

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 846**

51 Int. Cl.:  
**C01B 33/18** (2006.01)  
**C01B 33/193** (2006.01)  
**C08K 3/36** (2006.01)  
**C09C 1/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02001654 .9**  
96 Fecha de presentación: **24.01.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1241133**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.09.2002**

54 Título: **Ácidos silícicos heterogéneos para mezclas de elastómeros**

30 Prioridad:  
**16.03.2001 DE 10112652**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.03.2012**

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

72 Inventor/es:  
**Uhrlandt, Stefan;**  
**Schmoll, Ralf;**  
**Blume, Anke y**  
**Luginsland, Detlef**

74 Agente/Representante:  
**Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 376 846 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

Ácidos silícicos heterogéneos para mezclas de elastómeros

El invento se refiere a unos ácidos silícicos con una estructura o respectivamente constitución heterogénea, a procedimientos para su preparación y a su utilización.

- 5 Los ácidos silícicos fácilmente dispersables se preparan p.ej. de acuerdo con el documento de patente europea EP 0 901 986 o EP 0 647 591 por precipitación de un vidrio soluble con ácido sulfúrico y por subsiguiente desecación. Los productos secados se muelen y/o granulan a continuación.

Mediante una granulación mecánica, cualquier ácido silícico se puede preparar sin desprendimiento de polvo fino, pero, por regla general, mediante esta etapa adicional del procedimiento se empeora la dispersabilidad.

- 10 En otro procedimiento se producen ácidos silícicos asimismo mediante precipitación en condiciones ácidas, pero se secan mediante atomización en aire caliente y al mismo tiempo se conforman para dar unas bolas fácilmente destruibles. Así, p.ej., el documento EP 018 866 describe la preparación de un ácido silícico secado por atomización con un diámetro medio de partículas situado por encima de 80  $\mu\text{m}$ , poseyendo las partículas una estructura homogénea y siendo macizas.

- 15 Los ácidos silícicos secados por atomización son apropiados de manera especial como un material de carga, puesto que ellos son muy fácilmente dispersables. La dispersabilidad es un criterio importante para la elaboración del ácido silícico, puesto que una incorporación homogénea y rápida en la correspondiente matriz tiene una alta importancia económica. Junto a la dispersabilidad, son importantes las superficies específicas (según BET y CTAB), y la capacidad de absorción de aceite (DBP).

- 20 Al contrario que la granulación mecánica, no todos los ácidos silícicos se pueden preparar mediante desecación por atomización sin ningún desprendimiento de polvo fino.

Ahora bien, un tipo de ácido silícico no satisface por regla general todos los criterios exigidos. Los documentos EP 0272380 y EP 0268763 describen mezclas de ácidos silícicos y procedimientos para su preparación. Las mezclas de ácidos silícicos tienen unos tamaños de partículas  $\leq 40 \mu\text{m}$ . Una mezcla a base de varios tipos de ácidos silícicos, a causa de la fácil dispersabilidad ya mencionada (es decir la pequeña estabilidad mecánica) se puede preparar solamente con una proporción de polvo fino demasiado grande.

- 25

Sería deseable preparar un ácido silícico que al mismo tiempo cubra unos amplios intervalos de datos físico-químicos, tales como la superficie según BET o según CTAB, y una fácil dispersabilidad y tenga una pequeña proporción de polvo fino. Tal como ya se ha expuesto, esto no se puede conseguir para todos los ácidos silícicos mediante desecación por atomización o granulación.

- 30

De modo sorprendente, se encontró que un ácido silícico, que tiene una composición heterogénea, se puede ajustar con facilidad a los requisitos exigidos y a pesar de todo presenta una buena dispersabilidad.

Es objeto del presente invento, por lo tanto, un procedimiento para la preparación de ácidos silícicos heterogéneos, que han de contener por lo menos dos fracciones de ácidos silícicos, que se han de diferenciar al menos en un 10 % en por lo menos un valor de medición para la superficie según BET, la superficie según CTAB y la absorción DBP, las cuales se han de mezclar entre sí, filtrar, someter a una etapa de licuación y atomizar en un aparato secador de torre con toberas, de tal manera que los resultantes ácidos silícicos heterogéneos tengan una proporción de material fino de a lo sumo 10 % a base de partículas con un diámetro de partículas menor o igual que 63  $\mu\text{m}$  (residuo de tamizado de Alpine).

- 35

- 40 Por lo tanto, los ácidos silícicos conformes al invento son apropiados de manera especial como un material de carga en mezclas de elastómeros tales como para cubiertas de neumáticos.

La constitución de los ácidos silícicos a base de por lo menos dos fracciones de ácidos silícicos establece una heterogeneidad del ácido silícico, que se expresa en una dispersabilidad especialmente buena y en una pequeña proporción de material fino.

- 45 Los ácidos silícicos de acuerdo con el invento poseen una proporción de material fino de a lo sumo 10 % con unos diámetros de partículas menores o iguales que 63  $\mu\text{m}$  (residuo de tamizado de Alpine).

Un concepto similar se sigue en el documento EP 0 942 029. Aquí, se describen unas composiciones de cauchos vulcanizados que contienen un ácido silícico de precipitación en dos diferentes tamaños de conglomerados. Los

diferentes tamaños de conglomerados se emplean para conseguir la fácil dispersabilidad del ácido silícico en la mezcla de caucho vulcanizado.

5 Las diferentes fracciones de ácidos silícicos del presente invento no se describen, además, un diferente tamaño de conglomerados de las fracciones de ácidos silícicos tiene en el presente caso una importancia secundaria, son importantes las diferencias entre los datos físicos-químicos.

El concepto de "fracción de ácido silícico" en el sentido del presente invento designa a diferentes tipos de ácidos silícicos que, a causa de unos diferentes procedimientos o variantes de preparación, tienen una diferencia de al menos un 10 % en por lo menos uno de los datos físicos-químicos más arriba mencionados. De manera preferida dos, de manera especialmente preferida tres, de estos parámetros presentan tal diferencia.

10 Las diferencias en los parámetros ya mencionados se pueden obtener mediante diferentes procedimientos de preparación de las fracciones de ácidos silícicos. Así, todas, una o varias de las fracciones de ácidos silícicos pueden ser ácidos silícicos de precipitación y/o ácidos silícicos pirógenos. En el caso de los ácidos silícicos de precipitación es posible sobre todo, mediante diferentes procedimientos de precipitación, obtener diferentes fracciones de ácidos silícicos. Los ácidos silícicos conformes al invento pueden ser preparados también a partir de fracciones de ácidos silícicos precipitados y de ácidos silícicos pirógenos.

15 Para los ácidos silícicos de precipitación se conocen diferentes métodos de precipitación y se pueden consultar p.ej. en los documentos EP 0 901 986, EP 0 937 755, EP 0 643 015 o EP 0 647 591. En los Ejemplos se han elaborado a modo de ejemplo dos ácidos silícicos de precipitación procedentes de diferentes procedimientos de preparación, para dar el ácido silícico heterogéneo conforme al invento. También es posible combinar unas fracciones hidrofugadas de ácidos silícicos con unas fracciones no tratadas de ácidos silícicos para dar el ácido silícico conforme al invento.

Las fracciones de ácidos silícicos pueden ser ácidos silícicos de precipitación o ácidos silícicos pirógenos, pudiendo efectuarse una mezcladura de las fracciones en diferentes etapas de proceso, que usualmente se llevan a cabo en el caso de la preparación de ácidos silícicos.

25 En el caso de la utilización de fracciones a base de ácidos silícicos de precipitación, la mezcladura se puede efectuar después de la precipitación de un silicato con un ácido (por regla general de un vidrio soluble, es decir de silicato de sodio, con ácido sulfúrico) mediante mezcladura de las suspensiones de precipitación o de las tortas de filtro, que se han obtenido después de una filtración de las suspensiones, así como de las tortas de filtro vueltas a suspender. También es posible añadir fracciones de ácidos silícicos secadas o hidrofugadas que ya han sido preparadas, en forma de un material sólido a las suspensiones o a las tortas de filtro.

30 Las mezclas así obtenidas deben eventualmente ser separadas por filtración y secadas de un modo usual. Los procedimientos de desecación son p.ej. los de desecación por atomización, los realizados en una torre con toberas, en secadores de pisos, en secadores de tubos rotatorios o en los denominados secadores instantáneos por centrifugación (en inglés Spin-Flash-Trockner)

35 Después de la desecación son posibles una molienda y/o una granulación finales.

También es posible mezclar las fracciones de ácidos silícicos en un estado seco. A esto le puede seguir una suspensión renovada con las etapas de desecación antes mencionadas y/o una combinación de una molienda y una granulación.

40 Los ácidos silícicos conformes al invento pueden tener los siguientes datos físicos-químicos:

Superficie según BET	80 - 300 m <sup>2</sup> /g, en particular 80 - 230 m <sup>2</sup> /g
Superficie según CTAB	80 - 300 m <sup>2</sup> /g, en particular 80 - 230 m <sup>2</sup> /g
Absorción de DBP	150 - 350 g/100 g.

Estos datos físicos-químicos se refieren al ácido silícico conforme al invento como tal y no a las fracciones de ácidos silícicos.

45 Los datos físicos-químicos de las fracciones de ácidos silícicos deben de diferenciarse del modo descrito en por lo menos un 10, de manera preferida en por lo menos un 15, y de manera especialmente preferida en por lo menos un 20 %.

Los datos físicos-químicos se determinan con los siguientes métodos:

## ES 2 376 846 T3

La superficie según BET con un Areameter, de la entidad Ströhlein, según la norma ISO 5794/ anejo D  
La superficie según CTAB a un pH de 9, según Janzen y Kraus in "Rubber Chemistry and Technology" 44  
(1971) 1287  
La absorción de DBP según la norma ASTM D 2414-88

5 Un objeto adicional del invento lo constituyen unos ácidos silícicos que han de contener por lo menos dos fracciones de ácidos silícicos, siendo reunidas por lo menos dos fracciones de ácidos silícicos, que se han de diferenciar al menos en un 10 % en por lo menos un valor de medición para la superficie según BET, la superficie según CTAB y la absorción de DBP, que se han producido conforme al invento.

10 La proporción de las respectivas fracciones en la suspensión o respectivamente en el ácido silícico debería estar situada en cada caso entre 5 y 95 % en peso, referida al ácido silícico seco.

15 El ácido silícico se obtiene de manera preferida en forma de partículas con un diámetro medio situado por encima de 80, en particular por encima de 100, de manera especialmente preferida por encima de 200  $\mu\text{m}$ , p.ej. mediante la desecación por atomización. La desecación por atomización de la suspensión se puede llevar a cabo p.ej. de acuerdo con el documento de patente de los EE.UU. US 4 097 771.

Por lo tanto, los ácidos silícicos conformes al invento se pueden utilizar como materiales de carga en mezclas de elastómeros, en particular para cubiertas de neumáticos.

20 Además, los ácidos silícicos conformes al invento se pueden utilizar en todos los sectores de uso en los que se emplean usualmente ácidos silícicos, tal como p.ej. en separadores de baterías, agentes antiapelmazantes, agentes de mateado en barnices, estucados de papel o agentes antiespumantes.

Un objeto adicional del invento lo constituyen unas mezclas de elastómeros tal como para cubiertas de neumáticos, que han de contener el ácido silícico conforme al invento.

25 El ácido silícico conforme al invento o las fracciones de ácidos silícicos se pueden hidrofugar con silanos y en particular modificar con organosilanos de las fórmulas I hasta III  
$$[\text{R}^1_{n-}(\text{RO})_{3-n}\text{Si}-(\text{Alk})_m-(\text{Ar})_p]_q[\text{B}] \quad (\text{I}),$$
$$\text{R}^1_{n-}(\text{RO})_{3-n}\text{Si}-(\text{Alquilo}) \quad (\text{II}),$$
$$\text{o}$$
$$\text{R}^1_{n-}(\text{RO})_{3-n}\text{Si}-(\text{Alqueno}) \quad (\text{III}),$$

30 en las cuales significan :

**B:** -SCN, -SH, -Cl, -NH<sub>2</sub> (cuando **q** = 1) o -Sx- (cuando **q** = 2),

**R y R<sup>1</sup>:** un grupo alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, o el radical fenilo, pudiendo tener todos los radicales **R** y **R<sup>1</sup>** en cada caso el mismo significado o un significado diferente,

**R:** un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

35 **n:** 0, 1 ó 2,

**Alk:** un radical hidrocarbilo bivalente no ramificado o ramificado con 1 hasta 6 átomos de carbono,

**m:** 0 ó 1,

**Ar:** un radical arileno con 6 hasta 12 átomos de C, de manera preferida con 6 átomos de C,

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

40 **x:** un número de 2 hasta 8,

**Alquilo:** un radical hidrocarbilo insaturado, monovalente, no ramificado o ramificado, con 1 hasta 20 átomos de carbono, de manera preferida con 2 hasta 8 átomos de carbono,

**Alqueno:** un radical hidrocarbilo insaturado, monovalente, no ramificado o ramificado, con 2 hasta 20 átomos de carbono, de manera preferida con 2 hasta 8 átomos de carbono.

45 La modificación con organosilanos se puede llevar a cabo en mezclas de 0,5 hasta 50 partes, referidas a 100 partes del ácido silícico o respectivamente de la fracción de ácido silícico, en particular de 2 hasta 15 partes, referidas a 100 partes del ácido silícico o de la fracción de ácido silícico, pudiendo ser llevada a cabo la reacción entre el ácido silícico o la fracción de ácido silícico y el silano durante la preparación de la mezcla (in situ) o fuera de ella (en forma modificada previamente).

50

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

55 El ácido silícico conforme al invento se puede incorporar y mezclar en mezclas de elastómeros o mezclas de cauchos vulcanizables como un material de carga reforzador en unas cantidades de 5 hasta 200 partes, referidas a 100 partes de caucho en forma de polvo, de microperlas o de un granulado tanto con una modificación con un silano como también sin ninguna modificación con un silano.

La adición de uno o varios de los silanos más arriba mencionados se puede efectuar, en común con los ácidos silícicos conformes al invento, al elastómero, transcurriendo la reacción entre el material de carga y el silano durante el proceso de mezclado a temperaturas elevadas (modificación in situ) o en forma ya modificada previamente (véase por ejemplo el documento de patente alemana DE-PS 40 04 781), es decir que ambos participen en la reacción se llevan a reaccionar fuera de la preparación propiamente dicha de la mezcla.

Junto a unas mezclas, que contienen como materiales de carga exclusivamente los ácidos silícicos conformes al invento, con y sin organosilanos según las fórmulas I hasta III, los elastómeros pueden ser rellenados adicionalmente con uno o varios materiales de carga, más o menos reforzadores. En primer término, sería útil aquí una mezcla preparada entre negros de carbono (por ejemplo negros de carbono de horno, de gas, de llama o de acetileno) y de los ácidos silícicos conformes al invento, con y sin un silano, pero también entre materiales de carga naturales, tales como por ejemplo arcillas, greda silíceas, otros ácidos silícicos comerciales y los ácidos silícicos conformes al invento.

La relación de mezclado se ajusta también aquí, al igual que en el caso de la adición dosificada de los organosilanos, de acuerdo con el cuadro de propiedades que se ha de conseguir en la mezcla terminada de cauchos vulcanizados. Una relación de 5 - 95 % entre los ácidos silícicos conformes al invento y los otros materiales de carga arriba mencionados, es concebible y se realiza también en este marco.

Junto a los ácidos silícicos conformes al invento, los organosilanos y otros materiales de carga, los elastómeros constituyen otro componente importante de la mezcla de cauchos. Los ácidos silícicos conformes al invento se pueden emplear en todos los tipos de cauchos con agentes aceleradores/azufre, pero también reticulables con peróxidos. Se habrían de mencionar en este caso elastómeros naturales y sintéticos, extendidos con un aceite o no, como un polímero individual o como una mezcla preparada (en inglés blend) con otros cauchos, tales como por ejemplo cauchos naturales, cauchos de butadieno, cauchos de isopreno, cauchos de butadieno y estireno, en particular los SBR, preparados mediante el procedimiento de polimerización en solución, cauchos de butadieno y acrilonitrilo, cauchos butílicos, terpolímeros de etileno, propileno y dienos no conjugados. Además, entran en cuestión para mezclas de cauchos con los mencionados cauchos, los siguientes cauchos adicionales: Cauchos carboxílicos, cauchos epoxídicos, trans-polipentenámeros, cauchos butílicos halogenados, cauchos de 2-cloro-butadieno, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, copolímeros de etileno y propileno, eventualmente también derivados químicos del caucho natural, así como cauchos naturales modificados.

Son conocidos asimismo los otros componentes usuales, tales como agentes plastificantes, agentes estabilizadores, agentes activadores, pigmentos, agentes protectores contra el envejecimiento y agentes coadyuvantes para la elaboración, en las dosificaciones usuales.

Los ácidos silícicos conformes al invento, con y sin un silano, encuentran empleo en todos los usos de cauchos vulcanizados, tales como por ejemplo los de cubiertas de neumáticos, cintas transportadoras, juntas de estanqueidad, correas trapezoidales, mangueras, suelas de zapatos, etc.

Un objeto adicional del invento lo constituyen mezclas de elastómeros, en particular mezclas de cauchos vulcanizables, que han de contener los ácidos silícicos conformes al invento en unas cantidades de 5 a 200 partes, referidas a 100 partes del elastómero o respectivamente del caucho. 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 del caucho vulcanizado, en un mezclador interno o un laminador. La forma de presentación o respectivamente de empleo se puede realizar tanto como un polvo, como micropérlas o como un granulado. También en este caso, los ácidos silícicos conformes al invento no se diferencian de los materiales de carga silicáticos claros conocidos.

#### Realización de la determinación del residuo de tamizado de Alpine:

Para la determinación del residuo de tamizado, la muestra del ácido silícico o del silicato se tamiza a través de un tamiz de 500  $\mu\text{m}$ , con el fin de destruir a los aglomerados de ventilación eventualmente presentes. Luego, 10 g de la muestra tamizada se vierten sobre el tamiz de chorros de aire, que está equipado con un tejido perforado de 63  $\mu\text{m}$ , y se tamizan con una depresión de 200 mm de columna de agua. Las partículas del ácido silícico o del silicato, que se sedimentan junto a la tapa de tamiz del aparato, se separan por cuidadoso golpeo sobre el botón pulsador de la tapa de tamiz. El proceso de tamizado dura por lo general 5 minutos. Él está terminado, cuando el residuo permanece constante, lo cual se puede reconocer en la mayor parte de los casos por el aspecto capaz de corrimiento. Como medida de seguridad se tamiza luego todavía durante un minuto más.

En el caso de los aglomerados, que se forman eventualmente, el proceso de tamizado es interrumpido brevemente y los aglomerados son destruidos con una brocha bajo ligera compresión. Después del tamizado, el residuo de tamizado es separado por golpeo cuidadosamente desde el tamiz de chorros de aire y pesado de retorno. El residuo de tamizado es indicado en tantos por ciento, siempre en unión con la anchura de mallas del tamiz.

**Cálculo:**

$$\% \text{ de residuo de tamizado} = \frac{A \cdot 100}{E}$$

A = pesada final en g  
E = pesada inicial en g

**Aparatos**

Un tamiz de chorros de aire de Alpine, tipo de laboratorio S200  
Una aspiradora de polvo o un ventilador  
Un tamiz de chorros de aire con un tejido perforado de 63 µm de acuerdo con la norma DIN 4188  
Una báscula de precisión

Los siguientes Ejemplos deben de explicar el invento con mayor detalle, sin limitar su alcance.

Se produjeron dos fracciones de ácidos silícicos, una A según el documento EP 0 901 986 y otra B según el documento de patente británica GB 1.043.282, y las suspensiones obtenidas a partir de las precipitaciones se convirtieron ulteriormente del modo que se describe seguidamente.

**Ejemplo 1**

Las suspensiones de precipitación de las fracciones de ácidos silícicos A y B se mezclaron en la relación de 50:50. Para esto se mezclaron, en un recipiente sometido a agitación, 1 m<sup>3</sup> del ácido silícico de precipitación A (con un contenido de materiales sólidos de aproximadamente 85 g/l) con 1,3 m<sup>3</sup> del ácido silícico de precipitación B (con un contenido de materiales sólidos de aproximadamente 63 g/l). La mezcla obtenida se filtró, la torta de filtro se licuó con algo de un ácido y se atomizó en un secador de torre con toberas. Los datos de los análisis están recopilados en la Tabla 1.

**Ejemplo 2**

Las suspensiones de precipitación de las fracciones de ácidos silícicos A y B se mezclaron en la relación de 70:30. Para esto se mezclaron, en un recipiente sometido a agitación, 1,4 m<sup>3</sup> del ácido silícico de precipitación A (con un contenido de materiales sólidos de aproximadamente 83 g/l) con 0,8 m<sup>3</sup> del ácido silícico de precipitación B (con un contenido de materiales sólidos de aproximadamente 64 g/l). La mezcla obtenida se filtró, la torta de filtro se licuó con algo de un ácido y se atomizó en un secador de torre con toberas. Los datos de los análisis están recopilados en la Tabla 1.

**Ejemplo 3**

Las suspensiones de precipitación de las fracciones de ácidos silícicos A y B se mezclaron en la relación de 30:70. Para esto se mezclaron, en un recipiente sometido a agitación, 0,6 m<sup>3</sup> del ácido silícico de precipitación A (con un contenido de materiales sólidos de aproximadamente 82 g/l) con 1,9 m<sup>3</sup> del ácido silícico de precipitación B (con un contenido de materiales sólidos de aproximadamente 63 g/l). La mezcla obtenida se filtró, la torta de filtro se licuó con algo de un ácido y se atomizó en un secador de torre con toberas. Los datos de los análisis están recopilados en la Tabla 1.

**Tabla 1:**  
**Comparación de los datos de análisis de los Ejemplos 1-3 y de las fracciones de ácidos silícicos A y B**

	Fracción de ácido silícico A	Fracción de ácido silícico B	Diferencia de las fracciones A : B en %	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Contenido de agua	5,0	5,0	0	4,9	4,5	4,9
pH	5,5	6,0	2,3	5,5	5,3	5,0
BET m <sup>2</sup> /g	170	190	10,5	171	167	180
CTAB m <sup>2</sup> /g	160	175	8,5	169	164	171
DBP ml/100 g	300	230	30	261	258	260
Residuo de tamizado de Alpine 63 µm	*	99	-	98	97	99
Residuo de tamizado de Alpine 180 µm	*	94	-	79	77	90

\* = no determinado, puesto que no hay perlas estables, solamente un polvo.

Las fracciones de ácidos silícicos A y B se diferencian en la absorción de DBP en un 30 % y en la superficie según BET en más de un 10 %.

En los siguientes Ejemplos se produjeron dos fracciones de ácidos silícicos, una A (según el documento EP 0 983 966) y otra B (según el Ejemplo 4) y las suspensiones obtenidas de esta manera se mezclaron conforme al invento.

**Ejemplo 4**

5 Se lleva a cabo una precipitación mediante una carga previa de agua de 117 m<sup>3</sup>, una carga previa de vidrio soluble de 2,7 m<sup>3</sup>, un consumo de vidrio soluble de la etapa I de 12,9 m<sup>3</sup> en 75 minutos, con un consumo de ácido sulfúrico de la etapa I de 1.906,2 litros en 75 minutos. La acidificación de retorno I se efectúa con ácido sulfúrico en aproximadamente 30 minutos a un valor del pH de aproximadamente 8,5. Se efectúa una interrupción durante 30 minutos. Después de esto se efectúa una acidificación de retorno II adicional con ácido sulfúrico en aproximadamente 30 minutos a un valor del pH de 4,4. La temperatura de precipitación es de 88 °C. El ácido y el vidrio soluble se emplean en la usual forma concentrada.

**Ejemplo 5**

15 Las suspensiones de precipitación de las fracciones de ácidos silícicos A y B se mezclaron en la relación de 50:50. El contenido de materiales sólidos de ambas suspensiones de precipitación fue, antes de la mezcladura, de aproximadamente 90 g/l. Las fracciones de ácidos silícicos A y B se mezclaron en un recipiente sometido a agitación. La mezcla resultante tenía un contenido de materiales sólidos de aproximadamente 81 g/l. La mezcla obtenida se filtró, la torta de filtro se licuó con algo de ácido y se atomizó en un secador de torre con toberas. Los datos de análisis se recopilan en la Tabla 2.

**Ejemplo comparativo I**

20 Los polvos de las fracciones de ácidos silícicos A y B secadas se mezclaron en la relación de 50:50 en un mezclador y a continuación se granularon con el fin de obtener un ácido silícico exento de polvo fino. Los datos de los análisis se recopilan en la Tabla 2.

**Tabla 2**

Comparación de los datos de análisis del Ejemplo 5 y del Ejemplo comparativo I así como de las fracciones de ácidos silícicos A y B

	Fracción de ácido silícico A	Fracción de ácido silícico B	Diferencia de las fracciones en %	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo I
Contenido de agua	5,5	5,5		4,9	4,9
pH	5,5	6,0		5,8	7,1
BET m2/g	120	125	4	125	132
CTAB m2/g	120	120	0	123	121
DBP ml/100 g (anhidro)	252	225	12	268	199

25 Las fracciones se diferencian en la absorción de DBP en más de un 10 %.

- X 50 S Mezcla preparada 50:50 a base de Si 69 (bis(trietoxisililpropil)tetrasulfano
- ZnO RS Óxido de zinc
- Ácido esteárico
- Lipoxol 4000 Poli(etilenglicol)
- Vulkanox 4020 N-(1,3-dimetil-butil)-N'-fenil-p-fenilendiamina
- DPG Difenilguanidina
- CBS N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida
- Azufre

30 Se emplearon los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento según los Ejemplos 5 y 6 y los ácidos silícicos normalizados Ultrasil VN3 GR y VN3 GR (Degussa AG) en una mezcla limpia y pura de E-SBR (datos en phr = por cien de caucho).

ES 2 376 846 T3

Ejemplo	7	8	9	10
	Ácido silícico del Ejemplo 6	Ácido silícico del Ejemplo 5	VN 2	VN 3
Krynox 1712	137,5	137,5	137,5	137,5
Cantidad de KS	50	50	50	50
X 50 S	3	3	3	3
ZnO RS	3	3	3	3
Ácido esteárico	1	1	1	1
Vulkanox 4020	2	2	2	2
Lipoxol 4000	1,5	1,5	1,5	1,5
DPG	1,5	1,5	1,5	1,5
CBS	1,5	1,5	1,5	1,5
Azufre	2,2	2,2	2,2	2,2
Viscosidad Mooney ML (1+4), 1ª etapa	75	71	68	99
Viscosidad Mooney ML (1+4), 2ª etapa	60	58	56	76
t <sub>95</sub> [%]	14,1	14,1	17,5	18,8
Resistencia a la tracción [MPa]	9,2	10,8	9,4	9,5
Módulo 300 % [MPa]	4,9	5,3	No determinable	4,3
Índice de refuerzo 300 % / 100 %	4,1	4,4	No determinable	3,6
Alargamiento de rotura [%]	440	470	290	510
Dureza Shore	52	51	59	54
E* 60 °C	5,1	5,2	6,6	5,8
tanδ 60 °C	0,099	0,096	0,087	0,106
E* 0 °C	7,6	7,8	10,6	8,8
tanδ 0 °C	0,266	0,263	0,284	0,260
Dispersión, superficie de pico Topografía	12,6	1,9	6,4	25,7
Dispersión, número de picos de 2-5 μm	129	27	89	602

- 5 El ácido silícico conforme al invento de acuerdo con el Ejemplo 5 conduce en comparación con el ácido silícico del Ejemplo 6 que es similar en la superficie, a unas más bajas viscosidades de las mezclas (lo cual constituye un mejoramiento en la preparación de las mezclas), a unas más altas resistencias a la tracción, a un más alto valor del módulo, a un más alto índice de refuerzo, a un más alto alargamiento de rotura y a una dispersión manifiestamente mejorada (lo cual corresponde a un mejor comportamiento de abrasión). Ambos ácidos silícicos tienen, frente a los ácidos silícicos clásicos Ultrasil VN3 GR y VN3 GR, una dispersión fuertemente mejorada y un índice de refuerzo mejor.
- 10 El dispersamiento se determinó de acuerdo con A. Wehmeier "Charakterisierung der Füllstoffdispersion" [caracterización de la dispersión de materiales de carga] mediante una topografía superficial, DKG Tagung, Bad Neuenahr, 30.09.1999.



**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la preparación de ácidos silícicos heterogéneos, caracterizado porque

5 por lo menos dos fracciones de ácidos silícicos, que se diferencian al menos en un 10 % en por lo menos un valor de medición para la superficie según BET, la superficie según CTAB y la absorción, se mezclan, se filtran, se someten a una etapa de licuación y se atomizan en un aparato secador de torre con toberas, de manera tal que los resultantes ácidos silícicos heterogéneos tienen una proporción de material fino de a lo sumo 10 % de partículas con un diámetro de partículas menor o igual que 63  $\mu\text{m}$  (residuo de tamizado de Alpine).
- 10 2. Procedimiento para la preparación de ácidos silícicos heterogéneos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque

por lo menos dos fracciones de ácidos silícicos en forma de suspensiones se mezclan y a continuación se filtran, la torta de filtro después de esto se licúa y se atomiza en un aparato secador de torre con toberas.
- 15 3. Procedimiento para la preparación de ácidos silícicos heterogéneos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque

por lo menos dos fracciones de ácidos silícicos en forma de tortas de filtro se mezclan, después de esto se licúan y se atomizan en un aparato secador de torre con toberas.
- 20 4. Procedimiento para la preparación de ácidos silícicos heterogéneos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque

por lo menos una fracción de ácido silícico en forma de una suspensión, y por lo menos una fracción de ácido silícico en forma de una torta de filtro, se mezclan, a continuación se filtran, la torta de filtro se licúa y se atomiza en un aparato secador de torre con toberas.
- 25 5. Procedimiento para la preparación de ácidos silícicos heterogéneos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque

por lo menos una fracción de ácido silícico en forma de una suspensión, y por lo menos una fracción de ácido silícico en forma de un material sólido secado, se mezclan, a continuación se filtran, la torta de filtro se licúa y se atomiza en un aparato secador de torre con toberas.
- 30 6. Procedimiento para la preparación de ácidos silícicos heterogéneos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque

por lo menos dos fracciones de ácidos silícicos en forma de materiales sólidos secados, se mezclan, se vuelven a suspender y a continuación se filtran, después de esto la torta de filtro se licúa y se atomiza en un aparato secador de torre con toberas.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque

la respectiva proporción de una fracción de ácido silícico en el ácido silícico está situada entre 5 y 95 % en peso.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado porque

una o varias fracciones de ácidos silícicos se componen de un ácido silícico de precipitación.
- 40 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado porque

una o varias fracciones de ácidos silícicos se componen de un ácido silícico pirógeno.
10. Ácido silícico heterogéneo, obtenible según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 9.
- 45 11. Ácido silícico heterogéneo de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque

el ácido silícico tiene los siguientes datos físicos-químicos:

superficie según BET	80 - 300 $\text{m}^2/\text{g}$ ,
superficie según CTAB	80 - 300 $\text{m}^2/\text{g}$ ,
absorción de DBP	150 - 350 $\text{g}/100 \text{ g}$ .
- 50 12. Utilización del ácido silícico heterogéneo de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 u 11 como un material de carga en mezclas de elastómeros.

13. Utilización de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque en el caso de la mezcla de elastómeros se trata de una mezcla para cubiertas de neumáticos.

14. Mezcla de elastómeros que contiene un ácido silícico heterogéneo de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 u 11.

5 15. Cubiertas de neumáticos que contienen un ácido silícico heterogéneo de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 u 11.