electrodo de pH (cadena de medición de una varilla de la entidad Schott, tipo N7680) mediando utilización de las soluciones tamponadoras a 20 °C. La función de calibración ha de escogerse de tal manera que las dos soluciones tamponadoras utilizadas incluyan el esperado valor de pH de la muestra (soluciones tamponadoras con pH 4,00 y 7,00, pH 7,00 y pH 9,00 y eventualmente pH 7,00 y 12,00). En el caso de la utilización de granulados, se desmenuzan primeramente 20,0 g de un ácido silícico mediante un molino (de la entidad Krups, modelo KM 75, nº de artículo 2030-70) durante 20 s.

5,00 g de un ácido silícico pulverulento o esférico con un contenido de humedad de 5 ± 1 % (eventualmente el contenido de humedad es ajustado antes del eventual desmenuzamiento por desecación a 105 °C en un armario de desecación o por humedecimiento uniforme). Se pesan inicialmente en una báscula de precisión, con una exactitud de 0,01 g, en un frasco de boca ancha de vidrio previamente tarado. 95,0 ml de agua desionizada se añaden a la muestra. A continuación la suspensión se sacude en el recipiente cerrado durante un periodo de tiempo de 5 minutos mediante una máquina sacudidora (de la entidad Gerhardt, modelo LS10, 55 W, etapa 7) a la temperatura ambiente. La medición del valor del pH se efectúa directamente a continuación del sacudimiento. Para esto, el electrodo se enjuaga primeramente con agua desionizada y seguidamente con una parte de la suspensión, y a continuación se sumerge en la suspensión. Después de la adición de un pez imantado (Magnetfisch) en la suspensión, se lleva a cabo la medición del pH a una velocidad constante de agitación con una ligera formación de trombos de la suspensión. Cuando el aparato medidor del pH indica un valor constante, se lee el valor del pH en el indicador.

- 5 En el caso de la utilización de un ácido silícico hidrófobo la realización se efectúa de una manera análoga, pero entonces se pesan inicialmente 5,00 g de la muestra eventualmente desmenuzada con un contenido de humedad de 5 ± 1 % en la báscula de precisión con una exactitud de 0,01 g en un frasco de boca ancha de vidrio previamente tarado. Se añaden a esto 50,0 ml de metanol p. A. y 50,0 ml de agua desionizada y a continuación la suspensión se sacude en el recipiente cerrado durante un período de tiempo de 5 minutos mediante una máquina sacudidora (de la entidad Gerhardt, modelo LS10, 55 W, etapa 7) a la temperatura ambiente. La medición del valor del pH se efectúa asimismo mediando agitación, pero después de exactamente 5 min.

Determinación del contenido de materiales sólidos de la torta del filtro

- 10 De acuerdo con este método, el contenido de materiales sólidos de la torta del filtro se determina por eliminación de las porciones volátiles a 105 °C.

Realización

- 15 En una cubeta de porcelana tarada y secada (con un diámetro de 20 cm) se pesan inicialmente 100,00 g de la torta del filtro (pesaje de entrada E). Eventualmente la torta del filtro se desmenuza con una espátula con el fin de obtener unos trozos descohesionados de como máximo 1 cm³. La muestra se seca a 105 ± 2 °C en un armario de desecación hasta obtener la constancia del peso. A continuación la muestra se enfría a la temperatura ambiente en un armario de desecación con gel de sílice como agente de desecación. El pesaje de salida A se determina gravimétricamente.
- 20

Se determina el contenido de materiales sólidos en % según $100 \% - ((E \text{ en g} - A \text{ en g}) * 100 \% / (E \text{ en g}))$.

Determinación de la conductividad eléctrica

- 25 La determinación de la conductividad eléctrica (LF) de los ácidos silícicos se lleva a cabo en una suspensión acuosa.

Realización

- 30 En el caso de la utilización de granulados se desmenuzan durante 20 s en primer lugar 20,0 g de un ácido silícico mediante un molino (de la entidad Krups, modelo KM 75, nº de artículo 2030-70). 4,00 g de un ácido silícico pulverulento o esférico con un contenido de humedad de 5 ± 1 % (eventualmente el contenido de humedad se ajusta, antes del eventual desmenuzamiento, por desecación a 105 °C en un armario de desecación o por humedecimiento uniforme) se suspenden en 50,0 ml de agua desionizada y se calientan a 100 °C durante 1 min. La muestra enfriada a 20 °C se completa hasta exactamente 100 ml y se homogeneiza removiendo por sacudimiento.
- 35 La celda de medición del aparato medidor de la conductividad LF 530 (de la entidad WTW) se enjuaga con una pequeña cantidad de la muestra, antes de que la celda de medición LTA 01 sea sumergida dentro de la suspensión. El valor indicado en el presentador visual corresponde a la conductividad a 20 °C, puesto que el sensor externo de la temperatura TFK 530 lleva a cabo una compensación automática de la temperatura. Este coeficiente de temperatura, así como también la constante k de la celda han de comprobarse antes de cada serie de mediciones.
- 40 Como solución de calibración se utilizan 0,01 mol/l de una solución de cloruro de potasio (LF a 20 °C = 1.278 µS/cm).

REIVINDICACIONES

1. Ácido silícico de precipitación, caracterizado por

una superficie según BET	178 - 257 m ² /g
una superficie según CTAB	≥ 170 m ² /g
un índice de DBP	207 - 276 g/(100 g)
un número de Sears V ₂	20 - 35 ml/(5 g)

5

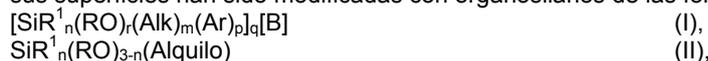
2. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la superficie según CTAB es como máximo de 300 m²/g.

10 3. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque

el ácido silícico de precipitación tiene un coeficiente de WK de ≤ 3,4 (relación de la altura de pico de las partículas no descomponibles por ultrasonidos en el intervalo de tamaños de 1,0 - 100 μm a la altura de pico de las partículas descompuestas en la región de tamaños < 1,0 μm).

15 4. Ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizados porque

sus superficies han sido modificadas con organosilanos de las fórmulas I hasta III



o



en las cuales significan

B: -SCN, -SH, -Cl, -NH₂, -OC(O)CHCH₂,

-OC(O)C(CH₃)CH₂ (cuando **q** = 1)

o -S_w- (cuando **q** = 2), estando **B** unido químicamente a **Alk**,

25 **R y R**¹:

un radical alifático, olefínico, aromático o aril-aromático con 2 - 30 átomos de C, que opcionalmente puede estar sustituido con los siguientes grupos: un radical hidroxilo, amino, de alcoholato, de cianuro, de tiocianuro, de halógeno, de ácido sulfónico, de éster de ácido sulfónico, de tiol, de ácido benzoico, de éster de ácido benzoico, de ácido carboxílico, de éster de ácido carboxílico, de acrilato, de metacrilato, de organosilano, pudiendo tener **R** y **R**¹ un significado o una sustitución igual o diferente.

30

n: 0, 1 ó 2,

Alk: un radical hidrocarbilo divalente, sin ramificar o ramificado, con 1 a 6 átomos de carbono,

m: 0 ó 1,

35 **Ar:**

un radical arilo con 6 a 12 átomos de C, de manera preferida con 6 átomos de C, que puede estar sustituido con los siguientes grupos: un radical hidroxilo, amino, de alcoholato, de cianuro, de tiocianuro, de halógeno, de ácido sulfónico, de éster de ácido sulfónico, de tiol, de ácido benzoico, de éster de ácido benzoico, de ácido carboxílico, de éster de ácido carboxílico, de acrilato, de metacrilato, de organosilano,

p: 0 ó 1, con la condición de que **p** y **n** no han de significar al mismo tiempo 0,

40 **q:**

1 ó 2,

w: un número de 2 a 8,

r: 1, 2 ó 3, con la condición de que **r** + **n** + **m** + **p** ha de ser = 4,

Alquilo: un radical hidrocarbilo saturado univalente, sin ramificar o ramificado, con 1 a 20 átomos de carbono, de manera preferida con 2 a 8 átomos de carbono

45 **Alqueno:**

un radical hidrocarbilo insaturado univalente, sin ramificar o ramificado, con 2 a 20 átomos de carbono, de manera preferida con 2 a 8 átomos de carbono.

5. Procedimiento para la producción de un ácido silícico de precipitación con

una superficie según BET 178 - 257 m²/g

una superficie según CTAB ≥ 170 m²/g

un índice de DBP 207 - 276 g/(100 g)

un número de Sears V₂ 20 - 35 ml/(5 g)

realizándose que

50 a)

se dispone previamente una solución acuosa de un silicato de metal alcalino o de metal alcalino-térreo y/o de una base orgánica y/o inorgánica con un pH de 7 - 8,5,

b) a esta carga previa se le añaden dosificadamente mediando agitación a 55 - 95 °C durante 10 - 120 minutos al mismo tiempo un vidrio soluble y un agente de acidificación,

e) se acidifica con un agente de acidificación a un valor del pH de aproximadamente 3,5 y

- f) se filtra y se seca.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque entre las etapas b) y e) se llevan a cabo las etapas
- 5 c) de detención de la adición dosificada durante 30 - 90 minutos mediando mantenimiento de la temperatura y d) de adición dosificada simultánea de un vidrio soluble y de un agente de acidificación, a la misma temperatura mediando agitación durante 20 - 120 minutos.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque
- 10 el agente de acidificación y/o el vidrio soluble tienen en las etapas b) y d) en cada caso la misma concentración o velocidad de afluencia.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque
- 15 el agente de acidificación y/o el vidrio soluble tienen en las etapas b) y d) en cada caso otra concentración o velocidad de afluencia distinta.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque
- 20 en el caso de la misma concentración del agente de acidificación y/o del vidrio soluble en las etapas b) y d) su velocidad de afluencia en la etapa d) es de 125 - 140 % de la velocidad de afluencia en la etapa b).
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 hasta 9, caracterizado porque
- 25 para la desecación se emplea un aparato secador en corriente circulante, un aparato secador por atomización, un aparato secador de pisos, un aparato secador de cinta transportadora, un aparato secador de tubo rotatorio, un aparato secador por evaporación súbita, un aparato secador por rotación y evaporación súbita o una torre de boquillas.
11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 5 hasta 10, caracterizado porque
- después de la desecación se lleva a cabo una granulación con un compactador de rodillos.
- 30 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 hasta 11, caracterizado porque durante las etapas b) y/o d) se efectúa una adición de una sal orgánica o inorgánica.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 hasta 12, caracterizado porque
- 35 los ácidos silícicos de precipitación granulados o sin granular se modifican con unos organosilanos en mezclas de 0,5 a 50 partes, referidas a 100 partes del ácido silícico de precipitación, en particular de 1 a 15 partes, referidas a 100 partes del ácido silícico de precipitación, siendo llevada a cabo la reacción entre el ácido silícico de precipitación y el organosilano durante la preparación de la mezcla (in situ) o fuera de ella mediante aplicación por atomización y subsiguiente atemperamiento de la mezcla, o por mezcladura del organosilano y de la suspensión de ácido silícico
- 40 con una desecación y un atemperamiento subsiguientes.
14. Mezclas de elastómeros, mezclas de cauchos vulcanizables y/o materiales vulcanizados, que contienen ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4.
15. Cubiertas neumáticas, que contienen un ácido silícico de precipitación de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 4.
- 45 16. Cubiertas neumáticas para vehículos útiles, que contienen un ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4.
17. Cubiertas neumáticas para motocicletas, que contienen un ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4.
- 50 18. Cubiertas neumáticas para vehículos para altas velocidades que contienen un ácido silícico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4.

Determinación del coeficiente de WK

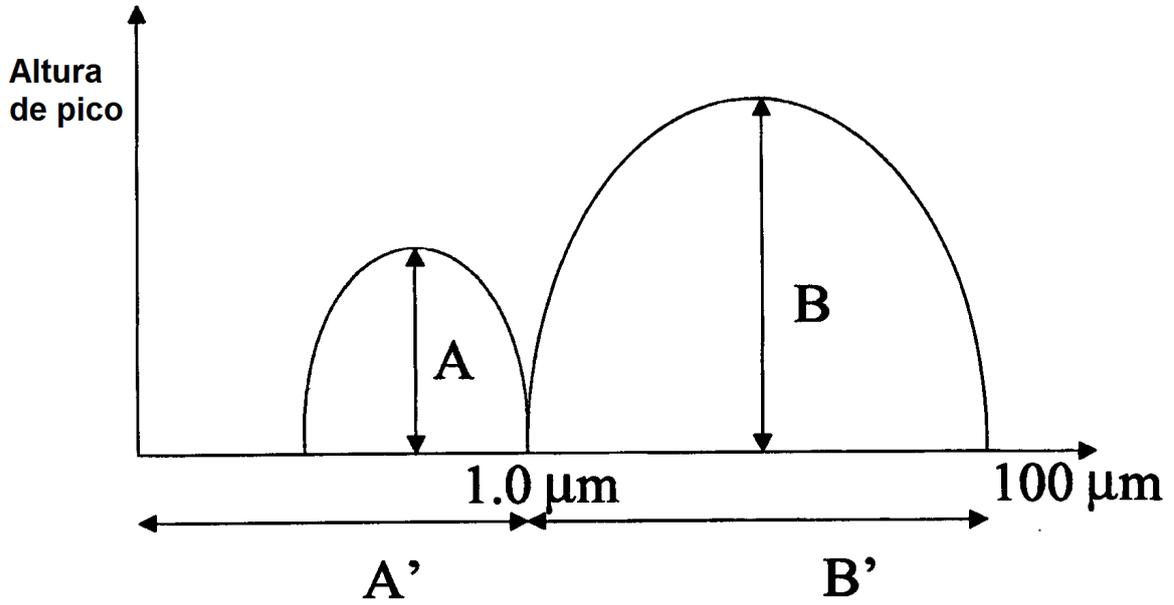


Fig.1

Altura de pico de las partículas (b) no descomponibles

$$WK = \frac{\text{Altura de pico de las partículas (b) no descomponibles}}{\text{Altura de pico de las partículas descompuestas (A)}}$$

Altura de pico de las partículas descompuestas (A)

A' = intervalo de 0 a < 1,0 μm

B' = intervalo de 1,0 μm - 100 μm.