

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 064**

51 Int. Cl.:
C09C 1/30

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03007875 .2**

96 Fecha de presentación: **07.04.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1357156**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.10.2003**

54 Título: **Carga oxidica o silicática modificada con silano, procedimiento para su fabricación y su uso**

30 Prioridad:
25.04.2002 DE 10218350

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.04.2012

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

72 Inventor/es:
**Korth, Karsten;
Eichenauer, Kurt;
Pieter, Reimund;
Klockmann, Oliver;
Heidlas, Jürgen;
Ober, Martin y
Zobel, Rudolf**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 378 064 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

Carga oxídica o silicática modificada con silano, procedimiento para su fabricación y su uso

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de carga oxídica o silicática modificada con silano.

Es conocido tratar compuestos oxídicos o silicáticos con compuestos orgánicos de silicio, con el fin de potenciar mediante este tratamiento la asociación entre carga inorgánica y el polímero orgánico utilizado en elastómeros reforzados con cargas y, con ello, mejorar las propiedades de las cargas en los polímeros.

10 A partir de los documentos DE 2141159, DE 2212239 y US 3.978.103 es conocido que compuestos orgánicos de silicio con contenido en azufre tales como bis-(3-trietoxisililpropil)tetrasulfano o 3-mercaptopropiltriethoxisilano en calidad de inductores de adherencia de silano o aditivo de refuerzo se empleen en mezclas de cauchos oxídicamente cargadas, entre otros para superficies de rodadura y otras partes de neumáticos para automóviles.

15 Con el fin de evitar los considerables problemas en el tratamiento tales como, por ejemplo, la pre-vulcanización, vulcanización y comportamiento de plasticidad de mercaptosilanos, es conocido utilizar como agente de acoplamiento para partes de neumáticos la mayoría de las veces organosilanos polisulfúricos tales como, por ejemplo bis-(3-trietoxisililpropil)tetrasulfano o el bis-(3-trietoxisililpropil)disulfano (documentos DE 2542534, DE 2405758, DE 19541404, DE 19734295) los cuales para vulcanizados cargados con ácido silícico representan un compromiso en relación con la seguridad de vulcanización, una sencilla fabricación y un rendimiento de refuerzo.

20 La incorporación conocida de los correspondientes aditivos, en especial de los organosilanos y de las cargas no modificadas y las mezclas de polímero no vulcanizadas puede tener lugar de diferentes maneras.

25 El procedimiento in-situ incluye un proceso de mezclado conjunta de cargas tales como negro de carbono y ácido silícico, con organosilanos y los polímeros utilizados.

30 El procedimiento exsitu incluye una modificación de la carga con el correspondiente organosilano o una mezcla de diferentes organosilanos antes de que la carga se trate con el polímero para formar la mezcla bruta de caucho vulcanizado.

35 Es conocido, además, la dosificación líquida de organosilanos (documento US 3.997.356) en la producción de mezcla bruta para mezclas de cauchos vulcanizados o también la dosificación de la carga activa a través de una mezcla física pre-formada a base de organosilano y carga (documentos DE 3314742, US 4.076.550). El inconveniente de estas mezclas no tratadas térmicamente de manera previa es la deficiente estabilidad al almacenamiento y, con ello, la estabilidad de propiedades de los productos a menudo no proporcionada.

40 El documento US-PS 4.151.154 describe cargas oxídicas silicáticas, cuya superficie es sometida a un tratamiento con dos tipos diferentes de compuestos orgánicos de silicio. Las partículas oxídicas se tratan en este caso de manera que muestren una mayor afinidad por el agua y que se puedan distribuir también más fácilmente en sistemas acuosos.

45 A partir del documento US 3.567.680 se conoce la modificación de caolín suspendido en agua con diferentes organosilanos. Los compuestos orgánicos de silicio descritos son, sin embargo, solubles en agua en las cantidades necesarias para la modificación, de modo que en este caso el tratamiento de la carga puede tener lugar a partir de una disolución acuosa.

50 El documento US 4.044.037 describe polisulfuros de arilo y cargas minerales tratadas con estos compuestos que se emplean en mezclas de cauchos. La producción tiene lugar en una formulación acuosa/alcohólica que contiene 80 a 99,9% en peso de alcohol.

55 Además, a partir del documento EP-PS 01 26 871 se conoce un procedimiento en el que se modifica la superficie de cargas silicáticas con ayuda de una emulsión acuosa de compuestos orgánicos de silicio insolubles en agua.

Es conocido que mediante la disolución de compuesto orgánico de silicio en un disolvente orgánico y el subsiguiente tratamiento de cargas, p. ej. arcillas, puede modificarse su superficie de la carga (documento US 3.227.675).

60 Los procedimientos conocidos para la modificación de cargas para aplicaciones de caucho vulcanizado y materiales sintéticos con organosilanos tensioactivos o sus mezclas tienen el inconveniente de que éstos se basan en el uso de agua, disolventes orgánicos o la pulverización directa del compuesto orgánico de silicio sobre la superficie de la carga con un tratamiento térmico posterior, la reacción de regulación en temperatura. Los organosilanos típicos del

caucho, insolubles en agua, conocidos, sólo pueden a menudo unirse químicamente de manera eficaz con cargas en disolventes basados en hidrocarburos, los cuales son la mayoría de las veces nocivos para la salud y bien combustibles.

5 Las cargas conocidas, modificadas exsitu con organosilanos tienen el inconveniente de que las propiedades del caucho vulcanizado no son hasta ahora mejores, sino que incluso tienden a ser peores que en el caso de las cargas mezcladas entre sí in situ y silanos.

10 En el caso de cargas con una gran superficie específica, o bien una elevada estructura superficial, la silanización es, además de ello, a menudo no homogénea. Una difusión de las moléculas de silano a capas situadas más abajo de cargas muy porosas tales como, por ejemplo, ácidos silícicos precipitados, no se puede alcanzar o sólo se puede alcanzar de manera incompleta con los métodos de modificación hasta ahora conocidos. Por lo tanto, cargas preconformadas macroscópicamente sólo son modificadas de manera insuficiente e incompleta mediante los procedimientos de silanización conocidos.

15 Además, mediante los procedimientos de silanización conocidos y los procesos de secado subsiguientes, a menudo necesarios, no pueden silanarse con éxito y sin perturbaciones o bien exentas de abrasión cargas preconformadas. Mediante los procedimientos conocidos (documento US 4.151.154; DE 3314742 C2; US 3.567.680) se destruyen o bien perjudican o bien se destruirían o perjudicarían cargas preconformadas en su estructura. Así, por ejemplo, 20 granulados de ácidos silícicos, conformados sobre rodillos (documento DE 3014007), mediante la incorporación y movimiento prolongado en una mezcladora o grupos similares se degradan muy rápidamente para formar un polvo de ácido silícico de baja calidad (elevada proporción de polvo y de componentes finos).

25 A partir del documento DE 10122269.6 se conoce un procedimiento para la conversión de al menos una carga biopolímera, bio-oligómera, oxídica o silicática en un gas comprimido con al menos un silano.

Desventajoso es el uso allí descrito de cargas en forma de polvo y en forma de granulado. Ácidos silícicos en forma de polvo son desventajosos bajo condiciones industriales, por ejemplo en virtud de su elevada proporción de polvo, de su escasa densidad aparente, de su deficiente comportamiento de flujo y de la capacidad de dosificación a 30 menudo mala debido a lo anterior. Los granulados pueden obtenerse posteriormente a partir de ácidos silícicos en forma de polvo mediante compactación mecánica. Dado que esto significa una etapa de tratamiento adicional, se pretenden evitar procesos de este tipo por consideraciones económicas. Estos granulados se descomponen bajo sollicitación mecánica fácilmente de nuevo en el material de partida en forma de polvo, además empeoran a menudo las propiedades técnicas de aplicación de los ácidos silícicos mediante la posterior granulación y la sollicitación 35 mecánica de las partículas ligada con ello.

Misión de la presente invención es producir una carga pobre en polvo, modificada con silano, oxídica o silicática, directamente a partir de una carga pobre en polvo, microperleada o microgranular, oxídica o silicática. La carga 40 oxídica o silicática modificada con silano debe presentar una ocupación satisfactoria, ligeramente variable cuantitativamente con los correspondientes silanos reactivos con caucho y, además, debe presentar propiedades equiparables o mejores que las conocidas mezclas de cargas de silano producidas in-situ y, además, propiedades técnicas del caucho vulcanizado mejoradas que las mezclas de cargas de silano en el caucho conocidas y producidas exsitu.

45 Otra misión de la invención es mecanizar o bien elaborar la carga microperlada o microgranular, oxídica o silicática a modificar para dar una forma de administración pobre en polvo. La forma macroscópica exterior de estas cargas microperladas o microgranulares, oxídicas o silicáticas, preconformadas debe mantenerse ampliamente durante el proceso de modificación. Debe conservarse una carga ampliamente exenta de polvo o bien pobre en polvo, modificada con silano, oxídica o silicática.

50 Otra misión de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la modificación de cargas microperladas o microgranulares, oxídicas o silicáticas con silanos, en el que la reacción de modificación no se lleve a cabo en agua ni en disolventes orgánicos.

55 Con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden producirse cargas oxídicas o silicáticas modificadas con silano, ascendiendo la fracción de perlas menores que 75 µm (proporción de componentes finos o bien de polvo) a menos de 15% en peso, preferiblemente a menos de 10%, de manera particularmente preferida a menos de 7% en peso, en particular de manera preferida a menos de 5%, determinada mediante análisis de tamizado, y oscilando el valor mediano del tamaño de partículas entre 130 µm y 500 µm, preferiblemente entre 130 µm y 450 µm, de manera 60 particularmente preferida entre 150 µm y 400 µm, de manera particularmente preferida entre 175 µm y 350 µm, determinado mediante difracción por láser sin tratamiento con ultrasonidos.

La carga producida con el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar un valor medio calculado estadísticamente del factor de formación mayor que 0,805, preferiblemente mayor que 0,82, de manera particularmente preferida mayor que 0,84, en particular preferiblemente mayor que 0,86.

5 La carga producida con el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar un valor medio calculado estadísticamente del factor de formación circular mayor que 0,55, preferiblemente mayor que 0,57, de manera particularmente preferida mayor que 0,60 y, en particular, preferiblemente mayor que 0,62.

10 La carga producida con el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar microporos en el intervalo de < 2 nm, entre 0 y 0,5 ml/g, preferiblemente entre 0 y 0,3 ml/g, de manera particularmente preferida entre 0 y 0,1 ml/g.

15 La carga producida con el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar mesoporos en el intervalo de entre 2 y 30 nm entre 0 y 1 ml/g, de manera particularmente preferida entre 0 y 0,75 ml/g, de manera particularmente preferida entre 0 y 0,5 ml/g.

La carga producida con el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar mesoporos en el intervalo de entre 2 y 50 nm entre 0 y 5 ml/g, de manera particularmente preferida entre 0 y 2,5 ml/g, de manera particularmente preferida entre 0 y 1,5 ml/g.

20 La carga producida con el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar macroporos en el intervalo a partir de 30 nm entre 0 y 10 ml/g, preferiblemente entre 0 y 7,5 ml/g, de manera particularmente preferida entre 0 y 5 ml/g.

25 La carga producida con el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar macroporos en el intervalo a partir de 50 nm entre 0 y 10 ml/g, preferiblemente entre 0 y 7,5 ml/g, de manera particularmente preferida entre 0 y 5 ml/g.

30 La carga producida con el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar una superficie según BET entre 0,5 m²/g y 500 m²/g, preferiblemente entre 0,5 y 300 m²/g, de manera particularmente preferida entre 0,5 y 250 m²/g.

La carga producida con el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar índices de Sears (consumo 0,1 KOH) entre 1 y 50 ml por cada 5 g de muestra.

35 La carga producida con el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar un contenido en azufre en forma pura o químicamente ligada entre 0,05 y 25% en peso, preferiblemente entre 0,05 y 10% en peso, de manera particularmente preferida entre 0,05 y 4% en peso.

40 La carga producida con el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar un contenido en carbono en forma pura o químicamente ligada entre 0,1 y 25% en peso, preferiblemente entre 0,1 y 10% en peso, de manera particularmente preferida entre 0,1 y 5% en peso.

45 La carga producida con el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar un contenido en alcohol física y químicamente ligado entre 0 y 25% en peso, preferiblemente entre 0 y 15% en peso, de manera particularmente preferida entre 0 y 10% en peso.

50 La carga producida con el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar un contenido residual del alcohol procedente del silano química o físicamente ligado menor que 75% en moles, preferiblemente menor que 50% en moles, de manera particularmente preferida menor que 30% en moles, en particular de manera preferida menor que 20% en moles de la cantidad de partida del alcohol en el silano utilizado.

La carga oxídica o silicática, modificada con silano y producida con el procedimiento de acuerdo con la invención puede tener predominantemente una forma de perlas, esférica, redonda y/o estar conformada de modo homogéneo.

55 La carga oxídica o silicática, modificada con silano y producida con el procedimiento de acuerdo con la invención puede obtenerse haciendo reaccionar con al menos un silano al menos una carga oxídica o silicática micropelada o microgranulada en un gas comprimido.

60 La carga oxídica o silicática, modificada con silano y producida con el procedimiento de acuerdo con la invención puede contener 0,1 a 50% en peso, preferiblemente 0,1 a 25,0% en peso, de manera particularmente preferida 0,1 a 10% en peso de silano.

La carga oxídica o silicática, modificada con silano y producida con el procedimiento de acuerdo con la invención puede contener 50 a 99,9% en peso de carga oxídica o silicática microperlada o microgranulada.

5 La distribución de perlas determinable mediante tamizado de la carga oxídica o silicática, modificada con silano y producida con el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser igual o similar a la distribución de perlas determinada mediante tamizado de la carga oxídica o silicática no tratada, microperlada o microgranulada.

10 La desviación porcentual de las fracciones de perlas, determinada mediante análisis de tamizado, entre el material de partida, una carga oxídica o silicática microperlada o microgranulada, y el producto final, una carga oxídica o silicática modificada con silano, puede ascender para la fracción de perlas menor que 75 μm y la fracción de perlas entre 75 y 150 μm a no más de 100% en peso, preferiblemente a no más de 75% en peso, de manera particularmente preferida a no más de 50% en peso, particularmente preferido a no más de 20% en peso.

15 La relación de las dos fracciones de tamizado $> 300 \mu\text{m}$ y $150 \mu\text{m} - 300 \mu\text{m}$ puede ser menor que 10:1, preferiblemente menor que 7:1, de manera particularmente preferida menor que 4:1.

20 La carga oxídica o silicática, modificada con silano y producida con el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar una fracción de perlas mayor que 1000 μm de menos de 30% en peso, preferiblemente menos de 20% en peso, de manera particularmente preferida menos de 10% en peso.

La carga oxídica o silicática, modificada con silano y producida con el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar una fracción de perlas mayor que 500 μm de menos de 30% en peso, preferiblemente menos de 20% en peso, de manera particularmente preferida menos de 10% en peso.

25 El silano puede estar unido química y/o físicamente con la superficie de las cargas.

30 Objeto de la invención es un procedimiento para la producción de una carga oxídica o silicática, modificada con silano, con una fracción de perlas menor que 75 μm de menos de 15% en peso, determinada mediante análisis de tamizado, y un valor mediano del tamaño de partículas entre 130 y 500 μm , determinado mediante difracción con láser sin tratamiento con ultrasonidos, el cual se caracteriza porque se hace reaccionar con al menos un silano al menos una carga oxídica o silicática, microperlada o microgranulada en un gas comprimido por medio de presión y/o temperatura.

35 Como silano puede utilizarse un compuesto orgánico de silicio o mezclas de compuestos orgánicos de silicio de la fórmula general (I)



en la que

40 x es un número de 1 a 14, preferiblemente 1 a 8, de manera particularmente preferida 2 a 6,

Z es igual a $\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ y

$\text{X}^1, \text{X}^2, \text{X}^3$, en cada caso independientemente uno de otro, pueden significar

hidrógeno (-H),

halógeno (-Cl, -Br, -I) o hidroxilo (-OH),

45 un sustituyente alquilo, preferiblemente metil-, etil-, propil- o butil-,

un sustituyente de ácido alquílico ($\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$)-C(=O)O-, de ácido alquenílico, por ejemplo acetoxi- $\text{CH}_3\text{-C(=O)O-}$,

un alquil- sustituido o bien un sustituyente de ácido alquenílico, por ejemplo oximato- $\text{R}^1_2\text{C=NO-}$,

una cadena hidrocarbonada anular, lineal o ramificada, con 1-8 átomos de carbono,

un radical cicloalcano con 5-12 átomos de carbono,

50 un radical bencilo o un radical fenilo sustituido con halógeno o alquilo,

grupos alcoxi, preferiblemente alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_{24}$), de manera particularmente preferida, metoxi- ($\text{CH}_3\text{O-}$) o etoxi- ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O-}$),

así como dodeciloxi- ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O-}$), tetradeciloxi- ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O-}$), hexadeciloxi- ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O-}$) y octadeciloxi ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O-}$) con

cadenas hidrocarbonadas lineales o ramificadas con (C_{1-24}) átomos,

grupos alcoxi con cadenas de poliéter lineales o ramificadas con $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ átomos,

55 un grupo cicloalcoxi con (C_{5-12}) átomos,

un grupo fenoxi sustituido con halógeno o alquilo o un grupo benciloxi,

A es una cadena hidrocarbonada que comprende $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ de doble enlace, lineal o ramificada, saturada o insaturada,

alifática, aromática y alifática/aromática mixta, preferiblemente $\text{C}_1\text{-C}_3$, de manera particularmente preferida ($-\text{CH}_2-$),

($-\text{CH}_2-$)₂,

60 ($-\text{CH}_2-$)₃, ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2-$) o ($\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)-$

A puede ser lineal o ramificado y puede contener enlaces tanto saturados como insaturados. A puede estar provisto,

en lugar de sustituyentes de hidrógeno, de los más diversos sustituyentes tales como, por ejemplo, -CN, halógenos, por ejemplo -Cl, -Br, o -F, funcionalidades alcohol -OH, alcóxidos -OR¹ o bien -O-(C=O)- R¹ (R¹= alquilo, arilo). Como A pueden utilizarse preferiblemente CH₂, CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH(CH₃), CH₂CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH(CH₃), CH₂CH(CH₃)CH₂, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂, CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂, CH₂CH₂CH(CH₃)CH₂, CH(CH₃)CH₂CH(CH₃) o CH₂CH(CH₃)CH(CH₃),

5

Como silano de la fórmula general (I) pueden utilizarse, por ejemplo, los siguientes compuestos:

- 10 [(MeO)₃Si (CH₂)₃]₂ S, [(MeO)₃Si (CH₂)₃]₂ S₂, [(MeO)₃Si (CH₂)₃]₂ S₃, [(MeO)₃Si (CH₂)₃]₂ S₄, [(MeO)₃Si (CH₂)₃]₂ S₅, [(MeO)₃Si (CH₂)₃]₂ S₆, [(MeO)₃Si (CH₂)₃]₂ S₇, [(MeO)₃Si (CH₂)₃]₂ S₈, [(MeO)₃Si (CH₂)₃]₂ S₉, [(MeO)₃Si (CH₂)₃]₂ S₁₀, [(MeO)₃Si (CH₂)₃]₂ S₁₁, [(MeO)₃Si (CH₂)₃]₂ S₁₂, [(EtO)₃Si (CH₂)₃]₂ S, [(EtO)₃Si (CH₂)₃]₂ S₂, [(EtO)₃Si (CH₂)₃]₂ S₃, [(EtO)₃Si (CH₂)₃]₂ S₄, [(EtO)₃Si (CH₂)₃]₂ S₅, [(EtO)₃Si (CH₂)₃]₂ S₆,
- 15 [(EtO)₃Si (CH₂)₃]₂ S₇, [(EtO)₃Si (CH₂)₃]₂ S₈, [(EtO)₃Si (CH₂)₃]₂ S₉, [(EtO)₃Si (CH₂)₃]₂ S₁₀, [(EtO)₃Si (CH₂)₃]₂ S₁₁, [(EtO)₃Si (CH₂)₃]₂ S₁₂, [(EtO)₃Si (CH₂)₃]₂ S₁₃, [(EtO)₃Si (CH₂)₃]₂ S₁₄, [(C₃H₇O)₃Si (CH₂)₃]₂ S, [(C₃H₇O)₃Si (CH₂)₃]₂ S₂, [(C₃H₇O)₃Si (CH₂)₃]₂ S₃, [(C₃H₇O)₃Si (CH₂)₃]₂ S₄, [(C₃H₇O)₃Si (CH₂)₃]₂ S₅, [(C₃H₇O)₃Si (CH₂)₃]₂ S₆, [(C₃H₇O)₃Si (CH₂)₃]₂ S₇, [(C₃H₇O)₃Si (CH₂)₃]₂ S₈, [(C₃H₇O)₃Si (CH₂)₃]₂ S₉, [(C₃H₇O)₃Si (CH₂)₃]₂ S₁₀, [(C₃H₇O)₃Si (CH₂)₃]₂ S₁₁, [(C₃H₇O)₃Si (CH₂)₃]₂ S₁₂, [(C₃H₇O)₃Si (CH₂)₃]₂ S₁₃, o [(C₃H₇O)₃Si (CH₂)₃]₂ S₁₄,
- o también
- 25 [(C₁₂H₂₅O) (EtO)₂ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (OEt)]₃, [(C₁₂H₂₅O)₂ (EtO) Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (OEt)]₃, [(C₁₂H₂₅O)₃ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (OEt)]₃, [(C₁₂H₂₅O) (EtO)₂ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₂H₂₅O) (OEt)]₂, [(C₁₂H₂₅O)₂ (EtO) Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₂H₂₅O) (OEt)]₂, [(C₁₂H₂₅O)₃ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₂H₂₅O) (OEt)]₂,
- 30 [(C₁₂H₂₅O) (EtO) Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₂H₂₅O)₂ (OEt)], [(C₁₂H₂₅O)₂ (EtO) Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₂H₂₅O)₂ (OEt)], [(C₁₂H₂₅O)₃ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₂H₂₅O)₂ (OEt)], [(C₁₂H₂₅O) (EtO)₂ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₂H₂₅O)₃], [(C₁₂H₂₅O)₂ (EtO) Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₂H₂₅O)₃],
- 35 [(C₁₂H₂₅O)₃ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₂H₂₅O)₃], [(C₁₄H₂₉O) (EtO)₂ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (OEt)]₃, [(C₁₄H₂₉O)₂ (EtO) Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (OEt)]₃, [(C₁₄H₂₉O)₃ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (OEt)]₃, [(C₁₄H₂₉O) (EtO)₂ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₄H₂₉O) (OEt)]₂, [(C₁₄H₂₉O)₂ (EtO) Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₄H₂₉O) (OEt)]₂, [(C₁₄H₂₉O)₃ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₄H₂₉O) (OEt)]₂, [(C₁₄H₂₉O) (EtO)₂ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₄H₂₉O)₂ (OEt)], [(C₁₄H₂₉O)₂ (EtO) Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₄H₂₉O)₂ (OEt)], [(C₁₄H₂₉O)₃ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₄H₂₉O)₂ (OEt)], [(C₁₄H₂₉O) (EtO)₂ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₄H₂₉O)₃], [(C₁₄H₂₉O)₂ (EtO) Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₄H₂₉O)₃], [(C₁₄H₂₉O)₃ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₄H₂₉O)₃], [(C₁₆H₃₃O) (EtO)₂ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (OEt)]₃, [(C₁₆H₃₃O)₂ (EtO) Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (OEt)]₃,
- 50 [(C₁₆H₃₃O)₃ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (OEt)]₃, [(C₁₆H₃₃O) (EtO)₂ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₆H₃₃O) (OEt)]₂, [(C₁₆H₃₃O)₂ (EtO) Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₆H₃₃O) (OEt)]₂, [(C₁₆H₃₃O)₃ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₆H₃₃O) (OEt)]₂, [(C₁₆H₃₃O) (EtO)₂ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₆H₃₃O)₂ (OEt)], [(C₁₆H₃₃O)₂ (EtO) Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₆H₃₃O)₂ (OEt)], [(C₁₆H₃₃O)₃ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₆H₃₃O)₂ (OEt)], [(C₁₆H₃₃O) (EtO)₂ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₆H₃₃O)₃], [(C₁₆H₃₃O)₂ (EtO) Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₆H₃₃O)₃], [(C₁₆H₃₃O)₃ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (C₁₆H₃₃O)₃],
- 60 [(C₁₈H₃₇O) (EtO)₂ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (OEt)]₃, [(C₁₈H₃₇O)₂ (EtO) Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (OEt)]₃, [(C₁₈H₃₇O)₃ Si (CH₂)₃]_x [(CH₂)₃Si (OEt)]₃,

$[(C_{18}H_{37}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]_x [(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)(OEt)_2]$,
 $[(C_{18}H_{37}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]_x [(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)(OEt)_2]$,
 $[(C_{18}H_{37}O)_3Si(CH_2)_3]_x [(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)(OEt)_2]$,
 $[(C_{18}H_{37}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]_x [(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)_2(OEt)]$,
5 $[(C_{18}H_{37}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]_x [(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)_2(OEt)]$,
 $[(C_{18}H_{37}O)_3Si(CH_2)_3]_x [(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)_2(OEt)]$,
 $[(C_{18}H_{37}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]_x [(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)_3]$,
 $[(C_{18}H_{37}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]_x [(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)_3]$,
10 $[(C_{18}H_{37}O)_3Si(CH_2)_3]_x [(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)_3]$,

o también en general

$[(C_yH_{y+1}O)(R)_2Si(CH_2)_3]_x [(CH_2)_3Si(R)_3]$,
 $[(C_yH_{2y+1}O)_2(R)Si(CH_2)_3]_x [(CH_2)_3Si(R)_3]$,
 $[(C_yH_{2y+1}O)_3Si(CH_2)_3]_x [(CH_2)_3Si(R)_3]$,
15 $[(C_yH_{2y+1}O)(R)_2Si(CH_2)_3]_x [(CH_2)_3Si(C_yH_{2y+1}O)(R)_2]$,
 $[(C_yH_{2y+1}O)_2(R)Si(CH_2)_3]_x [(CH_2)_3Si(C_yH_{2y+1}O)(R)_2]$,
 $[(C_yH_{2y+1}O)_3Si(CH_2)_3]_x [(CH_2)_3Si(C_yH_{2y+1}O)(R)_2]$,
 $[(C_yH_{2y+1}O)(R)_2Si(CH_2)_3]_x [(CH_2)_3Si(C_yH_{2y+1}O)_2(R)]$,
 $[(C_yH_{2y+1}O)_2(R)Si(CH_2)_3]_x [(CH_2)_3Si(C_yH_{2y+1}O)_2(R)]$,
20 $[(C_yH_{2y+1}O)_3Si(CH_2)_3]_x [(CH_2)_3Si(C_yH_{2y+1}O)_2(R)]$,
 $[(C_yH_{2y+1}O)(R)_2Si(CH_2)_3]_x [(CH_2)_3Si(C_yH_{2y+1}O)_3]$,
 $[(C_yH_{2y+1}O)_2(R)Si(CH_2)_3]_x [(CH_2)_3Si(C_yH_{2y+1}O)_3]$ o
 $[(C_yH_{2y+1}O)_3Si(CH_2)_3]_x [(CH_2)_3Si(C_yH_{2y+1}O)_3]$,

con $x = 1-14$, $y = 10-24$ y $R = (MeO)$ y/o (EtO) , o mezclas de los distintos silanos arriba mencionados.

En calidad de silano pueden utilizarse también compuestos como los descritos en el documento DE 198 44 607.

En calidad de silano puede utilizarse un compuesto orgánico de silicio o mezclas de compuestos orgánicos de silicio de la fórmula general (II)



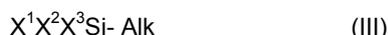
en donde,

X^1 , X^2 , X^3 y A, independientemente uno de otro, tienen el mismo significado que en la fórmula (I),
35 R^1 , R^2 , R^3 , en cada caso independientemente uno de otro, significan
alquilo (C_1-C_{16}), preferiblemente alquilo (C_1-C_4), de manera particularmente preferida metil- y etil-,
alcoxi (C_1-C_{16}), preferiblemente alcoxi (C_1-C_4), de manera particularmente preferida metoxi y etoxi,
haloalquilo (C_1-C_{16}), arilo, aralquilo (C_7-C_{16}), -H, halógeno o $X^1X^2X^3Si-A-S-$.

En calidad de silano de la fórmula general (II) se pueden utilizar, por ejemplo, los siguientes compuestos:

$(EtO)_3-Si-(CH_2)_3-S-Si(CH_3)_3$, $[(EtO)_3-Si-(CH_2)_3-S]_2Si(CH_3)_2$,
 $[(EtO)_3-Si-(CH_2)_3-S]_3Si(CH_3)$, $[(EtO)_3-Si-(CH_2)_3-S]_2Si(OEt)_2$,
 $[(EtO)_3-Si-(CH_2)_3-S]_4Si$, $(EtO)_3-Si-(CH_2)_3-S-Si(OEt)_3$,
45 $(MeO)_3-Si-(CH_2)_3-S-Si(C_2H_5)_3$, $[(MeO)_3-Si-(CH_2)_3-S]_2Si(C_2H_5)_2$,
 $[(MeO)_3-Si-(CH_2)_3-S]_3Si(CH_3)$, $[(MeO)_3-Si-(CH_2)_3-S]_2Si(OMe)_2$,
 $[(MeO)_3-Si-(CH_2)_3-S]_4Si$, $(MeO)_3-Si-(CH_2)_3-S-Si(OMe)_3$,
 $(EtO)_3-Si-(CH_2)_2-CH(CH_3)-S-Si(CH_3)_3$,
 $(EtO)_3-Si-(CH_2)_2-CH(CH_3)-S-Si(C_2H_5)_3$,
50 $(EtO)_3-Si-(CH_2)_2-CH(CH_3)-S-Si(C_6H_5)_3$, o
 $(EtO)_3-Si-(CH_2)_2-(p-C_6H_4)-S-Si(CH_3)_3$.

En calidad de silano se puede utilizar un compuesto orgánico de silicio o mezclas de compuestos orgánicos de silicio de la fórmula general (III)



en la que

X^1 , X^2 y X^3 , en cada caso independientemente uno de otro, tienen el mismo significado que en la fórmula (I) y
60 Alk es un alquilo (C_1-C_{18}) de cadena lineal, ramificado o cíclico, por ejemplo metil-, etil-, n-propilo, n-butilo, n-pentilo,
n-hexilo, isopropilo o terc.-butilo,
alcoxi (C_1-C_5), por ejemplo, metoxi-, etoxi-, propoxi-, butoxi-, isopropoxi-, isobutoxi-, t-butoxi- o pentoxi-,

halógeno, por ejemplo flúor, cloro, bromo o yodo, hidroxil, tiol, nitrilo, haloalquilo (C₁-C₄), -NO₂, tiolalquilo (C₁-C₈), -NH₂, -NHR¹, -NR¹R², NH(SiX¹X²X³), alqueno, alil-, vinil-, arilo o aralquilo (C₇-C₁₆).

5 Bajo la denominación alqueno- pueden reunirse el grupo vinilo así como fragmentos de cadena lineal, ramificados o cíclicos, que pueden contener uno o varios dobles enlaces carbono.

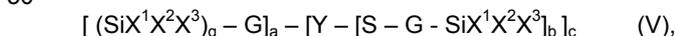
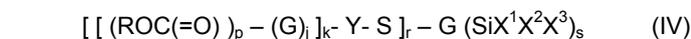
10 Bajo la denominación fragmentos de alquilo o alqueno cíclicos pueden reunirse estructuras tanto monocíclicas como bicíclicas o policíclicas, así como estructuras cíclicas que están provistas de sustituyentes alquilo, por ejemplo grupos norbornilo, norbornenilo, etilnorbornilo, etilnorborbenilo, etilciclohexilo, etilciclohexenilo o ciclohexilciclohexilo.

Por arilo se entienden fenilos, bifenilo o demás compuestos benzoides que eventualmente están sustituidos con alquil (C₁-C₃)-, alcoxi (C₁-C₃)-, halógeno-, hidroxil- o heteroátomos tales como NR¹R²OR¹, PR¹R²R³, SH o SR¹.

En calidad de silano de la fórmula general (III) se pueden utilizar, por ejemplo, los siguientes compuestos:

15 (C₁₂H₂₅O)₃-Si-(CH₂)₁₆-H, (C₁₄H₂₉O)₃-Si-(CH₂)₁₆-H,
 (C₁₆H₃₃O)₃-Si-(CH₂)₁₆-H, (C₁₈H₃₇O)₃-Si-(CH₂)₁₆-H, (EtO)₃-Si-(CH₂)₃-H,
 (MeO)₃-Si-(CH₂)₃-H, (EtO)₃-Si-C(CH₃)₃, (MeO)₃-Si-C(CH₃)₃,
 (EtO)₃-Si-(CH₂)₈-H, (MeO)₃-Si-(CH₂)₈-H, (EtO)₃-Si-(CH₂)₁₆-H,
 (MeO)₃-Si-(CH₂)₁₆-H, (Me)₃-Si-(OMe), (Et)₃-Si-(OMe),
 20 (C₃H₇)₃-Si-(OMe), (C₆H₅)₃-Si-(OMe), (Me)₃-Si-(OEt), (Et)₃-Si-(OEt),
 (C₃H₇)₃-Si-(OEt), (C₆H₅)₃-Si-(OEt), (Me)₃-Si-(OC₃H₇),
 (Et)₃-Si-(OC₃H₇), (C₃H₇)₃-Si-(OC₃H₇), (C₆H₅)₃-Si-(OC₃H₇), (Me)₃SiCl,
 (Et)₃Si-Cl, (C₃H₇)₃-SiCl, (C₆H₅)₃-SiCl, Cl₃-Si-CH₂-CH=CH₂, (MeO)₃-Si-CH₂-CH=CH₂, (EtO)₃-Si-CH₂-CH=CH₂, (EtO)₃-
 Si-CH₂-CH=CH₂, Cl₃-Si-CH=CH₂, (MeO)₃-Si-CH=CH₂, (EtO)₃-Si-CH=CH₂, (Me₃Si)₂N-C(O)-H o (Me₃Si)₂N-H.

25 En calidad de silano se puede utilizar un compuesto orgánico de silicio o una mezcla de compuestos orgánicos de silicio de las fórmulas generales (IV) o (V)



en la que Y representa una especie polivalente (Q)_zD(=E), siendo válido lo siguiente:

35 p es 0 an 5, r es 1 a 3, z es 0 a 2, q es 0 a 6, a es 0 a 7, b es 1 a 3, j es 0 a 1, pero también, cuando p = 1, puede ser también a menudo 0, c es 1 a 6, preferiblemente 1 a 4, t es 0 a 5, s es 1 a 3, k es 1 a 2, bajo la premisa de que
 (1) en el caso de que (D) sea un carbono, azufre o sulfonilo, se cumple que a + b = 2 y k = 1,
 (2) en el caso de que (D) sea un átomo de fósforo, se cumple que a + b = 3, siempre que c ≥ 1 y b = 1, en donde a = c + 1,
 (3) en el caso de que (D) sea un átomo de fósforo, se cumple que k = 2,

40 Y representa una especie polivalente (Q)_zD(=E), preferiblemente

-C(=NR)-, -SC(=NR)-, -SC(=O)-, (-NR)C(=O)-, (-NR)C(=S)-,
 -OC(=O)-, -OC(=S)-, -C(=O)-, -SC(=S)-, -C(=S)-, -S(=O)-,
 -S(=O)₂-, -OS(=O)₂-, (-NR)S(=O)₂-, -SS(=O)-, -OS(=O)-,
 45 (NR)S(=O)-, -SS(=O)₂-, (-S)₂P(=O)-, (-S)P(=O)-, P(=O)(-)₂,
 (-S)₂P(=S)-, (-S)P(=S)-, -P(=S)-(-)₂, (NR)₂P(=O)-,
 (-NR)(-S)P(=O)-, (-O)(-NR)P(=O)-, (-O)(-S)P(=O)-, (-O)₂P(=O)-,
 (-O)P(=O)-, (-NR)P(=O)-, (-NR)₂P(=S)-, (-NR)(-S)P(=S)-,
 (O)(-NR)P(=S)-, (O)(-S)P(=S)-, (O)₂P(=S)-, (O)P(=S)-, o
 (-NR)P(=S)-,

50 en cada uno de estos grupos, el átomo (D) está unido doblemente con el heteroátomo (E), el cual, de nuevo, está unido con el átomo de azufre (S) el cual está enlazado con el átomo de silicio (Si) por medio de un grupo (G), R¹, independientemente uno de otro, significa H,

una cadena alquilo lineal, cíclica o ramificada, preferiblemente alquilo (C₁-C₁₈), de manera particularmente preferida alquilo (C₁-C₄),

55 eventualmente, cadenas alquilo que contienen porciones insaturadas tales como dobles enlaces (alquenos), triples enlaces (alquinos) o también componentes alquilaromáticos (aralquilo) o compuestos aromáticos y que presentan los mismos significados que en la fórmula (II),

G, independientemente de los restantes sustituyentes, significa hidrógeno, una cadena alquilo lineal, cíclica o ramificada, con (C₁-C₁₈),

60 eventualmente las cadenas alquilo pueden contener una porción insaturada tal como dobles enlaces (alquenos), triples enlaces (alquinos) o también componentes alquilaromáticos (aralquilo) o compuestos aromáticos, cuando p = 0 en la fórmula (IV), G es preferiblemente hidrógeno (H),

G no corresponde a la estructura de un fragmento α , β -insaturado, que está unido con el fragmento Y de modo que resulta un fragmento tiocarbonilo α , β -insaturado,
 X^1 , X^2 y X^3 , en cada caso independientemente uno de otro, poseen el significado como en la fórmula (I).

- 5 Se prefiere un índice p de 0 a 2, en donde X^1 , X^2 o X^3 es un RO-, por ejemplo RC(=O)O-. Se prefiere particularmente un fragmento con p = 0, X^1 , X^2 , por ejemplo X^3 = etoxi- y con G = estructura de alquilo o bien estructura de alquilo sustituida con C_3 a C_{12} . Al menos un X puede ser distinto de $-R^1$.

10 En $(Q)_zD(=E)$, Q puede ser oxígeno, azufre o $(-NR-)$, D puede ser carbono, azufre, fósforo o sulfonilo, E puede ser oxígeno, azufre o $(=NR^1)$.

Ejemplos preferidos para la función $(-YS-)$ en las fórmulas (IV) y (V) son:

- éster tiocarboxilato $-C(=O)-S-$, ditiocarboxilatos $-C(=S)-S-$,
 éster tiocarbonato $-O-C(=O)-S-$, éster ditiocarbonato $S-C(=O)-S-$ y $-O-C(=S)-S-$,
 15 éster tritiocarbonato $-S-C(=S)-S-$, éster ditiocarbamato $-N-C(=S)-S-$,
 éster tiosulfonato $-S(=O)_2-S-$, éster tiosulfato $-O-S(=O)_2-S-$,
 éster tiosulfamato $(-N)-S(=O)_2-S-$, éster tiosulfinato $-C-S(=O)-S-$,
 éster tiosulfito $-O-S(=O)-S-$, éster tiosulfamato $N-S(=O)-S-$, éster tiofosfato $P(=O)-(O-)_2(S-)$,
 20 éster ditiofosfato $P(=O)-(O-)(S-)_2$ o $P(=S)-(O-)_2(S-)$,
 éster tritiofosfato $P(=O)(S-)_3$ o $P(=S)(O-)(S-)_2$,
 éster tetratiofosfato $P(=S)(S-)_3$, éster tiofosfamato $-P(=O)(-N-)(S-)$,
 éster ditiofosfamato $-P(=S)(-N-)(S-)$, éster tiofosforamida $(-N)P(=O)(O-)(S-)$,
 éster ditiofosforamida $(-N)P(=O)(S-)_2$ o $(-N)P(=S)(O-)(S-)$ o
 25 éster tritiofosforamida $(-N)P(=S)(S-)_2$.

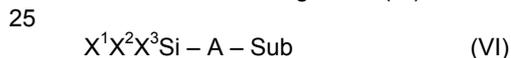
Como silano de la fórmula general (IV) o (V) se pueden utilizar, por ejemplo, los siguientes compuestos:

- tioacetato de 2-trietoxisilil-1-etilo, tioacetato de 2-trimetoxisilil-1-etilo, tioacetato de 2-(metildimetoxisilil-1-etilo,
 tioacetato de 3-trimetoxisilil-1-propilo,
 30 tioacetato de trietoxisililmetilo,
 tioacetato de trimetoxisililmetilo,
 tioacetato de triisopropoxisililmetilo,
 tioacetato de metildietoxisililmetilo,
 tioacetato de metildimetoxisililmetilo,
 35 tioacetato de metildiisopropoxisililmetilo,
 tioacetato de dimetiletioxisililmetilo,
 tioacetato de dimetilmetoxisililmetilo,
 tioacetato de dimetilisopropoxisililmetilo,
 tioacetato de 2-triisopropoxisilil-1-etilo,
 40 tioacetato de 2-(metildietoxisilil)-1-etilo,
 tioacetato de 2-(metildiisopropoxisilil)-1-etilo,
 tioacetato de 2-(dimetiletioxisilil)-1-etilo,
 tioacetato de 2-(dimetilmetoxisilil)-1-etilo,
 tioacetato de 2-(dimetilisopropoxisilil)-1-etilo,
 45 tioacetato de 3-trietoxisilil-1-propilo,
 tioacetato de 3-triisopropoxisilil-1-propilo,
 tioacetato de 3-metildietoxisilil-1-propilo,
 tioacetato de 3-metildimetoxisilil-1-propilo,
 tioacetato de 3-metildiisopropoxisilil-1-propilo,
 50 1-(2-trietoxisilil-1-etil)-4-tioacetilciclohexano,
 1-(2-trietoxisilil-1-etil)-3-tioacetilciclohexano,
 2-trietoxisilil-5-tioacetilnorborno,
 2-trietoxisilil-4-tioacetilnorborno,
 2-(2-trietoxisilil-1-etil)-5-tioacetilnorborno,
 55 2-(2-trietoxisilil-1-etil)-4-tioacetilnorborno,
 ácido 1-(1-oxo-2-tia-5-trietoxisililfenil)benzoico,
 tioacetato de 6-trietoxisilil-1-hexilo,
 tioacetato de 1-trietoxisilil-5-hexilo,
 tioacetato de 8-trietoxisilil-1-octilo,
 60 tioacetato de 1-trietoxisilil-7-octilo,
 tioacetato de 6-trietoxisilil-1-hexilo,
 tioacetato de 1-trietoxisilil-5-octilo,

tioacetato de 8-trimetoxisilil-1-octilo,
 tioacetato de 1-trimetoxisilil-7-octilo,
 tioacetato de 10-trietoxisilil-1-decilo,
 tioacetato de 1-trietoxisilil-9-decilo,
 5 tioacetato de 1-trietoxisilil-2-butilo,
 tioacetato de 1-trietoxisilil-3-butilo,
 tioacetato de 1-trietoxisilil-3-metil-2-butilo,
 tioacetato de 1-trietoxisilil-3-metil-3-butilo,
 tiooctoato de 3-trimetoxisilil-1-propilo,
 10 tiopalmitato de 3-trietoxisilil-1-propilo,
 tiooctoato de 3-trietoxisilil-1-propilo,
 tiobenzoato de 3-trietoxisilil-1-propilo,
 hexanoato de 3-trietoxisilil-1-propiltio-2-etilo,
 tioacetato de 3-metildiacetoxisilil-1-propilo,
 15 tioacetato de 3-triacetoxisilil-1-propilo,
 tioacetato de 2-metildiacetoxisilil-1-etilo,
 tioacetato de 2-triacetoxisilil-1-etilo,
 tioacetato de 1-metildiacetoxisilil-1-etilo o
 tioacetato de 1-triacetoxisilil-1-etilo.

20 Compuestos de las fórmulas IV y V se describen también en los documentos EP0958298 o WO9909036.

En calidad de silano puede utilizarse un compuesto orgánico de silicio o una mezcla de compuestos orgánicos de silicio de la fórmula general (VI)



en donde X^1 , X^2 , X^3 y A, en cada caso independientemente uno de otro, tienen el significado conforme a la fórmula (I), y Sub es

30 $-SH$, $-NH_2$, $-NH(A-SiX^1X^2X^3)$, $-N(A-SiX^1X^2X^3)_2$, $O-C(O)-CMe=CH_2$ o $-SCN$.

Como silano de la fórmula general (VI) se pueden utilizar, por ejemplo, los siguientes compuestos:

(MeO)₃Si-(CH₂)₃-SH, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-NH₂, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-SCN, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-NH₂, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-SH, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-SCN, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂,
 35 (C₃H₇O)₃Si-(CH₂)₃-SH, (C₃H₇O)₃Si-(CH₂)₃-SCN, (C₃H₇O)₃Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂, (C₃H₇O)₃Si-(CH₂)₃-NH₂,
 [(MeO)₃Si-(CH₂)₃]₂NH, [(EtO)₃Si-(CH₂)₃]₂NH, [(C₃H₇O)₃Si-(CH₂)₃]₂NH,
 o
 (C₁₂H₂₅O)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-SH, (C₁₂H₂₅O)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-SH, (C₁₂H₂₅O)₂(C₁₄H₂₉O)-Si-(CH₂)₃-SH, (C₁₂H₂₅-
 O)₂(C₁₆H₃₃O)-Si-(CH₂)₃-SH, (C₁₂H₂₅O)₂(C₁₈H₃₇O)-Si-(CH₂)₃-SH, (C₁₄H₂₉O)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-SH, (C₁₄H₂₉O)₂(EtO)-Si-
 40 (CH₂)₃-SH, (C₁₄H₂₉O)₂(C₁₂H₂₅O)-Si-(CH₂)₃-SH, (C₁₄H₂₉O)₂(C₁₆H₃₃O)-Si-(CH₂)₃-SH, (C₁₄H₂₉O)₂(C₁₈H₃₇O)-Si-(CH₂)₃-
 SH, (C₁₆H₃₃O)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-SH, (C₁₆H₃₃O)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-SH, (C₁₆H₃₃O)₂(C₁₂H₂₅O)-Si-(CH₂)₃-SH,
 (C₁₆H₃₃O)₂(C₁₄H₂₉O)-Si-(CH₂)₃-SH, (C₁₆H₃₃O)₂(C₁₈H₃₇O)-Si-(CH₂)₃-SH, (C₁₈H₃₇O)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-SH,
 (C₁₈H₃₇O)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-SH, (C₁₈H₃₇O)₂(C₁₂H₂₅O)-Si-(CH₂)₃-SH, (C₁₈H₃₇O)₂(C₁₄-H₂₉O)-Si-(CH₂)₃-SH,
 (C₁₈H₃₇O)₂(C₁₆H₃₃O)-Si-(CH₂)₃-SH,
 45 o
 (C₁₂H₂₅O)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-NH₂, (C₁₂H₂₅O)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-NH₂, (C₁₂H₂₅O)₂(C₁₄H₂₉O)-Si-(CH₂)₃-NH₂, (C₁₂-
 H₂₅O)₂(C₁₆H₃₃O)-Si-(CH₂)₃-NH₂, (C₁₂H₂₅O)₂(C₁₈H₃₇O)-Si-(CH₂)₃-NH₂, (C₁₄H₂₉O)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-NH₂, (C₁₄-
 H₂₉O)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-NH₂, (C₁₄H₂₉O)₂(C₁₂H₂₅O)-Si-(CH₂)₃-NH₂, (C₁₄H₂₉O)₂(C₁₆H₃₃O)-Si-(CH₂)₃-NH₂, (C₁₄-
 H₂₉O)₂(C₁₈H₃₇O)-Si-(CH₂)₃-NH₂, (C₁₆H₃₃O)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-NH₂, (C₁₆H₃₃O)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-NH₂,
 50 (C₁₆H₃₃O)₂(C₁₂H₂₅O)-Si-(CH₂)₃-NH₂, (C₁₆H₃₃O)₂(C₁₄H₂₉O)-Si-(CH₂)₃-NH₂, (C₁₆H₃₃O)₂(C₁₈H₃₇O)-Si-(CH₂)₃-NH₂, (C₁₈-
 H₃₇O)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-NH₂, (C₁₈H₃₇O)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-NH₂, (C₁₈H₃₇O)₂(C₁₂H₂₅O)-Si-(CH₂)₃-NH₂,
 (C₁₈H₃₇O)₂(C₁₄H₂₉O)-Si-(CH₂)₃-NH₂, (C₁₈H₃₇O)₂(C₁₆H₃₃O)-Si-(CH₂)₃-NH₂,
 o
 (C₁₂H₂₅O)₂(C₁₄H₂₉O)-Si-(CH₂)₃-SCN, (C₁₂H₂₅O)₂(C₁₆H₃₃O)-Si-(CH₂)₃-SCN, (C₁₂H₂₅O)₂(C₁₈H₃₇O)-Si-(CH₂)₃-SCN,
 55 (C₁₄H₂₉O)₂(C₁₂H₂₅O)-Si-(CH₂)₃-SCN, (C₁₄H₂₉O)₂(C₁₆H₃₃O)-Si-(CH₂)₃-SCN, (C₁₄H₂₉O)₂(C₁₈H₃₇O)-Si-(CH₂)₃-SCN,
 (C₁₆H₃₃O)₂(C₁₂H₂₅O)-Si-(CH₂)₃-SCN, (C₁₆H₃₃O)₂(C₁₄H₂₉O)-Si-(CH₂)₃-SCN, (C₁₆H₃₃O)₂(C₁₈H₃₇O)-Si-(CH₂)₃-SCN,
 (C₁₈H₃₇O)₂(C₁₂H₂₅O)-Si-(CH₂)₃-SCN, (C₁₈H₃₇O)₂(C₁₄H₂₉O)-Si-(CH₂)₃-SCN, (C₁₈-H₃₇O)₂(C₁₆H₃₃O)-Si-(CH₂)₃-SCN,
 o
 (C₁₂H₂₅O)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂, (C₁₂H₂₅O)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂,
 60 (C₁₄H₂₉O)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂, (C₁₄H₂₉O)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂, (C₁₆H₃₃O)₂(MeO)-Si-
 (CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂, (C₁₆H₃₃O)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂, (C₁₈H₃₇O)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-O-
 C(O)CMe=CH₂, (C₁₈H₃₇O)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂,

o

5 [(C_yH_{2y+1}O) (EtO)₂Si(CH₂)₃]-NH₂, [(C_yH_{2y+1}O)₂(EtO)Si(CH₂)₃]-NH₂, [(C_yH_{2y+1}O) (EtO)₂Si(CH₂)₃]-SH, [(C_y-H_{2y+1}O)₂(EtO)Si(CH₂)₃]-SH, (C_yH_{2y+1}O) (EtO)₂Si(CH₂)₃-SCN, [(C_yH_{2y+1}O)₂(EtO)Si(CH₂)₃]-SCN, [(C_yH_{2y+1}O)(EtO)₂Si(CH₂)₃]-O-C(O)-CMe=CH₂, [(C_yH_{2y+1}O)₂(EtO)Si(CH₂)₃]-O-C(O)-CMe=CH₂, con y = 10-24, o mezclas de los silanos arriba mencionados.

10 En calidad de silano se pueden utilizar oligómeros, es decir oligo- y poli-siloxanos o co-oligómeros de los silanos de las fórmulas generales (I)-(VI) o sus mezclas. Los siloxanos pueden obtenerse mediante oligomerización o co-oligomerización de los correspondientes compuestos de silano de las fórmulas generales (I) - (VI) mediante la adición de agua y la adición de aditivos conocida por el experto en la materia en este campo.

Silanos oligómeros se describen, por ejemplo, en los documentos EP 652 245 B1, EP 0 700 951 B1, EP 0 978 525 A2 y DE 199 29 021 A1.

15 En calidad de silanos en el sentido de la presente invención para la modificación de materiales de carga pueden utilizarse también mezclas de silanos, por ejemplo mezclas de los silanos de las fórmulas generales (I) - (VI) o mezclas de los siloxanos oligómeros o polímeros de silanos de las fórmulas generales (I) - (VI) o mezclas de silanos de las fórmulas generales (I) - (VI) con mezclas de los siloxanos oligómeros o polímeros de silanos de las fórmulas generales (I) - (VI).

20 En calidad de carga oxidica o silicática, microperlada o microgranulada no tratada puede utilizarse un material de carga natural y/o sintético.

25 La carga oxidica o silicática, microperlada o microgranulada puede ser compatible con los cauchos y puede presentar la fina división y el efecto de refuerzo en la matriz polímera, necesarios para este uso.

30 En calidad de carga silicática natural puede utilizarse silicato, por ejemplo caolín, mica, kieselgur, tierra de diatomeas, talco, wollastonita o arcilla, o también silicatos, entre otros, en forma de esferas de vidrio, esquirlas de vidrio molidas (harina de vidrio), fibras de vidrio o tejidos de vidrio.

35 En calidad de cargas oxidicas pueden utilizarse todos los tipos de óxidos de metales, por ejemplo óxido de aluminio, hidróxido de aluminio o trihidrato de aluminio, óxido de zinc, óxidos de boro, óxidos de magnesio o también óxidos de metales de transición tal como dióxido de titanio.

40 En calidad de carga oxidica o silicática pueden utilizarse, además, silicatos de aluminio, silicatos, zeolitas, ácidos silícicos precipitados con superficies según BET (medidas con nitrógeno gaseoso) de 1 a 1000 m²/g, preferiblemente de hasta 300 m²/g.

45 Por ejemplo, puede utilizarse el ácido silícico de precipitación Ultrasil 7005, comercializado por Degussa AG, así como el ácido silícico Hi-Sil® 210, comercializado por PPG Industries Inc. y los productos Zeosil 1115 MP, Zeosil 1135 MP, Zeosil 1165 MP, Zeosil 1165 MPS o Zeosil 1205 MP comercializados por Rhodia.

También pueden utilizarse ácidos silícicos de otros fabricantes que presentan propiedades o bien características del producto similares a los de los ácidos silícicos arriba mencionados o datos analíticos similares equiparables (en especial superficie según BET, superficie según CTAB, relación BET/CTAB, índice de Sears, distribuciones del tamaño de fracciones de perlas o de partículas, factores de forma, factores de forma circular o índice DBP), pueden utilizarse sin problemas para la producción de los cargas oxidicas o silicáticas modificados con silano.

50 En calidad de gas comprimido pueden utilizarse compuestos que, bajo condiciones de temperatura y presión normales, son gaseosos y son adecuados como matriz de reacción para las mezclas de silano/materiales de carga. Por ejemplo, pueden utilizarse dióxido de carbono, helio, nitrógeno, monóxido de dinógeno, hexafluoruro de azufre, alcanos gaseosos con 1 a 5 átomos de C (metano, etano, propano, n-butano, isobutano, neopentano), alquenos gaseosos con 2 a 4 átomos de C (etileno, propileno, buteno), alquinos gaseosos (acetileno, propino y butino-1), dienos gaseosos (propadieno), hidrocarburos fluorados gaseosos, hidrocarburos clorados y/o fluoroclorados (freones, CKC, HCFC) o sus sustancias sustituyentes utilizadas en virtud de la legislación en curso, o amoníaco, así como mezclas de estas sustancias.

60 Preferiblemente, en calidad de gas comprimido puede utilizarse dióxido de carbono, ya que no es venenoso, no es combustible, es poco reactivo y es económico. Además, se pueden alcanzar fácilmente las condiciones supercríticas requeridas o bien condiciones próximas a las críticas, dado que la presión crítica o bien la temperatura crítica se encuentran en sólo 73 bar y 31°C.

Gases comprimidos pueden definirse según E. Stahl, K. W. Quirin, D. Gerard, "Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination", editorial Springer, páginas 12-13. Gases comprimidos pueden ser gases supercríticos, gases críticos o gases en un estado licuado.

5 Sorprendentemente, el uso de acuerdo con la invención de un gas comprimido es extraordinariamente ventajoso. De manera inesperadamente buena se silanan, por ejemplo, de manera correspondiente a la presente invención, cargas oxídicas o silicáticas usuales en el comercio, microperladas o microgranuladas y, en especial, ácidos silícicos no sólo en la superficie o en la zona próxima a la superficie, sino también de forma comparativamente homogénea dentro de una microperla o microgranulado.

10 En virtud de la elevada capacidad de disolución y difusión, de la baja viscosidad y de la capacidad de silanos orgánicos especiales o bien siloxanos orgánicos oligómeros o bien polímeros de hacer posible, elevadas velocidades de difusión en el gas comprimido, los gases comprimidos se adecuan sorprendentemente bien para la impregnación de sólidos microporosos, mesoporosos y macroporosos con compuestos de silano monómeros o bien oligómeros.
15 Los compuestos de silano pueden ser transportados a través del gas comprimido a los poros, canales y sobre las denominadas "superficies internas" de los materiales de carga porosos microperlados o microgranulados. Allí son químicamente y/o físicamente ligados e inmovilizados.

20 Gases comprimidos, dado que se presentan en forma gaseosa en condiciones normales, pueden ventajosamente, después de finalizada la silanización del material de carga, separarse fácilmente de éste y poseen en especial, en el caso de dióxido de carbono, además un potencial apenas contaminante del medio ambiente, dado que se absorben en el circuito natural del carbono o pueden ser fácilmente reciclados. En comparación con procedimientos conocidos, ésta es una importante ventaja técnica, dado que, por una parte, se ofrece una matriz de reacción homogénea por parte del fluido comprimido análogamente a disolventes orgánicos conocidos pero, al mismo tiempo, se evita una compleja etapa de separación, por ejemplo la separación de un disolvente en vacío bajo sollicitación térmica.

25 El gas comprimido puede ponerse a presión en un recinto o recipiente cerrado estanco al aire, en el que se encuentre el material a tratar. Durante este proceso, la presión, por lo general partiendo de la presión atmosférica, puede ser aumentada hasta la presión de trabajo del procedimiento de acuerdo con la invención.

30 Los silanos utilizados pueden presentarse, no disueltos en el gas comprimido, parcialmente disueltos o también totalmente disueltos.

35 La carga oxídica o silicática, microperlada o microgranulada, y el silano pueden primeramente mezclarse a fondo o bien ponerse en contacto y luego mezclarse o bien ponerse en contacto con el gas presente en estado comprimido.

La carga oxídica o silicática, microperlada o microgranulada, puede mezclarse a fondo o bien ponerse en contacto primeramente con el gas presente en estado comprimido y luego mezclarse o bien ponerse en contacto con el silano.

40 El silano puede mezclarse a fondo o bien ponerse en contacto primeramente con el gas presente en estado comprimido y luego mezclarse o bien ponerse en contacto con la correspondiente carga oxídica o silicática, microperlada o microgranulada.

45 Por "poner en contacto" se puede entender que el material mencionado está sumergido, humectado o cubierto, se presenta disuelto o no disuelto, se presenta suspendido o bien adsorbido o absorbido.

50 La "puesta en contacto" puede producirse, por ejemplo, en un recipiente o en un recinto herméticamente cerrado en el que se incorporan de manera adecuada el material de carga no modificado, el componente silano y el gas potencialmente transformable al estado comprimido.

55 El contacto entre el material de carga no modificado y el componente silano puede conseguirse en este caso por medio de diferentes soluciones técnicas. Preferiblemente, esto puede tener lugar mediante un grupo mezclador adecuado con una dosificación de líquido incorporada internamente, tal como es bien conocido por el experto en la materia en este sector. Estos pueden ser, por ejemplo, pero no de forma exclusiva, mezcladores tal como se ofrecen por las firmas Draï, Eirich, Forberg, Gericke, Lödige, Ruberg.

60 El grupo mezclador puede garantizar una distribución homogénea y de escasa abrasión del silano utilizado sobre la carga oxídica o silicática microperlada o microgranulada. La incorporación de energía puede ser preferiblemente baja. Para esta finalidad se pueden utilizar mezcladores de caída libre (por ejemplo mezcladores de tambor) y mezcladores con útiles rotatorios y una baja sollicitación de las partículas (índice de Froude < 1).

El contacto entre el componente de silano y el material de carga mezclados homogéneamente con el gas

5 potencialmente transformable en el estado comprimido puede crearse, por ejemplo, en un recipiente o en un recinto herméticamente cerrado, en el que se puede incorporar de manera adecuada la mezcla a base de carga y silano. Por "crear contacto" puede entenderse que el material mencionado se sumerge en el fluido de impregnación y es humectado y cubierto por éste, preferiblemente que la carga oxidica o silicática, microperlada o microgranulada está totalmente sumergida, o también que todas las superficies externas e internas de la carga oxidica o silicática, microperlada o microgranulada están en contacto con el gas comprimido.

10 La solubilidad de los componentes silano en el gas comprimido puede depender del tipo de éste, de la presión y de la temperatura. También se puede modular y optimizar, variando la presión y la temperatura, con el fin de ajustar las propiedades físicas del gas comprimido. En algunos casos, la concentración del silano en la disolución utilizada como medio de reacción puede afectar a la efectividad del tratamiento.

15 En el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden hacerse reaccionar 10-250 partes en peso de carga oxidica o silicática, microperlada o microgranulada con 0,1-50 partes en peso, preferiblemente 0,5-15 partes en peso de silano.

20 En el procedimiento de acuerdo con la invención, la presión, que también se denomina presión de trabajo, puede oscilar, por lo general, entre 1 y 500 bar, preferiblemente entre 1 y 200 bar, de manera particularmente preferida entre 1 y 150 bar.

La temperatura (temperatura de trabajo) a la que puede llevarse a cabo el procedimiento oscila entre 0 y 300°C, preferiblemente entre 0 y 200°C, de manera particularmente preferida entre 0 y 130°C.

25 La reacción puede llevarse a cabo en un recipiente de reacción típico para reacciones a alta temperatura/alta presión o bien extracciones a alta presión.

30 La presión puede mantenerse constante durante la modificación en diferentes niveles de presión durante espacios de tiempo de 5-720 min, preferiblemente 5-240 min, de manera particularmente preferida 5-30 min, y la carga puede sumergirse durante este tiempo en el gas comprimido, ser recorrida por éste o ser agitada en éste.

A la carga oxidica o silicática, microperlada o microgranulada y/o al silano se pueden agregar aditivos antes de la reacción en el gas comprimido.

35 La carga oxidica o silicática, modificada con silano puede ponerse en contacto con aditivos adicionales durante la reacción en el gas comprimido.

40 Durante la reacción de la carga oxidica o silicática, microperlada o microgranulada en el gas comprimido pueden incorporarse aditivos adicionales en la corriente aportada o evacuada de gas comprimido que atraviesa la carga oxidica o silicática, modificada con silanos.

45 Como aditivos pueden utilizarse amoníaco, dióxido de azufre, agua, alcoholes de cadena corta o de cadena larga, por ejemplo metanol, etanol, propanol, butanol, dodecanol, tetradecanol, hexadecanol, octadecanol u otros alcoholes con pesos moleculares > 50 g/mol, poliéteres de cadena corta o de cadena larga o poliéter-alcoholes, por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, u otros con pesos moleculares > 100 g/mol, aminas de cadena corta o de cadena larga con pesos moleculares > 50 g/mol, formadores de emulsión o también aceites de silicona de cadena corta o de cadena larga, por ejemplo aceites de silicona con pesos moleculares > 100 g/mol, o mezclas de los compuestos arriba mencionados. La carga oxidica o silicática modificada con silano puede entrar en contacto con otras sustancias durante la reacción de modificación, adicionalmente al gas comprimido o a las mezclas de gases comprimidos.

50 La carga oxidica o silicática, microperlada o microgranulada, mezclada con el silano puede hacerse circular de forma continua con un grupo de agitación adecuado en el sistema de aparatos a alta presión o bien en el recipiente a alta presión. En este caso, la velocidad de agitación debe adaptarse a la temperatura reinante y a la presión que reine en este caso.

55 Como grupo de agitación pueden utilizarse agitadores de carrera, agitadores de láminas, agitadores de vigas, agitadores de vigas perforados, agitadores de vigas cruzadas, agitadores de anclaje, agitadores de rejilla, rodillo de paletas, agitador de hélice, agitador de tornillo sinfín, agitador de turbina, agitador de disco, agitador planetario, mezclador rotatorio o agitador de impulsos.

60 El grupo de agitación en el recipiente de alta presión puede trabajar con 1-100 revoluciones, preferiblemente 1-50 revoluciones, movimientos de carrera o circulaciones por minuto.

5 La carga oxídica o silicática, microperlada o microgranulada y mezclada con un silano puede ser humectada y recorrida de forma continua por un gas comprimido durante la reacción de modificación, sin que con ello tenga que ser hecho circular en el recipiente a alta presión o bien tenga que continuar siendo mezclada a fondo mediante grupos de agitación.

10 A continuación de la modificación de la superficie, la carga oxídica o silicática modificada con silano puede comprender una etapa de evacuación o de alivio de presión con separación del gas comprimido y de los aditivos agregados o de una parte de los aditivos agregados del producto final.

La etapa de evacuación o de alivio de presión puede llevarse a cabo en un tiempo entre 1 min y 180 min, preferiblemente entre 1 min y 120 min, de manera particularmente preferida entre 1 min y 60 min.

15 La etapa de evacuación o de alivio de presión puede llevarse a cabo a temperaturas entre 1 y 300°C, preferiblemente entre 1 y 200°C, de manera particularmente preferida entre 1 y 150°C y, de manera muy particularmente preferida, a temperaturas entre 1 y 130°C.

20 La carga oxídica o silicática, modificada con silano puede ser sometida a una etapa de compactación o de mecanización adicional.

La carga oxídica o silicática, modificada con silano puede utilizarse en pinturas, barnices, tintas de imprenta, recubrimientos, revestimientos, pegamentos y lubricantes, cosméticos, pastas dentífricas, coadyuvantes de construcción o como carga en cauchos vulcanizables, siliconas o materiales sintéticos.

25 Mezclas de cauchos pueden contener caucho, la carga oxídica o silicática, modificada con silano, ácido silícico eventualmente precipitado y/o negro de carbono y/u otros coadyuvantes del caucho.

30 Para la preparación de las mezclas de cauchos pueden utilizarse caucho natural o caucho sintéticos. Cauchos sintéticos preferidos se describen, por ejemplo, en W. Hofmann, Kautschuktechnologie, editorial Genter, Stuttgart 1980. Comprenden, entre otros, polibutadieno (BR), poliisopreno (IR), copolímeros de estireno/butadieno con contenidos en estireno de 1 a 60, preferiblemente 5 a 50% por ciento en peso (E- o S-SBR), copolímeros de isobutileno/isopreno (IIR), copolímeros de butadieno/acrilonitrilo con contenidos en acrilonitrilo de 5 a 60, preferiblemente 10 a 50% en peso (NBR), cloropreno (CR), copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), así como mezclas de estos cauchos.

35 Las mezclas de cauchos pueden contener otros productos coadyuvantes del caucho tales como, por ejemplo, aceleradores de la reacción, retardadores de la reacción, agentes protectores frente al envejecimiento, estabilizantes, coadyuvantes de tratamiento, plastificantes, ceras, óxidos de metales, así como activadores tales como trietanolamina, polietilenglicol o hexanotriol, silanos orgánicamente modificados así como otros producto coadyuvantes del caucho que son conocidos en la industria del caucho. La mezcla de cauchos puede contener, adicionalmente, alquilsilanos y/o aceites de silicona.

40 Los coadyuvantes del caucho pueden emplearse en cantidades habituales que se orientan, entre otros, según la finalidad de uso. Cantidades habituales son, por ejemplo, cantidades de 0,1 a 50% en peso referido al caucho.

45 Como reticulantes pueden servir azufre, donantes orgánicos de azufre o formadores de radicales. Además de ello, las mezclas de caucho pueden contener aceleradores de la vulcanización.

50 Ejemplos de aceleradores de la vulcanización adecuados son mercaptobenzotriazoles, sulfenamidas, guanidinas, tioureas, ditiocarbamatos, tioureas y tiocarbonatos.

Los aceleradores de la vulcanización y los reticulantes pueden emplearse en cantidades de 0,1 a 10% en peso, preferiblemente 0,1 a 5% en peso, referido al caucho.

55 La mezcladura de los cauchos con la carga oxídica o silicática modificada con silano, eventualmente con ácido silícico precipitado y/o negro de carbono y/u otros coadyuvantes del caucho puede llevarse a cabo en grupos mezcladores habituales tales como rodillos, mezcladores internos y extrusores de mezcla. Habitualmente, mezclas de cauchos de este tipo pueden producirse en mezcladores internos, incorporándose en principio por mezcladura, en una o en varias etapa de mezcladura termomecánicas consecutivas, los cauchos, la carga oxídica o silicática modificada con silano, eventualmente el ácido silícico precipitado y/o negro de carbono y/u otros coadyuvantes de caucho a 100 hasta 170°C. En este caso, la secuencia de adición y el instante de la adición de los componentes individuales pueden resultar decisivos para las propiedades de mezcladura obtenidas. La mezcla de cauchos así

obtenida puede entonces combinarse, de manera conocida, en un mezclador interno o en un rodillo a 40-110°C con los productos químicos de reticulación y puede elaborarse para formar la denominada mezcla bruta para las siguientes etapas del proceso tales como, por ejemplo, conformación y vulcanización.

- 5 La vulcanización de las mezclas de cauchos puede tener lugar a temperaturas de 80 a 200°C, preferiblemente 130 a 180°C, eventualmente bajo presión de 10 a 200 bar.

10 Las mezclas de cauchos se adecuan para la producción de cuerpos moldeados a base de caucho, por ejemplo para la producción de neumáticos para vehículos de turismo y camiones, superficies de rodadura de neumáticos para turismos y camiones, componentes de neumáticos para turismos y camiones tales como, por ejemplo, la pared lateral, el forro interno y la estructura inferior, envoltentes de cables, mangueras, correas de transmisión, cintas transportadoras, revestimientos de rodillos, neumáticos para bicicletas y motocicletas y sus componentes, suelas de calzado, anillos de estanqueidad, perfiles y elementos amortiguadores.

15 Las cargas oxídicas o silicáticas modificadas con silano presentan, con respecto a las mezclas físicas puras, por ejemplo de bis-(3-trietoxisililpropil)tetrasulfano con ácido silícico (documento US-PS 4.076.550) la ventaja de una elevada estabilidad al almacenamiento y, con ello, una estabilidad en el rendimiento. Además, las cargas presentan un contenido considerablemente menor de alcoholes potencialmente liberables, por ejemplo metanol o etanol, en calidad de mezclas físicas de silanos con cargas, son mejor dispersables y presentan, en conjunto para el usuario en la industria elaboradora del caucho un mejor comportamiento técnico de tratamiento (preparación homogénea y pobre en polvo de la mezcla, ahorro de etapas de mezcla y tiempos de mezcla, mezclas estables en sus propiedades después de la primera etapa de mezcla).

25 Las cargas oxídicas o silicáticas modificadas con silano presentan, con respecto a cargas modificadas con silano conocidas, por ejemplo de bis-(3-trietoxisililpropil)tetrasulfano sobre ácido silícico (VP Coupsil 8108 de Degussa), la ventaja de una mayor estabilidad al almacenamiento y, con ello, una mayor estabilidad en el rendimiento. Además, las cargas presentan un contenido en alcohol potencialmente liberable considerablemente menor en comparación, por lo general etanol, son mejor dispersables y, en conjunto, presentan para el usuario en la industria elaboradora del caucho un mejor comportamiento técnico de tratamiento (producción homogénea y más pobre en polvo de la mezcla, ahorro de etapas de mezcla y tiempos de mezcla). Durante el almacenamiento, se liberan menos componentes orgánicos volátiles (VOC).

35 Con respecto al procedimiento in situ y a la carga no tratada necesaria en este caso, las cargas oxídicas o silicáticas modificadas con silano poseen las ventajas de un contenido en agua mejorado del material de carga tratado, una escasa absorción de la humedad así como una mayor densidad en estado apisonado, un mejor comportamiento de fluencia y una mayor densidad aparente con respecto a la carga no tratada.

40 Durante el proceso de mezclado del procedimiento in situ debe llevarse a cabo una reacción química en la que se requiere un control óptimo del proceso y mediante la cual se liberan, durante la reacción de silanización, considerables cantidades de alcohol. Estas se desprenden posteriormente de la mezcla y conducen así a problemas en el aire de escape. Esto se reduce o evita en el caso de utilizar cargas oxídicas o silicáticas modificadas con silano.

45 Materiales microperlados o microgranulados poseen, la mayoría de las veces, densidades aparentes mayores, lo cual repercute positivamente en la rentabilidad del transporte de material de materia prima y producto. Los materiales de carga microperlados o microgranulados silanizados poseen un comportamiento de flujo o de transporte similarmente ventajoso en comparación con ácidos silícicos en forma de polvo a las cargas microperladas o microgranulares utilizados como material de partida.

50 Ejemplos:

Ejemplos para la producción de cargas oxídicas o silicáticas modificadas con silano

55 Los ensayos que se recogen seguidamente se llevan a cabo en una instalación de extracción a alta presión para sólidos con un volumen del autoclave de 50 l.

60 En cada caso 8 kg de ácido silícico precipitado Ultrasil 7005 (Degussa AG; datos característicos analíticos: BET = 185 m²/g conforme a la norma ISO 5794/anexo D, superficie CTAB = 173 m²/g, pérdida por secado = 5,5% en peso (norma DIN ISO 787-2), se disponen físicamente y se mezclan en un mezclador Ruberg con 640 g de Si 69 (Degussa AG; bis-(trietoxisililpropiltetrasulfano)). A continuación, en algunos ensayos se rocían cantidades adicionales de agua sobre la mezcla de ácido silícico y silano.

5 El ácido silícico dispuesto físicamente con Si 69 se carga en un recipiente suplementario (volumen 35 l) que está cerrado por arriba y por abajo con placas de sinterización. El recipiente suplementario totalmente lleno se dispone en el autoclave de una instalación de extracción a alta presión (lecho sólido). El autoclave se pone a presión con ayuda de una bomba de membrana a alta presión y es recorrido, conforme a las presiones y temperaturas recogidas en las
10 Tablas 1-5, a tiempos establecidos, con cantidades definidas de dióxido de carbono que son transportadas por una bomba de alta presión. Por reacción primaria se entiende la inmovilización química y/o del silano sobre el material de carga. Por la extracción se entiende la hidrólisis parcial/completa del silano y la separación del alcohol. En algunos ejemplos (Tablas 4 y 5) se dosifica una determinada cantidad de agua en la corriente de CO₂ antes de la entrada en el autoclave. Adicionalmente, en los ejemplos de la Tabla 5, se llevan a cabo pulsaciones de presión entre 60 y 100
15 bar para una mejor distribución del silano sobre la superficie del ácido silícico. El dióxido de carbono cargado es aportado a un separador dispuesto a continuación del extractor de lecho sólido, al ser transformado en el estado gaseoso bajo disminución de la presión y/o aumento de la temperatura, reduciéndose la solubilidad de las sustancias constitutivas del fluido (por ejemplo etanol extraído) y separándose éstas con ello ampliamente. Después del separador, el dióxido de carbono gaseoso es condensado a través de un refrigerador y es aportado a un recipiente
tampón del que partiendo puede ser aspirado de nuevo por la bomba de alta presión y empleado para la extracción (proceso en circuito).

20 En los Ejemplos 6 a 9 (Tabla 2) y 10 a 15 (Tabla 3) el dióxido de carbono no se aporta al separador bajo las condiciones de presión y temperatura en cada caso indicadas, sino que se hace circular durante un cierto tiempo manteniendo la presión y temperatura a través de una bomba de alta presión con derivación, siendo conducido directamente de nuevo al autoclave en un bucle. Sólo para llevar a cabo la extracción, el caudal de paso es conducido al separador bajo las condiciones indicadas – tal como se indican en las Tablas 2 + 3 - .

25 Con el fin de demostrar que la dirección del caudal de paso para la producción del material de carga puede ser libremente variada, en los Ejemplos 10 a 15 (Tabla 3) se bifurca la dirección de la corriente de circulación con dióxido de carbono, es decir: en las relaciones indicadas, el dióxido de carbono es transportado alternativamente desde abajo o bien desde arriba a través del autoclave, manteniéndose la dirección de flujo, la cantidad atravesada de dióxido de carbono así como las condiciones de presión y temperatura tal como se indica en la Tabla 3.

Tabla 1:

Ejemplo Nº	Ácido silícico	Ocupación de silano en phf (Si69)	Reacción primaria			Extracción			Rendimiento de dióxido de carbono en
			Presión en bar	Temperatura en °C	Tiempo en min	Presión en bar	Temperatura en °C	Tiempo en min	
1	Ultrasil 7005	8,8	150	media 65	80	270	media 90	100	
2	Ultrasil 7005	9,0	200	media 70	80	270	media 90	90	
3	Ultrasil 7005	9,2	260	media 70	80	270	media 90	100	
4	Ultrasil 7005	9,0	200	media 85	80	270	media 90	90	
5	Ultrasil 7005	9,2	260	media 85	80	270	media 90	90	

Tabla 2:

Ejemplo nº	Ácido silícico	Ocupación de silano phf (Si69)	Circulación								Extracción			
			Alimentación				Reacción primaria				Pres. en bar	Temp. en °C	Tiempo en min	Caudal de paso de CO ₂ en kg
			Pres. en bar	Temp. en °C	Tiempo en min	Caudal de paso de CO ₂ en kg	Pres. en bar	Temp. en °C	Tiempo en min	Caudal de paso de CO ₂ en kg				
6	Ultrasil 7005	9	150	50	50	62	240	90	60	150	270	95	30	80
7	Ultrasil 7005	9	160	40	50	63	290	90	90	200	270	90	30	90
8	Ultrasil 7005	9,4	150	50	50	120	240	70	30	130	270	90	30	100
9	Ultrasil 7005	9,4	170	70	50	80	210	90	90	135	270	90	30	100

Tabla 3:

Ejemplo n°	Ocupación de silano en phf (Si69)	Circulación										Extracción			
		Alimentación					Reacción primaria					Presión en bar	Temp. en °C	Tiempo en min	Caudal de paso de CO ₂ en kg
		Presión en bar	Temp. en °C	Tiempo en min	Dirección de flujo	Caudal de paso de CO ₂ en kg	Presión en bar	Temp. en °C	Tiempo en min	Dirección de flujo	Caudal de paso de CO ₂ en kg				
10	9,4	150	50	55		140	240	90	30	↓	60	270	90	30	100
							240	90	30	↑	60				
11	9,4	150	50	12	↑	30	240	90	10	↓	20	270	90	30	100
		150	50	60	↓	150	240	90	10	↑	20				
							240	90	20	↓	50				
							240	90	20	↑	50				
12	9,4	150	50	65	↓	74	260	95	65	↑	125	270	95	30	90
13	9,4	150	50	55	↓	70	290	90	10	↑	30	270	93	30	90
		150	50	30	↑	30	290	90	50	↓	95				
14	9,4	150	50	55	↓	60	240	90	10	↑	25	270	90	30	90
		150	50	55	↑	30	240	90	45	↓	105				
15	9,4	150	50	35	↑	40	150	50	30	↓	50	270	90	30	90
		150	50	35	↓	40	290	90	55	↑	125				

Tabla 4:

Ejemplo nº	Ácido silícico	Ocupación de silano en phf (Si69)	Adición de agua en phf	Dosificación de agua en sc-CO ₂	Presión en bar	Temperatura en °C	Tiempo en min	Rendimiento de dióxido de carbono en kg
16	Ultrasil 7005	8	0		100	media 70	10	
Extracción n	Ultrasil 7005			+0,2% H ₂ O ref. a CO ₂	100	80-87	60	160 kg
17	Ultrasil 7005	8	5		100	media 70	10	
Extracción n	Ultrasil 7005			+0,2% H ₂ O ref. a CO ₂	100	80-87	60	160 kg
18	Ultrasil 7005	8	8		100	media 70	10	
Extracción n	Ultrasil 7005			+0,2% H ₂ O ref. a CO ₂	100	77-88	80 min	160 kg

Tabla 5:

	Ácido silícico	Ocupación de silano en phf (Si69)	Adición de agua en phf	Dosificación de agua en sc-CO ₂	Presión en bar	Temperatura en °C	Tiempo en min	Caudal de paso de dióxido de carbono en kg	Dirección de alimentación del CO ₂
19	Ultrasil 7005	8	0	+0,2% H ₂ O ref. a CO ₂	8 Pulsaciones de presión entre 60 y 100 bar	media 70	150		↓
Extracción	Ultrasil 7005			+0,2% H ₂ O ref. a CO ₂	100	85	60	160 kg	↓
20	Ultrasil 7005	8	5	+0,2% H ₂ O ref. a CO ₂	8 Pulsaciones de presión entre 60	media 70	150		↓
Extracción	Ultrasil 7005			+0,2% H ₂ O ref. a CO ₂	100	85	60	160 kg	↓
21	Ultrasil 7005	8	8	+0,2% H ₂ O ref. a CO ₂	8 Pulsaciones de presión entre 60 y 100 bar	media 70	150		↓
Extracción	Ultrasil 7005			+0,2% H ₂ O ref. a CO ₂	100	85	60	160 kg	↓

Los índices de Sears se determinan en base a G. W. Sears, Analyt. Chemistry 12 (1956) 1982 según la siguiente prescripción:

- 5 La carga es molida en un molino antes de la titulación y, con ello se homogeneiza y desmenuza. 2,5 g de la muestra, así obtenida, se mezclan en un recipiente de titulación de 250 ml con 60 ml de metanol y, tan pronto como el sólido se haya humectado por completo, se añaden otros 40 ml de agua a la suspensión.

ES 2 378 064 T3

Con un agitador (Ultra-Turrax) la suspensión se dispersa durante 30 s y, a continuación, se diluye con otros 100 ml de agua. La suspensión se regula en temperatura hasta 25°C en el espacio de al menos 20 minutos. La titulación tiene lugar de la siguiente manera en un titroprocesador con electrodo de pH (p. ej. DL 67, Mettler Toledo con Electrodo DG 111 SC):

- 5 - primero agitar durante 120 s;
- ajustar la suspensión con lejía de potasa 0,1 N o ácido clorhídrico a pH 6;
- aportar dosificadamente 20 ml de disolución en NaCl (250 g/l);
- titulación con KOH 0,1 N de pH 6 a pH 9;
- 10 - El resultado se convierte en 5 g de ácido silícico, es decir en el consumo de KOH 0,1 N en ml por cada 5 g de ácido silícico, con el fin de alcanzar desde el pH 6 al pH 9.

En el caso de la presente determinación se trata de un perfeccionamiento, precisión y mejora del procedimiento descrito en G. W. Sears, *Analyt, Chemistry* 12 (1956) 1982.

- 15 Las muestras se secan durante 15-20 h a 105°C y se determinó la superficie según BET conforme a la norma DIN 66131 (procedimiento volumétrico).

Las muestras se secan durante 15-20 h a 105°C y se determinó el volumen de microporos según el método t-Plot conforme a la norma DIN 66135-2.

- 20 Las muestras se secan durante 15-20 h a 105°C y se determina la distribución de mesoporos según el método BJH conforme a la norma DIN 66134.

- 25 El volumen de macroporos (poros con anchuras > 30 o bien > 50 nm) se determina con un porosímetro de mercurio Autopore II 9920 (razón social Micromeritics) conforme a las reglas y las prescripciones de uso generalmente conocidas en el intervalo de hasta 400 µm. Las muestras se secan previamente durante 15-20 h a 105°C. El procedimiento sirve para la determinación del volumen de poros y de la distribución de poros de materiales de carga porosos midiendo el volumen de mercurio comprimido bajo presión creciente según el procedimiento de Ritter y Drake conforme a la norma DIN 66133.

- 30 Los máximos de los poros para mesoporos y macroporos pueden leerse directamente de los diagramas correspondientes (volumen de intrusión acumulado (ml/g) o bien volumen de poros diferencial log. $dV/d\log D$) para la distribución del volumen de poros (ml/g) en función del diámetro de los poros (µm).

- 35 La determinación de la distribución de las perlas o bien de las fracciones de perlas mediante análisis de tamizado se lleva a cabo de la manera siguiente:

- 40 Se determina la distribución del tamaño de perlas de ácidos silícicos microgranulados o microperlados precoformados y granulados. Para ello, una determinada cantidad de ácido silícico se separa con una pila de tamices de diferente anchura de malla normalizada.

Mediante pesaje, se calcula la proporción de las fracciones de perlas individuales. Los aparatos utilizados para ello: máquina tamizadora mecánica (Ro-tap); balanza de precisión: precisión $\pm 0,01$ g (razón social Mettler)

- 45 Tamices estándares norma U. S. nº 120, altura 25 mm, Ø: 200 mm; anchuras de malla: 300 µm (malla 50); 150 µm (malla 100); 75 µm (malla 200).

- 50 Los tamices y un recipiente de recogida se insertan en la secuencia prevista, es decir, con la anchura de apertura decreciente desde arriba hacia abajo. Se pesan 100 g de la muestra a examinar, utilizándose una paleta adecuada. Se ha de evitar una elección previa del material mediante vertido o transvase del ácido silícico conformado a partir del recipiente de reserva. Después de la transferencia del ácido silícico pesado al tamiz más superior se coloca una tapa y la pila se introduce en la máquina tamizadora de modo que quede una holgura de aprox. 1,5 mm y, por lo tanto, los tamices puedan rotar libremente.

- 55 Los tamices se fijan en la máquina y luego se sacuden durante 5 min – con el sacudidor o mecanismo de golpeo en funcionamiento - . Después, se desmontan sucesivamente los tamices y se pesa con precisión de hasta 0,1 g la cantidad de ácido silícico que se encuentra en ellos. De cada una de las muestras se lleva a cabo una doble determinación. En cada caso, se indica el valor medio en % de las cantidades de ácido silícico encontradas en los diferentes tamices y en el recipiente de recogida.

- 60 La determinación de la distribución del tamaño de partículas de las muestras tiene lugar mediante análisis por difracción con láser sin tratamiento con ultrasonidos con un Coulter LS 100 con módulo de polvo seco (razón social

5 Beckman – Coulter) de acuerdo con las reglas y prescripciones de uso generalmente conocidas. Durante 60 s se conduce una corriente continua en partículas originales y no tratadas de la muestra a medir en un chorro de aire a través de un rayo láser. La corriente de partículas es irradiada, y los distintos tamaños de granos (tamaños de partículas) son detectados y valorados estadísticamente. El tamaño de partículas medible asciende como mínimo a 0,4 µm y como máximo a 900 µm.

10 La determinación de la distribución del tamaño de partículas de las muestras después del tratamiento con ultrasonidos (comportamiento de degradación de las muestras) tiene lugar mediante análisis por difracción láser con un Coulter LS 100 con módulo de microvolumen (razón social Beckman – Coulter) de acuerdo con las reglas y prescripciones de uso generalmente conocidas, después de haber predispersado la muestra en etanol y de haberla tratado durante 60 s en un recipiente de vidrio con tapa roscada cerrado en un baño de ultrasonidos (US-Bad RK100, razón social Bandelin). El tamaño de partículas medible asciende como mínimo a 0,4 µm y como máximo a 900 µm.

15 Para la determinación del contenido medio de azufre de las muestras, en los suplementos del autoclave en los dos extremos del suplemento y en el centro se toman muestras y se determina su contenido en azufre conforme a procedimientos conocidos, mediante:

- 20 - disgregación de Schöniger en una atmósfera de oxígeno (véase F. Ehrenberger, S. Gorbauch, "Methoden der organischen Elementar- und Spurenanalyse" editorial Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße, 1973) y
- análisis cromatográfico por iones conectado a continuación (cromatógrafo de iones 690 de la razón social Metrohm; columna PRP X-100 de la razón social Hamilton; agente eluyente: 2 mmol de tampón salicilato, pH 7) conforme a la norma DIN ISO 10304-2.

25 El contenido medio en azufre de la muestra total resulta entonces como media aritmética a partir de los tres valores de las muestras individuales, así calculados.

El contenido en agua de las muestras se determina como sigue:

30 10 g del ácido silícico silanizado se desmenuzan durante 15 s con un molinillo de café y, a continuación, se determina el contenido en agua conforme a las reglas conocidas y familiares para el experto en la materia con un titulador Karl Fischer (razón social Metrohm, 720 KFS Titrimo) y los productos químicos de titulación de Karl Fischer obtenibles por Merck nº 1.09241, nº 1.09243 y nº 1.0664 (tartrato disódico dihidrato).

35 El contenido en carbono de las muestras se determina según procedimientos convencionales conocidos por medio de un determinador de carbono/azufre CS-244 de la razón social LECO.

40 En base a la prescripción de trabajo descrita en Kautschuk, Gummi, Kunststoffe 51 (1998) 525 de Hunsche et al., el alcohol residual (etanol) que se encuentra en la carga se determina de la siguiente manera:

45 En una ampolla de vidrio, que después de llenarla es provista de una tapa de cierre hermético, se mezclan 1 g de la carga con 10 ml de dietilenglicolmonobutiléter (DEGMBE) y 0,3 ml de H₂SO₄ 0,5 mol/l. La mezcla se combina a fondo durante 20 min a 60°C en un baño de agua en la ampolla de vidrio. A continuación, a la mezcla regulada ininterrumpidamente en temperatura a 25°C se añaden 10 ml de decano. A partir de la fase orgánica mezclada a fondo se toman entonces correspondientes cantidades para el análisis por HPLC (aparato de HPLC con automuestreador Jasco 851-AS, bomba Jasco PU 980, detector de RI 7515A; columna de TiO₂, 250 x 4,5 mm, 5 µm, YMC; fase móvil: DEGMBE con ciclohexano; temperatura 25°C) en etanol.

50 El factor de forma y el factor de forma circular de las muestras se determina como sigue:

55 En un microscopio electrónico de reflexión Jeol JSM 6400 se llevan a cabo exámenes REM de polvos espolvoreados de los materiales de carga y se analizan por medio del software de análisis de imágenes, Analysis 3.2 de la razón social SIS (soft imaging software) en línea conforme a las reglas y modos de proceder habituales conocidos por el experto en la materia:

Factor de forma circular (FCIRCLE)

60 El factor de forma circular (FCIRCLE), indica la magnitud en la que la forma de la partícula se desvía de la forma circular ideal.

$$FCIRCLE = \frac{4\pi (\text{Área})}{P^2}$$

(1,0 para círculo, < 1 para agregados alargados o ramificados)

5 Área = superficie de una partícula, se calcula a partir del número de pixels que caen en una partícula y la superficie parcial de un pixel

P = perímetro (es decir, la periferia de la partícula más o menos compleja)

10 Factor de forma (FSHAPE)

$$\text{Factor de forma FSHAPE} = \frac{D \text{ MIN}}{D \text{ MAX}}$$

15 El factor de forma (FSHAPE) indica la medida en que la forma de la partícula se desvía de la forma circular ideal, debiéndose considerar dos posibles diámetros de una partícula (D min, D max),

(1,0 para círculos y otros agregados exactamente isométricos, < 1 para agregados alargados)

20 D MIN = diámetro mínimo de una partícula considerada
D MAX = diámetro máximo de la misma partícula considerada

Tabla 6:

Ejemplo nº	Contenido medio en etanol $\mu\text{mol/g}$	Índices de Sears	Superficie e BET m^2/g	Microporos ($d < 2\text{nm}$) ml/g	Mesoporos Volumen ($d = 2-30\text{nm}$) ml/g	Mesoporos Volumen ($d = 2-50\text{nm}$) ml/g	Máximo de poros, mesoporos nm	Macroporos, Volumen ($d > 30\text{nm}$) ml/g	Macroporos, Volumen ($d > 50\text{nm}$) ml/g	Máximo de poros, Macroporos μm	Contendio en agua en % peso	Contenido en carbono en % peso	Contenido en azufre (media) en % peso
Ultrasil 7005	0	23,9	185 ± 3	0,02 ± 0,01	0,41 ± 0,03	0,87 ± 0,06	19 ± 4	3,26 ± 0,2	2,91 ± 0,2	130 ± 10	6,7	0,06	0,2
1	412	20,5	144 ± 3	<0,01	0,36 ± 0,03	0,79 ± 0,06	18 ± 4	2,89 ± 0,2	2,59 ± 0,2	110 ± 10	2,64	2,15	1,7
2	428	20,1	140 ± 3	<0,01	0,33 ± 0,02	0,74 ± 0,06	17 ± 4	2,85 ± 0,2	2,56 ± 0,2	120 ± 10	2,15	2,45	1,8
3	440	21,7	149 ± 3	<0,01	0,35 ± 0,02	0,77 ± 0,06	18 ± 4	2,90 ± 0,2	2,60 ± 0,2	100 ± 10	2,38	2,30	1,75
4	458	12,9	145 ± 3	<0,01	0,39 ± 0,03	0,82 ± 0,06	18 ± 4	2,81 ± 0,2	2,53 ± 0,2	150 ± 10	2,07	2,55	1,95
5	463	13,3	144 ± 3	<0,01	0,37 ± 0,03	0,77 ± 0,06	17 ± 4	2,89 ± 0,2	2,58 ± 0,2	120 ± 10	2,00	2,50	1,95

Tabla 6.1:

Ejemplo nº	Distribución del tamaño de partículas mediante Coulter LS 100 con módulo de microvolumen después de tratamiento con ultrasonidos (X % de las partículas son mayores que Y µm)										Distribución del tamaño de perlas mediante análisis de tamizado						
	Valor medio µm	Valor mediano µm	Máxim o µm	X = 5%		X = 10%		X = 50%		X = 90%		X = 95%		>300 µm	150-300 µm	75-150 µm	<75 µm
				Y µm	Y µm	Y µm	Y µm	Y µm	Y µm	Y µm	Y µm						
Ultrasil 7005	347,7	338,8	361,8	625	552	339	169	81,80					73,5	23,7	2,6	0,1	
1	37,61	34,46	47,19	80,5	70,5	34,5	10,2	7,25					61,3	37,5	0,8	0,4	
2	59,17	46,27	58,48	164,0	120	46,3	11,2	7,75					75,1	20,7	4	0,2	
3	34,12	31,40	42,39	72,1	62,7	31,40	9,97	7,13					72,9	23,2	3,6	0,2	
4	44,20	37,12	52,53	107	89,60	37,1	10,2	7,15					71,5	25,4	3	0,2	
5	36,98	34,12	47,19	79	68,7	34,1	9,96	7,03					51,3	46,7	1,5	0,5	

Tabla 7:

Ejemplo nº	Contenido medio en etanol $\mu\text{mol/g}$	Índices de Sears	Superficie BET m^2/g	Microporos, (d<2nm) ml/g	Mesoporos Volumen (d=2-30nm) ml/g	Mesoporos Volumen (d=2-50nm) ml/g	Máximo de poros, mesoporos nm	Macroporos, Volumen (d>30nm) ml/g	Macroporos, Volumen (d>50nm) ml/g	Máximo de poros, Macroporos μm	Contenido en agua en % peso	Contenido en carbono en % peso	Contenido en azufre (media) en % peso
Ultrasil 7005	0	23,9	185 ±3	0,02 ±0,01	0,41 ±0,03	0,87 ±0,06	19 ±4	3,26 ±0,2	2,91 ±0,2	130 ±10	6,7	0,06	0,2
6	399	21,7	140 ±3	<0,01	0,35 ±0,02	0,75 ±0,06	20 ±4	2,81 ±0,2	2,46 ±0,1	90 ±10	3,29	2,00	2,2
7	402	19,5	142 ±3	<0,01	0,33 ±0,02	0,68 ±0,06	20 ±4	2,79 ±0,2	2,45 ±0,1	90 ±10	3,26	2,10	1,9
8	435	20,7	140 ±3	<0,01	0,35 ±0,02	0,73 ±0,06	20 ±4	2,83 ±0,2	2,47 ±0,1	90 ±10	3,16	2,20	2,1
9	282	16,2	155 ±3	0,01 ±0,01	0,36 ±0,02	0,76 ±0,06	20 ±4	3 ±0,2	2,63 ±0,2	130 ±20	3,79	1,73	2,0

Tabla 7.1:

Ejemplo nº	Distribución del tamaño de partículas mediante Coulter LS 100 con módulo de microvolumen después de tratamiento con ultrasonidos (X % de las partículas son mayores que Y µm)										Distribución del tamaño de perlas mediante análisis de tamizado						
	Valor medio µm	Valor mediano µm	Máximo µm	X = 5%		X = 10%		X = 50%		X = 90%		X = 95%		>300 µm	150-300 µm	75-150 µm	<75 µm
				Y µm	Y µm	Y µm	Y µm	Y µm	Y µm	Y µm	Y µm						
Ultrasil 7005	347,7	338,8	361,8	624,8	551,8	338,8	169,3	81,80					73,5	23,7	2,6	0,1	
6	306,9	300,5	325,0	538,0	476,6	300,5	153,5	66,17					44,7	52,3	2,3	0,6	
7	258,3	259,8	291,9	465,8	402,0	259,8	102,6	31,30					59	40	1	0	
8	249,8	245,4	262,3	462,3	402,9	245,4	77,30	23,56					53,6	44,7	0,8	1	
9	213,6	208,7	235,6	410,6	356,8	208,7	70,80	18,62					50,9	47,2	1,6	0,3	

Tabla 8:

Ejemplo nº	Contenido medio en etanol µmol/g	Índices de Sears	Superficie e BET m ² /g	Microporos, (d<2nm) ml/g	Mesoporos Volumen (d=2-30nm) ml/g	Mesoporos Volumen (d=2-50nm) ml/g	Máximo de poros, mesoporos nm	Macroporos, Volumen (d>30nm) ml/g	Macroporos, Volumen (d>50nm) ml/g	Máximo de poros, Macroporos nm	Contenido en agua en % peso	Contenido en carbono en % peso	Contenido en azufre (media) en % peso
Ultrasil 7005	0	23,9	185 ±3	0,41 ±0,03	0,87 ±0,06	3,26 ±0,2	19 ±4	2,91 ±0,2	2,91 ±0,2	130 ±10	6,7	0,06	0,2
11	476	21,6	138 ±3	0,39 ±0,03	0,86 ±0,06	2,78 ±0,2	20 ±4	2,45 ±0,1	2,45 ±0,1	95 ±10	2,90	2,10	1,9
12	444	20,9	142 ±3	0,37 ±0,03	0,76 ±0,06	2,80 ±0,2	19 ±4	2,46 ±0,1	2,46 ±0,1	100 ±10	2,80	2,20	1,8
13	505	20,3	136 ±3	0,38 ±0,03	0,84 ±0,06	2,86 ±0,2	19 ±4	2,54 ±0,2	2,54 ±0,2	100 ±10	2,81	2,45	1,9
15	486	21,1	138 ±3	0,36 ±0,02	0,76 ±0,06	2,82 ±0,2	18 ±4	2,50 ±0,2	2,50 ±0,2	100 ±10	2,79	2,40	1,9

Tabla 8.1:

Ejemplo nº	Distribución del tamaño de partículas mediante Coulter LS 100 con módulo de microvolumen después de tratamiento con ultrasonidos (X % de las partículas son mayores que Y µm)								Distribución del tamaño de perlas mediante análisis de tamizado					
	Valor medio µm	Valor mediano µm	Máximo µm	X = 5%	X = 10%	X = 50%	X = 90%	X = 95%	>300 µm	150-300 µm	75-150 µm	<75 µm		
													Y µm	Y µm
Ultrasil 7005	347,7	338,8	361,8	624,8	551,8	338,8	169,3	81,80	73,5	23,7	2,6	0,1		
11	284,3	289,1	361,8	518,0	477,9	289,1	83,1	26,2	64,8	34,8	0,4	0		
12	145,5	116,3	153,4	403,5	324,4	116,3	15,96	10,04	55,4	44	0,5	0,2		
13	284,9	287,3	291,9	485,7	434,9	287,3	130,2	54,1	61,6	37,9	0,4	0,1		
15	251,4	240,4	291,9	515,9	444,6	240,4	73,45	20,64	61,4	37,9	0,4	0,1		

Tabla 9:

Ejemplo nº	Contenido medio en etanol	Índices de Sears	Superficie BET	Microporos (d<2nm)	Mesoporos Volumen (d=2-30nm)	Mesoporos Volumen (d=2-50nm)	Máximo de poros, mesoporos	Macroporos, Volumen (d>30nm)	Macroporos, Volumen (d>50nm)	Máximo de poros, Macroporos	Contenido en agua	Contenido en carbono	Contenido en azufre (media)
	µmol/g				m ² /g	m/g							
Ultrasil 7005	0	23,9	185 +/-3	0,02 +/-0,01	0,41 +/-0,03	0,87 +/-0,06	19 ±4	3,26 ±0,2	2,91 ±0,2	130 ±10	6,7	0,06	0,2
16	609	21,6	142 ±3	0,01 +/-0,01	0,33 ±0,02	0,64 ±0,03	22 ±4	3,25 ±0,2	2,80 ±0,2	95 ±10	3,79	2,72	1,9
17	540	21,5	145 ±3	0,01 +/-0,01	0,35 ±0,02	0,70 ±0,06	24 ±4	3,34 ±0,2	2,88 ±0,2	100 ±10	4,15	2,64	1,85
18	444	21,9	150 ±3	0,01 +/-0,01	0,37 ±0,02	0,70 ±0,06	25 ±4	3,49 ±0,2	3,02 ±0,2	140 ±10	5,07	2,17	1,8

Tabla 10:

Ejemplo nº	Contenido medio en etanol µmol/g	Índices de Sears	Superficie BET m ² /g	Microporos, (d<2nm) ml/g	Mesoporos Volumen (d=2-30nm) ml/g	Mesoporos Volumen (d=2-50nm) ml/g	Máximo de poros, mesoporos nm	Macroporos, Volumen (d>30nm) ml/g	Macroporos, Volumen (d>50nm) ml/g	Máximo de poros, Macroporos µm	Contenido en agua en % peso	Contenido en carbono en % peso	Contenido en azufre (media) en % peso
Ultrasil 7005	0	23,9	185 +/-3	0,02 +/-0,01	0,41 +/-0,03	0,87 +/-0,06	19 ±4	3,26 ±0,2	2,91 ±0,2	130 ±10	6,7	0,06	0,2
19	502	21,8	144 +/-3	0,01 +/-0,01	0,35 +/-0,02	0,72 +/-0,06	23 ±4	3,36 +/-0,2	2,90 +/-0,2	100 ±10	4,09	2,45	1,85
20	472	20,6	147 +/-3	0,01 +/-0,01	0,35 +/-0,02	0,69 +/-0,06	25 ±4	3,29 +/-0,2	2,84 +/-0,2	100 ±10	4,28	2,40	1,9
21	499	20,5	148 +/-3	0,01 +/-0,01	0,36 +/-0,02	0,68 +/-0,06	28 ±4	3,28 +/-0,2	2,80 +/-0,2	105 ±10	4,95	2,30	1,9

Tabla 10.1:

Ejemplo nº	Distribución del tamaño de partículas mediante Coulter LS 100 con módulo de microvolumen después de tratamiento con ultrasonidos (X % de las partículas son mayores que Y µm)										Distribución del tamaño de perlas mediante análisis de tamizado						
	Valor medio µm	Valor mediano µm	Máximo µm	X = 5%		X = 10%		X = 50%		X = 90%		X = 95%		>300 µm	150-300 µm	75-150 µm	<75 µm
				Y µm	Y µm	Y µm	Y µm	Y µm	Y µm	Y µm	Y µm						
Ultrasil 7005	347,7	338,8	361,8	624,8	551,8	338,8	169,3	81,8					73,5	23,7	2,6	0,1	
16	29,24	28,53	38,08	55,84	50,53	28,53	9,58	7,07					38,6	55,8	4,2	1,6	
17	32,44	31,80	42,39	62,27	56,09	31,80	10,08	7,39					39	55,1	5	0,9	
18	28,46	27,86	38,08	53,71	48,32	27,86	9,81	7,28					38,2	54,2	4,1	3,5	
19	31,64	31,07	42,39	60,37	54,26	31,07	10,18	7,49					46,7	48,7	3,8	0,8	
20	28,58	28,04	38,08	53,84	48,49	28,04	9,81	7,28					45	50,2	2,8	2	
21	28,49	27,85	38,08	54,01	48,58	27,85	9,73	7,23					40,3	52,9	4,3	2,5	

Tabla 11:

	Número de partículas consideradas	Función estadística	Factor de forma				Factor de forma circular			
			Mínimo	Máximo	Valor medio	Desviación estándar	Mínimo	Máximo	Valor medio	Desviación estándar
Ultrasil 7005	116		0,508	0,996	0,899	0,0974	0,147	0,982	0,653	0,192
Ejemplo nº 2	233		0,625	0,991	0,900	0,0807	0,144	0,985	0,644	0,203
Coupsil 8108 polvo	822		0,302	1,000	0,801	0,1470	0,121	0,999	0,534	0,195

Tabla 12

Clase ID	de	a	Clase ID	de	a
1	0,00	0,05	11	0,50	0,55
2	0,05	0,1	12	0,55	0,6
3	0,10	0,15	13	0,60	0,65
4	0,15	0,2	14	0,65	0,7
5	0,20	0,25	15	0,70	0,75
6	0,25	0,3	16	0,75	0,8
7	0,30	0,35	17	0,80	0,85
8	0,35	0,4	18	0,85	0,9
9	0,40	0,45	19	0,90	0,95
10	0,45	0,5	20	0,95	1

Tabla 13:

Ejemplo nº	Determinación del tamaño de partículas mediante Coulter LS 100 y módulo de polvo seco (X % de las partículas son mayores que Y µm)										Distribución del tamaño de perlas mediante análisis de tamizado						
	Valor medio µm	Valor mediano µm	Máximo µm	X = 5%		X = 10%		X = 50%		X = 90%		X = 95%		>300 µm	>150 µm, <300 µm	>75 µm; <150 µm	<75 µm
				Y µm	Y µm	Y µm	Y µm	Y µm	Y µm	Y µm	Y µm						
Ultrasil 7005	347,2	332,0	325,0	546,9	493,7	332,0	226,1	205,0									
2	330,2	321,0	325,0	528,5	477,5	321,0	207,2	174,2					75,1	20,7	4	0,2	
4	352,7	337,9	325,0	557,8	504,3	337,9	225,5	203,4					71,5	25,4	3	0,2	
5	360,3	346,2	361,8	565,6	512,1	346,2	231,2	207,7					51,3	46,7	1,5	0,5	
11	356,6	341,1	325,0	563,7	509,4	341,1	229,3	207,2					64,8	34,8	0,4	0	
17	302,6	293,7	291,9	504,9	452,3	293,7	180,3	136,6					39	55,1	5	0,9	
20	342,3	333,0	325,0	560,5	506,0	333,0	208,0	172,4					45	52,9	4,3	2,5	
Ejemplo conforme DE10122269.6	25,5	17,7	30,7	74,3	57,2	17,7	2,5	1,7					5,2	8,6	57,3	28,9	
Coupsil 8108 polvo	25,9	18,5	34,2	76,3	60,8	18,5	2,4	1,6					3,9	7,6	52,3	36,2	
Coupsil 8108 granulado	483,9	504,9	853,0	865,7	831,5	504,9	45,8	10,8					89,3	3,2	4,3	3,1	

Las Tablas 6-10 muestran los resultados analíticos.

De las muestras Ultrasil 7005 y del Ejemplo nº 2 (Tabla 11) se toman con un aumento de 20:1 fotografías en formato de 5,65 x 4 mm en el microscopio electrónico de reflexión (Ultrasil 7005: 2 fotografías; muestra nº 2: 4 fotografías) y las imágenes obtenidas se analizan de forma seleccionada estadísticamente con ayuda de los criterios recogidos en la Tabla 12 y estadísticamente con relación con el factor de forma y del factor de forma circular.

De la muestra Coupsil 8108 (polvo) (Tabla 11) se toma a un aumento de 500:1 una fotografía con el formato 178 µm x 126 µm en el microscopio electrónico de reflexión, y la imagen obtenida se analiza de forma selectiva estadísticamente con ayuda de los criterios recogidos en la Tabla 12 y de forma estadística en relación con el factor de forma y el factor de forma circular.

Las clases ID (Tabla 12) seleccionan y definen los criterios discretos para el factor de forma y el factor de forma circular a partir de los análisis estadísticos.

En la Tabla 13 se recogen las distribuciones del tamaño de partículas mediante difracción por láser sin tratamiento con ultrasonidos.

Los ejemplos para el uso de materiales de carga en mezclas de cauchos.

Preparación de mezclas de cauchos

La receta utilizada para las mezclas de cauchos está indicada en la siguiente Tabla 14. En este caso, la unidad phr significa partes en peso, referidas a 100 partes del caucho bruto empleado. El procedimiento general para la preparación de mezclas de cauchos y sus vulcanizados se describe en el siguiente libro: "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, editorial Hanser 1994.

Tabla 14

Sustancia	Receta A Referencia in-situ [phr]	Receta B [phr]	Receta C Referencia in-situ [phr]	Receta D Referencia [phr]
1ª Etapa				
Buna VSL 5025-1	96	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30	30
Ultrasil 7005	80	--	--	--
Ultrasil VN 3 GR	--	--	80	--
Ácido silícico modificado con silano	--	83	--	--
preparado con el pro- cedimiento de la inv.	--	--	--	--
VP Coupsil 8108	--	--	--	83
ZnO	3	3	3	3
Ácido esteárico	2	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5	1,5	1,5
Protector G35P	1	1	1	1
Si 69	6,4	--	6,4	--
2ª Etapa				
Etapa discontinua 1				
3ª Etapa				
Etapa discontinua 2				
Vulkacit D	2	2	2	2
Vulkacit CZ	1,5	1,5	1,5	1,5
Azufre	1,5	1,5	1,5	1,5

En el caso del polímero VSL 5025-1 se trata de un copolímero de SBR polimerizado en solución de Bayer AG con un contenido en estireno de 25% en peso y un contenido en butadieno de 75% en peso. Del butadieno, el 73% está enlazado en 1,2, el 10% en cis 1,4, el 17% en trans 1,4. El copolímero contiene 37,5 phr de aceite y presenta una viscosidad según Mooney (ML 1+4/100°C) de 50 4

En el caso del polímero Buna CB 24 se trata de un cis 1,4-polibutadieno (tipo de Neodym) de Bayer AG con un contenido cis 1,4 de 97%, un contenido trans 1,4 de 2%, un contenido 1,2 de 1% y una viscosidad según Mooney de 44 5.

En calidad de aceite aromático se utiliza Naftolen ZD de Chemetall. En el caso de Vulkanox 4020 se trata de 6PPD de Bayer AG y protector G35P es una cera protectora del ozono de HB-Fuller GmbH. Vulkacit D (DPG) y Vulkacit CZ (CBS) son productos comerciales de Bayer AG.

5 El reactivo de acoplamiento Si 69 es un bis-(trietoxisililpropil)tetrasulfano de Degussa AG. Ultrasil 7005 es un ácido silícico precipitado perlado, ligeramente dispersable de Degussa AG con una superficie según BET de 185 m²/g. Ultrasil VN 3 es asimismo un ácido silícico precipitado de Degussa AG con una superficie según BET de 175 m²/g. VP Coupsil 8108 es un material de carga modificado con silano conocido y se puede adquirir como producto de ensayo de Degussa AG. En este caso se trata del ácido silícico Ultrasil VN 3 que está prevulcanizado con 8 partes en peso de Si 69 por cada 100 partes en peso de Ultrasil VN 3.

10 Las mezclas de caucho se preparan en un mezclador interno de manera correspondiente a la prescripción de mezcla en la Tabla 15.

15 **Tabla 15**

Etapa 1	
Ajustes	
Grupo mezclador	Werner & Pfleiderer Tipo E
Número de revoluciones	70 min ⁻¹
Presión de la matriz	5,5 bar
Volumen vacío	1,58 L
Grado de carga	0,56
Temp. del caudal de paso	70 °C
Proceso de mezclado	
0 a 1 min	Buna VSL 5025-2 + Buna CB 24
1 a 3 min	½ ácido silícico o ácido silícico presilanizado, ZnO, ácido esteárico, Naftolen ZD, eventualmente silano
3 a 4 min	½ ácido silícico, por ejemplo ácido silícico presilanizado, protección frente al envejecimiento
4 min	limpiar
4 a 5 min	mezclar
5 min	limpiar
5 a 6 min	mezclar y extraer
Temperatura de la tanda	140-155°C
Almacenamiento	24 h a la temperatura ambiente

ES 2 378 064 T3

Etapa 2	
Ajustes	
Grupo mezclador	Como en la Etapa 1, a excepción de:
Temp. del caudal de paso	80 °C
Grado de carga	0,53
Proceso de mezcladura	
0 a 2 min	Interrumpir la Etapa 1
2 a 5 min	Mantener la temperatura de la tanda en 155 °C mediante variación del número de revoluciones
5 min	Extraer
Temperatura de la tanda	155°C
Almacenamiento	4 h a la temperatura ambiente

Etapa 3	
Ajustes	
Grupo mezclador	Como en la Etapa 1, a excepción de:
Número de revoluciones	40 min ⁻¹
Grado de carga	0,50
Temp. del caudal de paso	50 °C
Proceso de mezcladura	
0 a 2 min	Etapa 2 discontinua, acelerador, extraer y formar piel en el tren de laminación y mezcla de laboratorio (diámetro 200 mm, longitud 450 mm, temperatura del caudal de paso 50 °C)
2 min	
	Homogeneizar: Cortar 3* izquierda, 3* derecha y 8* con rendija estrecha del rodillo (1 mm) y 3* con rendija ancha del rodillo (3,5 mm) retirar la piel
Temperatura de la tanda	85-95 °C

En la Tabla 16 se recopilan los métodos para el ensayo del caucho vulcanizado

Tabla 16

Ensayo Físico	Norma/Condiciones
ML 1+4, 100 °C, 3ª Etapa	DIN 53523/3, ISO 667
Ensayo en el vulcámetro, 165 °C D _{máx} - D _{min} [dNm] t _{10%} y t _{90%} [min]	DIN 53529/3, ISO 6502
Ensayo de tracción en el anillo, 23 °C Resistencia a la tracción [MPa] Valores de tensión [MPa] Alargamiento a la rotura [%]	DIN 53504, ISO 37
Dureza Shore-A, 23 °C [SH]	DIN 53 505
Propiedades viscosas y elásticas, 0 y 60 °C, 16 Hz, fuerza previa 50 N y fuerza de amplitud 25 N Módulo dinámico E* [MPa] Factor de pérdida tan δ []	DIN 53 513, ISO 2856
Rebote de la bola, 23 °C, 60 °C [%]	ASTM D 5308
Abrasión según DIN, fuerza 10 N [mm ³]	DIN 53 516

Ejemplos de mezcla 1 a 4

- 5 En los Ejemplos de mezcla 1 a 4 se compara la mezcla de referencia mezclada in situ (receta A) con 6,4 phr del reactivo de acoplamiento Si 69 frente a cuatro mezclas (receta B) con los ácidos silícicos modificados con silanos reproducidos en la Tabla 17.

Tabla 17

Ejemplo de mezcla:	-1-	-2-	-3-	-4-
Ejemplo nº conforme a las Tablas 1, 2, 3, 4 y 5:	2	11	17	20

Ejemplos para la producción de materiales de carga se describen en las Tablas 1, 2, 3, 4 y 5. Las recetas (A) y (B) están recogidas en la Tabla 14, y la prescripción de mezcla utilizada se muestra en la Tabla 15.

- 15 Los resultados de los ensayos técnicos de caucho vulcanizado se recopilan en las Tablas 18 a 21

Tabla 18

Ejemplo de mezcla		Referencia in-situ -1-	
		(A)	(B)
Receta			
ML (1+4)	[ME]	72	88
D _{max} -D _{min}	[dNm]	18,1	20,3
t _{10%}	[min]	1,2	0,9
t _{90%}	[min]	23,4	19,0
Dureza Shore-A	[SH]	66	67
Resistencia a la tracción	[MPa]	14,5	12,9
Valor de tensión 100%	[MPa]	2,2	2,4
Valor de tensión 300%	[MPa]	10,2	11,3
RF 300%/100%	[]	4,6	4,7
Alargamiento a la rotura	[%]	380	330
Abrasión según DIN	[mm ³]	78	77
Rebote de la bola, 60 °C	[%]	60	59
E* (0 °C)	[MPa]	24,1	35,1
tan δ (0 °C)	[]	0,459	0,420
E* (60 °C)	[MPa]	8,0	11,0
tan δ (60 °C)	[]	0,146	0,145

20

Tabla 19

Ejemplo de mezcla		<i>Referencia in-situ -2-</i>	
		(A)	(B)
Receta			
ML (1+4)	[ME]	69	85
Dmax-Dmin	[dNm]	17,3	11,0
t10%	[min]	1,5	0,5
t90%	[min]	20,0	23,3
Dureza Shore-A	[SH]	62	64
Resistencia a la tracción	[MPa]	12,8	14,9
Valor de tensión 100%	[MPa]	1,8	2,0
Valor de tensión 300%	[MPa]	8,6	10,0
RF 300%/100%	[]	4,8	5,0
Alargamiento a la rotura	[%]	390	390
Abrasión según DIN	[mm ³]	81	80
Rebote de la bola, 60 °C	[%]	58	59
E* (0 °C)	[MPa]	22,2	30,5
tan δ (0 °C)	[]	0,448	0,445
E* (60 °C)	[MPa]	8,1	9,8
tan δ (60 °C)	[]	0,135	0,136

Tabla 20

5

Ejemplo de mezcla		<i>Referencia in-situ -3-</i>	
		(A)	(B)
Receta			
ML (1+4)	[ME]	76	81
Dmax-Dmin	[dNm]	15,8	16,5
t10%	[min]	1,6	1,2
t90%	[min]	15,2	16,1
Dureza Shore-A	[SH]	63	61
Resistencia a la tracción	[MPa]	12,6	13,4
Valor de tensión 100%	[MPa]	2,3	2,1
Valor de tensión 300%	[MPa]	11,5	10,7
RF 300%/100%	[]	5,0	5,1
Alargamiento a la rotura	[%]	320	350
Abrasión según DIN	[mm ³]	62	74
Rebote de la bola, 60 °C	[%]	63	63
E* (0 °C)	[MPa]	20,9	21,5
tan δ (0 °C)	[]	0,454	0,452
E* (60 °C)	[MPa]	8,3	8,2
tan δ (60 °C)	[]	0,124	0,129

Tabla 21

Ejemplo de mezcla		<i>Referencia in-situ -4-</i>	
Receta		(A)	(B)
ML (1+4)	[ME]	76	83
Dmax-Dmin	[dNm]	15,8	17,6
t10%	[min]	1,6	1,0
t90%	[min]	15,2	15,5
Dureza Shore-A	[SH]	63	62
Resistencia a la tracción	[MPa]	12,6	11,5
Valor de tensión 100%	[MPa]	2,3	2,2
Valor de tensión 300%	[MPa]	11,5	11,3
RF 300%/100%	[]	5,0	5,1
Alargamiento a la rotura	[%]	320	300
Abrasión según DIN	[mm ³]	62	66
Rebote de la bola, 60 °C	[%]	63	62
E* (0 °C)	[MPa]	20,9	26,3
tan δ (0 °C)	[]	0,454	0,460
E* (60 °C)	[MPa]	8,3	9,8
tan δ (60 °C)	[]	0,124	0,129

5 Como se puede observar con ayuda de los datos de las Tablas 18 a 21, las viscosidades ML (1+4) y las características de vulcanización de las mezclas de ejemplos se encuentran en un nivel similar a los de las mezclas de referencia in situ. Los datos de cauchos vulcanizados estáticos y dinámicos son equiparables en el marco de las oscilaciones habituales de ensayos con cauchos vulcanizados. El factor de refuerzo claramente superior para las mezclas de ejemplo en comparación con las mezclas de referencia in situ RF 300%/100% muestra una unión de ácido silícico-silano superior. Todo esto muestra inequívocamente que el uso del ácido silícico conduce a un cuadro de valores de caucho vulcanizado que es equiparable o tendencialmente mejor con el de la referencia in situ. Esto no se puede alcanzar con materiales de carga silanizados que no corresponden al estado conocido de la técnica.

Ejemplo de mezcla: estado conocido de la técnica

15 El ejemplo de mezcla para el estado conocido de la técnica muestra que, con respecto a la mezcla de referencia in situ (receta C), el cuadro de propiedades técnicas de cauchos vulcanizados cae al utilizar el ácido silícico presilanizado usual en el comercio VP Coupsil 8108 (receta D). Las recetas (C) y (D) se basan en las recetas mostradas en la Tabla 14. En un modificación con respecto a la prescripción de mezcla utilizada en las recetas (A) y (B) e indicada en la Tabla 14, en este ejemplo, la segunda etapa de mezcla se combina con un número inicial de revoluciones de 80 min⁻¹ a una temperatura del caudal de paso de 80°C. Sin embargo, esto no representa ninguna desviación agravante. Los resultados están recopilados en la Tabla 22.

Tabla 22

Ejemplo de mezcla		<i>Referencia in-situ -5-</i>	
Receta		(C)	(D)
ML (1+4)	[ME]	60	82
Dmax-Dmin	[dNm]	18,9	22,1
t10%	[min]	1,6	1,1
t90%	[min]	23,2	36,0
Dureza Shore-A	[SH]	62	69
Resistencia a la tracción	[MPa]	13,0	13,0
Valor de tensión 100%	[MPa]	1,9	2,3
Valor de tensión 300%	[MPa]	8,9	9,1
RF 300%/100%	[]	4,7	4,0
Alargamiento a la rotura	[%]	380	380
Abrasión según DIN	[mm ³]	91	88
Rebote de la bola, 60 °C	[%]	32	33
E* (0 °C)	[MPa]	15,4	20,5
tan δ (0 °C)	[]	0,486	0,502
E* (60 °C)	[MPa]	6,5	7,7

tan δ (60 °C)	[]	0,138	0,144
----------------------	-----	-------	-------

Los valores de la Tabla 22 demuestran que con el uso del ácido silícico presilanizado conocido VP Coupsil 8108 no se alcanza el alto nivel de la mezcla de referencia in situ.

- 5 Tanto la mayor viscosidad según Mooney como también la mayor dureza Shore-A muestran una silanación insuficientemente homogénea que conduce a una estructura superior del material de carga de la mezcla (D). Adicionalmente, el factor de refuerzo RF 300%/100% de la mezcla (D) cae claramente con respecto a la referencia (C).
- 10 La ventaja del uso de los ácidos silícicos estriba en que, en contra de la silanización in situ utilizada de manera conocida según el estado conocido de la técnica con silanos líquidos tales como, por ejemplo Si 69, durante el proceso de mezclado no debe llevarse a cabo reacción química alguna en la que se requiera un control del proceso óptimo. Además, en el caso de la silanización in situ conocida se liberan considerables cantidades de alcohol de un modo desventajoso, que se desprenden de la mezcla y, así, conducen a problemas en el aire de escape.
- 15

Los ejemplos de mezcla muestran inequívocamente que con el uso de los ácidos silícicos presilanizados en caucho vulcanizado se alcanza un cuadro de propiedades equiparable o mejor al de la silanización in situ según el estado conocido de la técnica sin determinar los inconvenientes arriba mencionados tal como se manifiestan en la silanización in situ conocida. En contraposición a ello, con el uso de ácidos silícicos presilanizados usuales en el comercio, tales como, por ejemplo, VP Coupsil 8108, se evita ciertamente el problema mencionado del desprendimiento de etanol durante la mezclado pero no se alcanza el elevado nivel técnico de caucho vulcanizado de la referencia in situ.

20

25

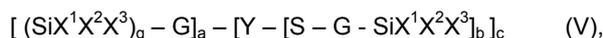


en la que

X^1 , X^2 y X^3 , en cada caso independientemente uno de otro, tienen el mismo significado que en la fórmula (I) y Alk es un alquilo (C_1 - C_{24}) de cadena lineal, ramificado o cíclico, alcoxi (C_1 - C_{24}), halógeno, hidroxilo, nitrilo, tiol, haloalquilo (C_1 - C_4), $-NO_2$, tiolalquilo (C_1 - C_8), $-NH_2$, $-NHR^1$, $-NR^1R^2$, alqueno, alil-, vinil-, aril- o un sustituyente aralquilo (C_7 - C_{16}).

6.- Procedimiento para la producción de carga oxidada o silicática modificada con silano según la reivindicación 5, caracterizado porque como silano de la fórmula (III) se utiliza $(MeO)_3Si-(CH_2)_3-H$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-H$, $(MeO)_3Si-C(CH_3)_3$, $(EtO)_3Si-C(CH_3)_3$, $(MeO)_3Si-(CH_2)_8-H$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_8-H$, $(MeO)_3Si-(CH_2)_{16}-H$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_{16}-H$, $Me_3Si-OMe$, $Me_3Si-OEt$, Me_3Si-Cl , Et_3Si-Cl , $(MeO)_3Si-CH=CH_2$, $(EtO)_3Si-CH=CH_2$, $(Me_3Si)_2N-C(O)-H$, $(Me_3Si)_2N-H$ o mezclas de los silanos.

7.- Procedimiento para la producción de carga oxidada o silicática modificada con silano según la reivindicación 1, caracterizado porque como silano se utiliza un compuesto orgánico de silicio o una mezcla de compuestos orgánicos de silicio de las fórmulas generales (IV) o (V)



en la que Y representa una especie polivalente $(Q)_zD(=E)$, siendo válido lo siguiente:

p es 0 a 5, r es 1 a 3, z es 0 a 2, q es 0 a 6, a es 0 a 7, b es 1 a 3, j es 0 a 1, pero también, cuando $p = 1$, puede ser también a menudo 0, c es 1 a 6, t es 0 a 5, s es 1 a 3, k es 1 a 2, bajo la premisa de que

(1) en el caso de que (D) sea un carbono, azufre o sulfonilo, se cumple que $a + b = 2$ y $k = 1$,

(2) en el caso de que (D) sea un átomo de fósforo, se cumple que $a + b = 3$, siempre que $c \geq 1$ y $b = 1$, en donde $a = c + 1$,

(3) en el caso de que (D) sea un átomo de fósforo, se cumple que $k = 2$,

Y representa una especie polivalente $(Q)_zD(=E)$,

en cada uno de estos grupos, el átomo (D) está unido doblemente con el heteroátomo (E), el cual, de nuevo, está unido con el átomo de azufre (S) el cual está enlazado con el átomo de silicio (Si) por medio de un grupo (G),

R^1 , independientemente uno de otro, significa H,

una cadena alquilo lineal, cíclica o ramificada,

eventualmente, cadenas alquilo que contienen porciones insaturadas tales como dobles enlaces (alquenos), triples enlaces (alquinos) o también componentes alquilaromáticos (aralquilo) o compuestos aromáticos y que presentan los mismos significados que en la fórmula (II),

G, independientemente de los restantes sustituyentes, significa hidrógeno, una cadena alquilo lineal, cíclica o ramificada, con (C_1 - C_{18}), eventualmente las cadenas alquilo pueden contener una porción insaturada,

cuando $p = 0$ en la fórmula, G es preferiblemente hidrógeno (H),

G no corresponde a la estructura de un fragmento α , β -insaturado, que está unido con el fragmento Y de modo que resulta un fragmento tiocarbonilo α , β -insaturado,

X^1 , X^2 y X^3 , en cada caso independientemente uno de otro, poseen el significado como en la fórmula (I).

8.- Procedimiento para la producción de carga oxidada o silicática modificada con silano según la reivindicación 1, caracterizado porque como silano se utiliza un compuesto orgánico de silicio o una mezcla de compuestos orgánicos de silicio de la fórmula general (VI)



en donde X^1 , X^2 , X^3 y A, en cada caso independientemente uno de otro, tienen el significado conforme a la fórmula (I), y Sub es $-NH_2$, $-SH$, $-NH(A-SiX^1X^2X^3)$, $-N(A-SiX^1X^2X^3)_2$, $O-C(O)-CMe=CH_2$ o $-SCN$.

9.- Procedimiento para la producción de carga oxidada o silicática modificada con silano según la reivindicación 8,

caracterizado porque como silano de la fórmula (VI) se utiliza $[(MeO)_3Si-(CH_2)_3-]_2NH$, $[(EtO)_3Si-(CH_2)_3-]_2NH$,

$[(C_3H_7O)_3Si-(CH_2)_3-]_2NH$, $(MeO)_3Si-(CH_2)_3-NH_2$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-NH_2$, $(C_3H_7O)_3Si-(CH_2)_3-NH_2$,

$(MeO)_3Si-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH_2$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH_2$, $(C_3H_7O)_3Si-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH_2$,

$(MeO)_3Si-(CH_2)_3-SH$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-SH$, $(C_3H_7O)_3Si-(CH_2)_3-SH$, $(MeO)_3Si-(CH_2)_3-O-C(O)-CMe=CH_2$, $(EtO)_3Si-$

$(CH_2)_3-O-C(O)-CMe=CH_2$, $(C_3H_7O)_3Si-(CH_2)_3-O-C(O)-CMe=CH_2$, SCN , $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-SCN$,

$(C_3H_7O)_3Si-(CH_2)_3-SCN$, $[(C_yH_{2y+1}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]-NH_2$, $[(C_yH_{2y+1}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]-NH_2$, $[(C_yH_{2y+1}O)$

$(\text{EtO})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$, $[(\text{C}_y\text{H}_{2y+1}\text{O})_2(\text{EtO})\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-SH}]$, $[(\text{C}_y\text{H}_{2y+1}\text{O})(\text{EtO})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-O-C(O)-CMe=CH}_2]$, $[(\text{C}_y\text{H}_{2y+1}\text{O})_2(\text{EtO})\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-O-C(O)-CMe=CH}_2]$, con $y = 10\text{-}24$, o mezclas de los silanos mencionados.

- 5 10.- Procedimiento para la producción de carga oxidica o silicática modificada con silano según la reivindicación 1, caracterizado porque como silano se utilizan mezclas de los silanos de las fórmulas I-VI.
- 10 11.- Procedimiento para la producción de carga oxidica o silicática modificada con silano según la reivindicación 1, caracterizado porque como silano se utilizan silanos oligómeros o co-oligómeros de las fórmulas I-VI o sus mezclas o mezclas de silanos de las fórmulas I-VI y sus oligómeros o co-oligómeros.
- 15 12.- Procedimiento para la producción de carga oxidica o silicática modificada con silano según la reivindicación 1, caracterizado porque como carga oxidica o silicática microperlada o microgranulada se utiliza una carga natural y/o sintética.
- 20 13.- Procedimiento para la producción de carga oxidica o silicática modificada con silano según la reivindicación 1, caracterizado porque como carga oxidica o silicática microperlada o microgranulada se utiliza caolín microperlado o microgranulado, kieselgur, mica, tierra de diatomeas, arcilla, talco, wollastonita, silicatos, entre otros en forma de esferas de vidrio, esquirlas de vidrio molidas (harina de vidrio), fibras de vidrio o tejidos de vidrio, zeolitas, óxido de aluminio, hidróxido o trihidrato de aluminio, silicatos de aluminio, silicatos, ácidos silícicos precipitados con superficie según BET (medidas con nitrógeno gaseoso) de 1 a 1000 m²/g, óxido de zinc, óxido de boro, óxido de magnesio u óxidos de metales de transición en general.
- 25 14.- Procedimiento para la producción de carga oxidica o silicática modificada con silano según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar 10-250 partes en peso de carga oxidica o silicática, microperlada o microgranulada con 0,1-50 partes en peso de silano.
- 30 15.- Procedimiento para la producción de carga oxidica o silicática modificada con silano según la reivindicación 1, caracterizado porque como gas comprimido se utiliza dióxido de carbono, helio, nitrógeno, monóxido de dinitrógeno, hexafluoruro de azufre, alcanos gaseosos con 1 a 5 átomos de C, alquenos gaseosos con 2 a 4 átomos de C, alquinos gaseosos, dienos gaseosos, hidrocarburos fluorados gaseosos, hidrocarburos fluorados y/o clorofluorados, sustancias sustitutivas o amoníaco, así como mezclas de estas sustancias.
- 35 16.- Procedimiento para la producción de carga oxidica o silicática modificada con silano según la reivindicación 1, caracterizado porque los silanos utilizados están no disueltos, parcialmente o totalmente disueltos en el gas comprimido.
- 40 17.- Procedimiento para la producción de carga oxidica o silicática modificada con silano según la reivindicación 1, caracterizado porque la presión oscila entre 1 y 500 bar.
- 45 18.- Procedimiento para la producción de carga oxidica o silicática modificada con silano según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción tiene lugar a una temperatura entre 0 y 300°C.
- 50 19.- Procedimiento para la producción de carga oxidica o silicática modificada con silano según la reivindicación 1, caracterizado porque la presión durante la reacción se mantiene constante en niveles de presión diferentes durante espacios de tiempo de 5 - 720 min y el material de carga se sumerge durante este tiempo en el gas comprimido, es recorrido por éste o es agitado en éste.
- 55 20.- Procedimiento para la producción de carga oxidica o silicática modificada con silano según la reivindicación 1, caracterizado porque la carga oxidica o silicática, microperlada o microgranulada y el silano se mezclan primero a fondo o bien se ponen en contacto y luego se mezclan o bien se ponen en contacto con el gas presente en estado comprimido.
- 60 21.- Procedimiento para la producción de carga oxidica o silicática modificada con silano según la reivindicación 1, caracterizado porque la carga oxidica o silicática, microperlada o microgranulada se mezcla a fondo o bien se pone en contacto primero con el gas presente en estado comprimido y luego se mezcla o bien pone en contacto con el silano.
- 60 22.- Procedimiento para la producción de carga oxidica o silicática modificada con silano según la reivindicación 1, caracterizado porque el silano se mezcla primero a fondo o bien se pone en contacto con el gas presente en estado comprimido y luego se mezcla o bien se pone en contacto con la correspondiente carga oxidica o silicática, microperlada o microgranulada.

- 23.- Procedimiento para la producción de carga oxídica o silicática modificada con silano según la reivindicación 1, caracterizado porque a la carga oxídica o silicática, microperlada o microgranulada y/o al silano se le agrega aditivos adicionales antes de la reacción en el gas o mezcla de gases comprimidos.
- 5 24.- Procedimiento para la producción de carga oxídica o silicática modificada con silano según la reivindicación 1, caracterizado porque la carga oxídica o silicática modificada con silano se pone en contacto con aditivos adicionales durante la reacción en el gas comprimido.
- 10 25.- Procedimiento para la producción de carga oxídica o silicática modificada con silano según la reivindicación 1, caracterizado porque durante la reacción de la carga oxídica o silicática, microperlada o microgranulada en el gas comprimido se incorporan adicionalmente aditivos en la corriente aportada o evacuada de gas comprimido que atraviesa la carga oxídica o silicática modificada con silano.
- 15 26.- Procedimiento para la producción de carga oxídica o silicática modificada con silano según una de las reivindicaciones 23-25, caracterizado porque como aditivos se utilizan amoníaco, dióxido de azufre, agua, alcoholes de cadena corta o de cadena larga, poliéteres de cadena corta o cadena larga o bien aminas de cadena corta o de cadena larga, formadores de emulsión o también aceites de silicona de cadena corta o cadena larga.