

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 323**

51 Int. Cl.:
C01B 33/193 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C09C 1/30 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
B60C 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03784080 .8**
96 Fecha de presentación: **25.07.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1525159**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.04.2005**

54 Título: **Ácido silícico de precipitación con una alta superficie específica**

30 Prioridad:
03.08.2002 DE 10235559
04.07.2003 DE 10330118

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.05.2012

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

72 Inventor/es:
UURLANDT, Stefan;
WEHMEIER, André;
LUGINSLAND, Detlef y
STENZEL, Oleg

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 380 323 T3

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

DESCRIPCIÓN

Ácido silícico de precipitación con una alta superficie específica.

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

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

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

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

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

25 El documento EP 0983966 divulga unos ácidos silícicos de precipitación con un contenido de Al₂O₃ de 0,2 a 5,0 % en peso, un coeficiente de WK menor que 3,4 y un número de Sears de 5 – 25 ml. Todos los ácidos silícicos de precipitación de los Ejemplos tienen un número de Sears situado manifiestamente por debajo de 25 ml.

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

	Requisito para cubiertas de PKW (valores indicativos)	Requisito para cubiertas de LKW (valores indicativos)
Componente principal de la superficie de rodadura	Mezclas de E- y L-SBR con BR	Un NR, parcialmente como mezcla con un BR
Posibilidad de recauchutado	no es importante	por lo menos 3 veces
Rendimiento de rodadura	40.000 km en Europa 64.000 km en los EE.UU.	3 x 200.000 km
Velocidad máxima	160 – 240 km/h y más alta	100 km/h (como máximo 140 km/h)
Presión de llenado	2,2 bares	8,5 bares
Capacidad de soporte por eje	1.000 kg	6.300 kg (equipamiento simple con cubiertas)
Uso fuera de carretera (off-road)	pequeño	alto
Acumulación de calor (Heat Build Up)	pequeña	muy importante
Resistencia a la rodadura	muy importante	Importante
Resistencia a la tracción	pequeña	Importante

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

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

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

25 Se ha mostrado que los ácidos silícicos empleados para cubiertas de PKW son inapropiados para la utilización en cubiertas de LKW, cubiertas de motocicletas y cubiertas para altas velocidades para PKW a causa del diferente perfil de requisitos. Una misión del presente invento fue, por lo tanto, poner a disposición unos ácidos silícicos de precipitación con un perfil de propiedades que esté adaptado especialmente a estos vehículos automóviles. Es conocido para un experto en la especialidad que, en el caso de la utilización de negros de carbono activos como material de carga para cubiertas, con una elevación de la superficie específica se consigue una mejoría del refuerzo y por consiguiente de la resistencia a la abrasión de la cubierta. La utilización de negros de carbono con altas superficies específicas (superficie según CTAB > 130 m²/g) está limitada sin embargo, a causa de la acumulación de calor fuertemente creciente, (comportamiento de histéresis, descrito y medible de acuerdo con la norma DIN 53535, o respectivamente según las referencias mencionadas en esta norma DIN) en mezclas rellenas con materiales de carga de esta manera.
30

35 Se encontró por fin que un ácido silícico de precipitación, que tiene una alta superficie según CTAB, es apropiado especialmente bien como un material de carga en mezclas de elastómeros para equipamientos con cubiertas de vehículos automóviles útiles, para cubiertas de motocicletas y para cubiertas de PKW para altas velocidades.

Son objeto del presente invento, por lo tanto, unos ácidos silícicos de precipitación con una superficie según BET de 200 – 300 m²/g, una superficie según CTAB de ≥ 170 m²/g, un índice de DBP de 200 – 300 g/(100 g) y un número de Sears V₂ de 23 – 35 ml/(5 g).

40 A causa de la histéresis manifiestamente disminuida en el caso de la utilización de un ácido silícico conforme al invento como material de carga, se pueden realizar por consiguiente también unas superficies específicas, que en el

caso de un negro de carbono están prohibidas a causa de la más alta histéresis, y de esta manera conducen a una mejoría de la resistencia a la abrasión.

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

- 5 Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento pueden tener, en cada caso independientemente, unas propiedades situadas dentro de los siguientes intervalos preferentes:
- | | |
|--------------------------------|--|
| Absorción de DBP | 230 – 300 g/(100 g), en particular 230 – 280 g/(100 g) |
| Coefficiente de WK | ≤ 3,4, de manera preferida ≤ 3,0, en particular ≤ 2,5 |
| Número de Sears V ₂ | 26 – 35 ml/(5 g) |

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

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

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

- | | | |
|----|-----------------------------------|---|
| | una superficie según BET | 200 – 300 m ² /g |
| | una superficie según CTAB | ≥ 170 m ² /g |
| | un índice de DBP | 200 – 300 g/(100 g) |
| | un número de Sears V ₂ | 23 – 35 ml/(5 g) |
| | realizándose que | |
| 20 | a) | se dispone previamente una solución acuosa de un silicato de metal alcalino o alcalino-térreo y/o de una base orgánica y/o inorgánica con un pH ≥ 9, |
| | b) | en esta carga previa se introducen dosificadamente mediando agitación a 55 – 95 °C durante 10 – 120, de manera preferida durante 10 – 60 minutos, al mismo tiempo un vidrio soluble y un agente de acidificación, |
| | e) | con ácido sulfúrico se acidifica a un valor del pH de aproximadamente 3,5 y |
| 25 | f) | se filtra y se seca. |

El ácido silícico de precipitación preparado conforme al invento puede tener unas propiedades comprendidas en los mencionados intervalos preferentes:

30 La carga previa puede ser de aproximadamente un 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 ò 90 % del volumen final del precipitado. Los compuestos de carácter básico añadidos se escogen en particular entre el conjunto de los hidróxidos de metales alcalinos, los hidróxidos de metales alcalino-térreos, los carbonatos de metales alcalinos, los hidrógeno-carbonatos de metales alcalinos y los silicatos de metales alcalinos. De manera preferida se utilizan un vidrio soluble o una solución de hidróxido de sodio (= lejía de sosa). El valor del pH de la carga previa está situado en ≥ 9, de manera preferida entre 9,0 y 12, de manera especial entre 9 y 10,5. Es posible emplear una carga previa con nada o solamente poca cantidad de un electrólito (sal) y añadir los electrólitos de una manera continua o discontinua (de manera preferida al comienzo de la precipitación).

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

- | | | |
|----|----|---|
| 40 | c) | de detener la adición dosificada durante 30 – 90 minutos mediando mantenimiento de la temperatura y |
| | d) | al mismo tiempo añadir dosificadamente un vidrio soluble y un ácido sulfúrico, preferiblemente un ácido sulfúrico, a la misma temperatura mediando agitación durante 20 – 120, de manera preferida durante 20 – 80 minutos. |

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

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

Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , H^+ , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HSO_4^- , PO_3^{3-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- , TiO_3^{2-} , ZrO_3^{2-} , ZrO_4^{4-} , AlO_2^- , $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$, BO_4^{3-} .

5 Como sales orgánicas son apropiadas las sales de los ácidos fórmico, acético y propiónico. Como un catión se han de mencionar los citados iones de metales alcalinos o alcalino-térreos. La concentración de estas sales en la carga previa puede ser de 0,01 a 5 mol/l. De manera preferida se utiliza Na_2SO_4 como sal inorgánica. Es posible aportar el agente de acidificación en las etapas b) y d) de un modo igual o diferente, es decir con las mismas o diferentes concentraciones y/o velocidades de afluencia.

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

15 En una forma especial de realización, en las etapas b) y d), los componentes, el agente de acidificación y el vidrio soluble se aportan de tal manera que las velocidades de afluencia en la etapa d) sean de un 125 – 140 % de las velocidades de afluencia en la etapa b), siendo empleados los componentes en ambas etapas en cada caso en una concentración equimolar. De manera preferida los componentes se añaden con la misma concentración y con la misma velocidad de afluencia.

Junto con un vidrio soluble (una solución de silicato de sodio) se pueden utilizar también otros silicatos tales como el silicato de potasio o de calcio. Como agentes de acidificación se pueden emplear, junto al ácido sulfúrico, también otros agentes de acidificación tales como HCl , HNO_3 , H_3PO_4 o CO_2 .

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

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

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

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

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

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

55 Un objeto adicional del invento son mezclas de elastómeros, mezclas de cauchos vulcanizables y/u otros materiales vulcanizados, que contienen el ácido silícico conforme al invento, tales como por ejemplo cuerpos moldeados tales

como cubiertas de neumáticos, superficies de rodadura de cubiertas, envolturas de cables, mangueras, correas de propulsión, cintas transportadoras, revestimientos de cilindros, cubiertas o llantas, suelas de zapatos, anillos de estanqueidad y elementos de amortiguación.

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

10 Por una utilización en el sector de la impresión sin impacto, p.ej. según el procedimiento por chorros de tinta (inkjet) ha de entenderse la utilización de los ácidos silícicos conformes al invento

- en tintas de impresión para el espesamiento o para la evitación de salpicaduras y transferencias de tinta entre pliegos superpuestos

15 - en un papel como un material de carga y relleno, en un pigmento de estucado, en un papel de calco heliográfico, en un papel térmico, en el caso de la termosublimación con el fin de impedir el calco o traspaso de tintas de impresión, para el mejoramiento de la estabilidad del fondo de una imagen y el contraste, con el fin de mejorar la nitidez de los puntos y el brillo de los colores.

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

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

25 $[\text{SiR}^1_n(\text{RO})_r(\text{Alk})_m(\text{Ar})_p]_q[\text{B}]$ (I),
 $\text{SiR}^1_n(\text{RO})_{3-n}(\text{Alquilo})$ (II),

o
 $\text{SiR}^1_n(\text{RO})_{3-n}(\text{Alqueno})$ (III),

30 en las cuales significan

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

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

n: 0, 1 ó 2,

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

m: 0 ó 1,

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

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

q: 1 ó 2,

w: un número de 2 a 8,

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

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

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

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

grupo amino, poliéteres tales como óxido de etileno y/u óxido de propileno y grupos de halogenuro tales como el de fluoruro. R^2 puede contener también grupos tales como grupos alcoxi, alqueniilo, alquinilo y arilo, y grupos con un contenido de azufre. En el caso de X puede tratarse de grupos reactivos tales como grupos de silanol, amino, tiol, halogenuro, alcoxi, alqueniilo e hidruro.

- 5 De manera preferida se utilizan polisiloxanos lineales con la composición $SiR^2_nX_m[SiR^2_xX_yO]_zSiR^2_oX_p$ (con $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 3$; $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 3$; $1 \leq z \leq 10.000$, con $n + m = 3$; $x + y = 2$; $o + p = 3$), en los cuales R^2 es representado de manera preferida por metilo.

- 10 De manera especialmente preferida se utilizan polisiloxanos de la composición $SiR^2_nX_m[SiR^2_xX_yO]_zSiR^2_oX_p$ (con $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 1$; $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 1$; $1 \leq z \leq 1.000$, con $n + m = 3$, $x + y = 2$, $o + p = 3$) en los cuales R^2 es representado de manera preferida por metilo.

- 15 La modificación de los ácidos silícicos de precipitación, opcionalmente granulados, sin granular, molidos y/o sin moler, con uno o varios de los mencionados organosilanos puede efectuarse en mezclas de 0,5 a 50 partes, referidas a 100 partes del ácido silícico de precipitación, en particular de 1 a 15 partes, referidas a 100 partes del ácido silícico de precipitación, teniendo lugar la reacción entre el ácido silícico de precipitación y el organosilano durante la preparación de la mezcla (in situ) o fuera de ella, mediante aplicación por atomización y subsiguiente atemperamiento de la mezcla, por mezcladura del organosilano y de la suspensión de ácido silícico con una desecación y un atemperamiento subsiguientes (por ejemplo, de acuerdo con los documentos de solicitudes de patentes alemanas DE 3437473 y DE 19609619) o de acuerdo con el procedimiento que se describe en el documento DE 19609619 o en el de patente alemana DE-PS 4004781.

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

Ejemplos de estos compuestos orgánicos de silicio son:

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

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

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

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

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

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

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

- fibras de vidrio y productos de fibras de vidrio (esterillas, cordones) o microesferas de vidrio,
- almidones y tipos de almidones modificados,
- materiales de carga naturales, tales como por ejemplo arcillas y greda de sílice.

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

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

15 Junto a los ácidos silícicos conformes al invento, los organosilanos y otros materiales de carga, los elastómeros constituyen otro componente importante adicional de la mezcla de caucho. Habrían de mencionarse en este contexto unos elastómeros, naturales o sintéticos, extendidos o no en aceite, como un polímero individual o como una mezcla preparada (en inglés blend) con otros cauchos, tales como por ejemplo cauchos naturales, un polibutadieno (BR), un poliisopreno (IR), copolímeros de estireno y butadieno con unos contenidos de estireno de 1 a 60, de manera preferida de 2 a 50 % en peso (SBR), en particular preparados mediante el procedimiento de polimerización en solución, cauchos butílicos, copolímeros de isobutileno e isopreno (IIR), copolímeros de butadieno y acrilonitrilo con unos contenidos de acrilonitrilo de 5 a 60, de manera preferida de 10 a 50 % en peso (NBR), un caucho NBR parcialmente hidrogenado o totalmente hidrogenado (HNBR), copolímeros de etileno, propileno y un dieno (EPDM), así como mezclas de estos cauchos.

20 Además, para mezclas de cauchos con los mencionados cauchos entran en cuestión los siguientes cauchos adicionales: cauchos carboxílicos, cauchos epoxídicos, trans-polipentenámeros, cauchos butílicos halogenados, cauchos a base de 2-cloro-butadieno, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, copolímeros de etileno y propileno, eventualmente también derivados químicos del caucho natural así como cauchos naturales modificados.

25 Unos preferidos cauchos sintéticos se describen, por ejemplo, en la obra de W. Hofmann, "Kautschuktechnologie", (tecnología de los cauchos), editorial Genter, Stuttgart 1980.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

55

Determinación de la humedad de ácidos silícicos

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

Realización

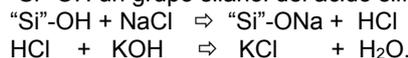
En un vaso para pesaje seco con una tapa esmerilada (diámetro 8 cm, altura 3 cm) se pesan e introducen, con una precisión de 0,1 mg, 10 g del ácido silícico pulverulento, esférico o granular (pesaje de entrada E). La muestra, estando abierta la tapa, se seca durante 2 h a 105 ± 2 °C en un armario de desecación. A continuación, se cierra el vaso de pesaje y se enfría en un armario de desecación con gel de sílice como agente de desecación a la temperatura ambiente. El pesaje de salida A se determina gravimétricamente.

Se determina la humedad en % según $((E \text{ en g} - A \text{ en g}) * 100 \%) / (E \text{ en g})$.

Determinación del número de Sears modificado de ácidos silícicos

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

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

**Realización**

10,00 g de un ácido silícico pulverulento, esférico o granular con 5 ± 1 % de humedad se desmenuzan durante 60 segundos con un molino universal IKA M 20 (550 W; 20.000 rpm = revoluciones por minuto). Eventualmente, el contenido de humedad de la sustancia de partida se debe de ajustar mediante una desecación a 105 °C en un armario de desecación o por un humedecimiento uniforme, y el desmenuzamiento se debe de repetir. 2,50 g del ácido silícico tratado de esta manera se pesan e introducen a la temperatura ambiente en un recipiente para valoración con una capacidad de 250 ml, y se reúnen con 60,0 ml de metanol p. A. (= analíticamente puro). Después de una mojadura total de la muestra se añaden 40,0 ml de agua desionizada y se dispersan mediante un agitador Ultra Turrax T 25 (con un árbol de agitación KV-18G, diámetro 18 mm) durante 30 segundos con un número de revoluciones de 18.000 rpm. Con 100 ml de agua desionizada se enjuagan las partículas de muestra en la suspensión, que están adheridas al borde del recipiente y al agitador, y se atemperan a 25 °C en un baño de agua regulado termostáticamente.

El aparato medidor del pH (de la entidad Knick, tipo: 766 pH-Meter Calimatic con un sensor de la temperatura) y el electrodo de pH (cadena de medición de una sola varilla de la entidad Schott, tipo N7680) se calibran a la temperatura ambiente mediante utilización de soluciones tamponadoras (de pH 7,00 y 9,00). Con el aparato medidor del pH se mide primeramente el valor de partida del pH de la suspensión a 25 °C y después de esto, según sea el resultado, con una solución de hidróxido de potasio (0,1 mol/l) o respectivamente con una solución de ácido clorhídrico (0,1 mol/l), el valor del pH se ajusta a 6,00. El consumo de la solución de KOH o respectivamente de HCl en ml hasta llegar a un pH de 6,00 corresponde a V_1' .

Después de esto se añaden dosificadamente 20,0 ml de una solución de cloruro de sodio (250,00 g de NaCl p. A. completados hasta 1 l con agua desionizada). Con 0,1 mol/l de KOH se prosigue luego la valoración hasta llegar al valor del pH de 9,00. El consumo de la solución de KOH en ml hasta llegar a un pH de 9,00 corresponde a V_2' .

A continuación, los volúmenes V_1' y respectivamente V_2' se normalizan primeramente para el pesaje de entrada teórico de 1 g y se amplían con 5, a partir de lo cual se establecen V_1 y el número de Sears V_2 en las unidades ml/(5 g).

Determinación de la superficie según BET

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

Determinación de la superficie según CTAB

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

**Aparatos:**

El Titroprozessor METTLER Toledo tipo DL 55 y el Titroprozessor METTLER Toledo tipo DL 70, equipados en cada caso con: un electrodo de pH, producto fabricado por Mettler, tipo DG 111, y un fototrodo, producto fabricado por Mettler, tipo DP 550

Un vaso para valoración, con una capacidad de 100 ml, a base de un polipropileno
 Un recipiente de vidrio para valoración, con una capacidad de 150 ml, provisto de una tapa
 Un aparato de filtración a presión, con una capacidad de cabida de 100 ml
 Un filtro de membrana a base de nitrato de celulosa, tamaño de poros 0,1 µm, diámetro Ø 47 mm, p.ej. de Whatman (nº de encargo 7181-004)

Reactivos

Las soluciones de CTAB (0,015 mol/l en agua desionizada) y de NDSS (0,00423 mol/l en agua desionizada) se adquieren en estado presto para el uso (de la entidad Kraft, Duisburgo: nº de encargo 6056.4700 de solución CTAB 0,015 mol/l; nº de encargo 6057.4700 solución de NDSS 0,00423 mol/l), conservado a 25 °C y consumido en el transcurso de un mes.

Realización**Valoración a ciegas**

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

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

Adsorción

10,0 g del ácido silícico pulverulento, esférico o granulado con un contenido de humedad de 5 ± 2 % (eventualmente la humedad se ajusta por desecación a 105 °C en un armario de desecación o por humedecimiento uniforme) se desmenuzan durante 30 segundos con un molino (de la entidad Krups, modelo KM 75, nº de artículo 2030-70). Exactamente 500,0 mg de la muestra desmenuzada se transfieren a un recipiente de valoración con una capacidad de 150 ml, provisto de una varilla de agitación magnética, y se añaden dosificadamente con exactitud 100,0 ml de una solución de CTAB. El recipiente de valoración se cierra con una tapa y se agita durante 15 minutos con un agitador magnético. Los ácidos silícicos hidrófobos se agitan con un agitador Ultra Turrax T 25 (con un árbol de agitación KV-18G, diámetro 18 mm) a 18.000 rpm como máximo durante 1 min hasta la mojadura total. El recipiente de valoración se atornilla al Titroprozessor DL 70 y el valor del pH de la suspensión se ajusta con KOH (0,1 mol/l) a un valor de $9 \pm 0,05$. Se efectúa un tratamiento con ultrasonidos durante 4 minutos de la suspensión en el recipiente para valoración dentro de un baño de ultrasonidos (de la entidad Bandelin, Sonorex RK 106 S, 35 kHz) a 25 °C. A continuación se efectúa una inmediata filtración a presión a través de un filtro de membrana con una presión de nitrógeno de 1,2 bar. La fracción previa de 5 ml se desecha.

Valoración

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

Cálculo

Con ayuda de los valores medidos de
 V_I = consumo de la solución de NDSS en ml al efectuar la valoración de la muestra a ciegas
 V_{II} = consumo de la solución de NDSS en ml al utilizarse el material filtrado
 resulta:
 V_I/V_{II} = cantidad de material de CTAB de la muestra a ciegas / cantidad de material de CTAB todavía presente en la muestra del material filtrado.
 A partir de esto se deduce para la cantidad adsorbida de material N de CTAB en g:
 $N = ((V_I - V_{II}) * 5,5 \text{ g} * 5 \text{ ml}) / (V_I * 1.000 \text{ ml})$.
 Puesto que de 100 ml del material filtrado se valoraron solamente 5 ml, se emplearon 0,5 g de un ácido silícico con una humedad definida, y la ocupación de espacio de 1 g de CTAB es de $578435 * 10^{-3} \text{ m}^2$, se deducen a partir de ello:
 La superficie según CTAB (no corregida por el agua) en $\text{m}^2/\text{g} = (N * 20 * 578,435 \text{ m}^2/\text{g}) / (0,5 \text{ g})$ y
 la superficie según CTAB (no corregida por el agua) en $\text{m}^2/\text{g} = ((V_I - V_{II}) * 636,2785 \text{ m}^2/\text{g}) / V_I$.
 La superficie según CTAB es referida al ácido silícico anhidro, por lo cual se lleva a cabo la siguiente corrección.
 Superficie según CTAB en $\text{m}^2/\text{g} = (\text{superficie según CTAB (no corregida por el agua) en } \text{m}^2/\text{g} * 100 \%) / (100 \% - \text{humedad en } \%)$

Determinación de la absorción de DBP

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

Realización

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

Valoración

La absorción de DBP se indica en g/(100 g) y se calcula con ayuda de la siguiente fórmula a partir del consumo medido de DBP. La densidad del DBP es a 20 °C de modo típico de 1,047 g/ml.
 Absorción de DBP en g/(100 g) = ((consumo de DBP en ml) * (densidad del DBP en g/ml) * 100)/(12,5 g)
 La absorción de DBP es definida para el ácido silícico anhidro secado. En el caso de la utilización de ácidos silícicos de precipitación húmedos, el valor ha de ser corregido mediante la siguiente Tabla de correcciones. El valor corregido correspondiente al contenido de agua, es sumado con el valor de DBP determinado experimentalmente; p.ej. un contenido de agua de 5,8 % significaría una adición de 33 g/(100 g) para la absorción de DBP.

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

% de agua	% de agua				
	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22

3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

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

5 Preparación previa de las muestras

Si en el caso del ácido silícico que se ha de medir se trata de unos granulados, entonces se añaden 5 g del ácido silícico granular a un vaso de precipitados y los trozos de granulados de grano grueso se desmenuzan con una mano de almirez pero no se trituran con un mortero. 1,00 g del ácido silícico desmenuzado, pulverulento o esférico con un contenido de humedad de 5 ± 1 % (eventualmente el contenido de humedad se ajusta por desecación a 105 °C en el armario de desecación o por humedecimiento uniforme), cuya preparación había ocurrido como máximo hace 10 días, se pesa e introduce en un vaso de centrifuga que tiene una capacidad de 30 ml, con fondo abombado (altura 7 cm, Ø 3 cm, profundidad del abombamiento convexo 1 cm) y se completa con agua desionizada hasta 1.000 ml con 20,0 ml de una solución para dispersión (ácidos silícicos hidrófilos: 20,0 g de hexametáfosfato de sodio (de la entidad Baker) completados con agua desionizada hasta 1.000 ml; ácidos silícicos hidrófobos: 200,0 ml de etanol p. A. con 2,0 ml de una solución al 25 % de amoníaco y 0,50 g de Triton X-100 (de la entidad Merck) se completan con agua desionizada hasta 1.000 ml). A continuación, el vaso de centrifuga se coloca dentro de un recipiente de vidrio de doble pared para refrigeración (capacidad de cabida 80 ml, altura 9 cm, Ø 3,4 cm) con conexiones con agua de refrigeración para agua corriente (a 20 °C) y la muestra se trata durante 270 s (segundos) con un dedo de ultrasonidos (de la entidad Bandelin, tipo UW 2200 con Horn DH 13 G y un plato de diamante de Ø 13 mm). Para esto junto a la parte de red (Sonopuls, de la entidad Bandelin, tipo HD 2200) del dedo de ultrasonidos se ajusta un 50 % de potencia y un 80 % de impulso (que corresponde a una potencia de 0,8 s y a una pausa de 0,2 s). Mediante la refrigeración por agua se garantiza un calentamiento de la suspensión de como máximo 8 °C. Hasta que la adición de las muestras al módulo para líquido del aparato de difracción de rayos láser se efectúa en el transcurso de 15 min, la suspensión se agita con un agitador magnético con el fin de evitar una eventual sedimentación.

Realización

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

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

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

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

Determinación del valor del pH

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

Realización

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

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

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

Determinación del contenido de materiales sólidos de la torta del filtro

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

Realización

En una cubeta de porcelana tarada y seca (con un diámetro de 20 cm) se pesan e introducen 100,00 g de la torta del filtro (pesaje de entrada E). Eventualmente la torta del filtro se desmenuza con una espátula con el fin de obtener unos trozos descohesionados de como máximo 1 cm^3 . La muestra se seca a 105 ± 2 °C en un armario de desecación hasta obtener la constancia del peso. A continuación, la muestra se enfría a la temperatura ambiente en un armario de desecación con gel de sílice como agente de desecación. El pesaje de salida A se determina gravimétricamente.

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

Determinación de la conductividad eléctrica

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

Realización

En el caso de la utilización de granulados, en primer lugar se desmenuzan durante 20 s 20,0 g de un ácido silícico mediante un molino (de la entidad Krups, modelo KM 75, nº de artículo 2030-70). 4,00 g de un ácido silícico pulverulento o esférico con un contenido de humedad de 5 ± 1 % (eventualmente el contenido de humedad se ajusta, antes del eventual desmenuzamiento, por desecación a 105 °C en un armario de desecación o por humedecimiento uniforme) se suspenden en 50,0 ml de agua desionizada y se calientan a 100 °C durante 1 min. La muestra enfriada a 20 °C se completa hasta exactamente 100 ml y se homogeneiza removiendo por sacudimiento.

La celda de medición del aparato medidor de la conductividad LF 530 (de la entidad WTW) se enjuaga con una pequeña cantidad de la muestra, antes de que la celda de medición LTA01 sea sumergida dentro de la suspensión. El valor indicado en el presentador visual corresponde a la conductividad a 20 °C, puesto que el sensor de la temperatura externa TFK 530 lleva a cabo una compensación automática de la temperatura. Este coeficiente de temperatura, así como también la constante k de la celda han de comprobarse antes de cada serie de mediciones. Como solución de calibración se utilizan 0,01 mol/l de una solución de cloruro de potasio (LF a 20 °C = 1.278 $\mu\text{S/cm}$).

Los siguientes Ejemplos deben explicar el invento con mayor detalle sin limitar su extensión.

10 **Ejemplo 1**

En un reactor a base de acero noble inoxidable con un sistema de agitación de hélice propulsora y un sistema de calefacción de doble envolvente, se disponen previamente 41,60 l de agua así como 0,02 kg de un vidrio soluble (densidad 1,348 kg/l, 27,1 % de SiO_2 , 8,00 % de Na_2O) y 0,50 kg de Na_2SO_4 .

15 A continuación, mediando intensa agitación a 60 °C durante 55 minutos se añaden dosificadamente 8,90 l/h de un vidrio soluble y aproximadamente 2,10 l/h de un ácido sulfúrico (densidad 1,40 kg/l, 50,6 % de H_2SO_4). Esta adición dosificada de ácido sulfúrico se regula de tal manera que en el medio de reacción reina un valor del pH de 9,0 (medido a la temperatura ambiente). A continuación, se detiene la adición del vidrio soluble y se sigue aportando el ácido sulfúrico, hasta que se haya alcanzado un valor del pH de 3,3 (medido a la temperatura ambiente).

20 La suspensión obtenida se filtra de un modo usual y se lava con agua. La torta del filtro, con un contenido de materiales sólidos de 18 %, se licúa con un ácido sulfúrico acuoso y con un equipo de cizalladura. La alimentación de ácido silícico, con un contenido de materiales sólidos de 16 %, se seca a continuación por atomización.

25 El producto pulverulento obtenido tiene una superficie según BET de 238 m^2/g , una superficie según CTAB de 199 m^2/g , una absorción de DBP de 288 $\text{g}/(100 \text{ g})$, un número de Sears V_2 de 23,6 $\text{ml}/(5 \text{ g})$ y una conductividad de 570 $\mu\text{S/cm}$.

Ejemplo 2

30 En un reactor a base de acero noble inoxidable con un sistema de agitación de hélice propulsora y un sistema de calefacción de doble envolvente, se disponen previamente 41,6 l de agua así como 0,02 kg de un vidrio soluble (densidad 1,348 kg/l, 27,1 % de SiO_2 , 8,00 % de Na_2O) y 0,5 kg de Na_2SO_4 .

35 A continuación, mediando intensa agitación a 64 °C durante 56 minutos se añaden dosificadamente 8,95 l/h de un vidrio soluble y aproximadamente 2,05 l/h de un ácido sulfúrico (densidad 1,40 kg/l, 50,6 % de H_2SO_4). Esta adición dosificada de ácido sulfúrico se regula de tal manera que en el medio de reacción reina un valor del pH de 9,0 (medido a la temperatura ambiente). A continuación, se detiene la adición del vidrio soluble y se sigue aportando el ácido sulfúrico, hasta que se haya alcanzado un valor del pH de 3,3 (medido a la temperatura ambiente).

40 La suspensión obtenida se filtra de un modo usual y se lava con agua. La torta del filtro, con un contenido de materiales sólidos de 18 %, se licúa con un ácido sulfúrico acuoso y con un equipo de cizalladura. La alimentación de ácido silícico, con un contenido de materiales sólidos de 16 %, se seca a continuación por atomización.

El producto pulverulento obtenido tiene una superficie según BET de 233 m^2/g , una superficie según CTAB de 193 m^2/g , una absorción de DBP de 276 $\text{g}/(100 \text{ g})$, un número de Sears V_2 de 23,2 $\text{ml}/(5 \text{ g})$ y una conductividad de 420 $\mu\text{S/cm}$.

45 **Ejemplo 3**

Investigación de los ácidos silícicos precipitados, conformes al invento, procedentes de los Ejemplos 1 y 2 en una mezcla de caucho SBR en emulsión. Como estado de la técnica se escogieron el ácido silícico para superficies de rodadura, fácilmente dispersable, Ultrasil 7000 GR, y el ácido silícico con una alta superficie específica, Zeosil 1205 MP. El Ultrasil 7000 GR es un ácido silícico precipitado bien dispersable de la entidad Degussa AG, con una superficie según CTAB de $160 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$. El Zeosil 1205 MP es un ácido silícico con una alta superficie específica de la entidad Rhodia, con una superficie según CTAB de $200 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$.

55 La receta utilizada para las mezclas de cauchos se indica en la siguiente Tabla 1. En tal contexto la unidad phr significa proporciones ponderales, referidas a 100 partes del caucho en bruto empleado. Las mezclas A y B contienen el ácido silícico conforme al invento y las mezclas R1 y R2 sirven como referencias de acuerdo con el estado de la técnica. Con el fin de valorar la calidad de la dispersión, las fuerzas de cizalladura introducidas al mezclar se deben de mantener lo más constantes que sea posible. Esto se puede conseguir mediante una adición dosificada del silano, adaptada a la superficie según CTAB, con el fin, sin embargo, de mantener comparable también la densidad de reticulación en el caso de una cantidad modificada de silano, se necesita una corrección por azufre de modo correspondiente al contenido del azufre del silano (H.-D. Luginsland, J. Fröhlich, A. Wehmeier, artículo (paper) n° 59 presentado en el congreso de ACS 24-27 de Abril, 2001, Providence/Rhode Island, EE.UU).

65 El procedimiento general para la producción de mezclas de cauchos y de sus materiales vulcanizados, se describe en el libro: "Rubber Technology Handbook" [Manual de la tecnología del caucho], W. Hofmann, editorial Hanser 1994.

Tabla 1

1ª Etapa	-R1-	-R2-	-A-	-B-
Buna 1500	100	100	100	100
Ultrasil 7000 GR	60	---	---	---
Zeosil 1205 MP	---	60	---	---
Ácido silícico según el Ejemplo 1	---	---	60	---
Ácido silícico según el Ejemplo 2	---	---	---	60
Si 69	4,80	5,77	5,86	5,68
Renopal NS	15	15	15	15
Ácido esteárico	1	1	1	1
ZnO	3	3	3	3
Vulkanox HS/LG	1	1	1	1
2ª Etapa				
Etapa discontinua 1				
3ª Etapa				
Etapa discontinua 2				
Vulkacit CZ/EG	1,0	1,0	1,0	1,0
Vulkacit Thiuram/C	0,75	0,75	0,75	0,75
Azufre	0,68	0,57	0,57	0,58

5 En el caso del polímero Buna 1500 se trata de un copolímero de SBR polimerizado en emulsión de la entidad Bayer AG, con un contenido de estireno de 23,5 % en peso. El Si 69 es el reactivo de acoplamiento bis(3-trietoxi-silil-propil)tetrasulfano de la entidad Degussa AG. El Renopal NS es un aceite mineral de la entidad Fuchs Mineralölwerke. El Vulkanox HS/LG (TMQ), el Vulkacit CZ/EG (CBS) y el Vulkacit Thiuram/C (TMTD) son productos comerciales de la entidad Bayer AG.

10 Las mezclas de cauchos se preparan en un mezclador interno de un modo correspondiente a la prescripción de mezcladura dada en la Tabla 2.

Tabla 2

Etapa 1	
Ajustes	
Equipo mezclador	Werner & Pfleiderer tipo E
Número de revoluciones	70 min ⁻¹
Presión de la estampa	5,5 bares
Volumen vacío	1,58 l
Grado de relleno	0,56
Temperatura de flujo de paso	70 °C
Proceso de mezcladura	
de 0 a 1 min	Buna 1500
de 1 a 3 min	1/2 del material de carga, Si 69
de 3 a 4 min	1/2 del material de carga, y los restantes componentes de la 1ª etapa (Renopal NS, ácido esteárico, ZnO, Vulkanox HS/LG)
4 min	limpiar
de 4 a 5 min	mezclar
5 min	salir
Almacenamiento	durante 24 h a la temperatura ambiente
Etapa 2	
Ajustes	
Equipo mezclador	como en la Etapa 1 exceptuando:
Número de revoluciones	80 min ⁻¹
Temperatura de flujo de paso	70 °C
Grado de relleno	0,53
Proceso de mezcladura	
de 0 a 2 min	interrumpir la Etapa discontinua 1
de 2 a 5 min	mantener la temperatura de la tanda a 140-150 °C por variación del número de revoluciones
5 min	salir
Almacenamiento	durante 4 h a la temperatura ambiente
Etapa 3	
Ajustes	

Equipo mezclador	como en la Etapa 1 exceptuando:
Número de revoluciones	40 min ⁻¹
Grado de relleno	0,51
Temperatura de flujo de paso	40 °C

Proceso de mezclado	
de 0 a 2 min	Etapa discontinua 2, Vulkacit CZ/EG, Vulkacit Thiuram/C, azufre
2 min	salir y formar una lámina en bruto en un dispositivo mezclador de rodillos de laboratorio,
Homogeneizar:	<p>cortar 3* a la izquierda y 3* a la derecha y rebatir así como voltear 3* en el caso de una estrecha rendija entre rodillos (1 mm) y 3* en el caso de una ancha rendija entre rodillos (3,5 mm) y sacar la lámina en bruto</p>

En la Tabla 3 se recopilan los métodos para el ensayo de cauchos vulcanizados.

5 **Tabla 3**

Ensayo físico	Norma/condiciones
ML 1+4, 100 °C, 3ª etapa (-)	DIN 53523/3, ISO 667
Comprobación en el vulcámetro, 165°C	DIN 53529/3, ISO 6502
Diferencia de momentos de rotación	
Dmax- Dmin (dNm)	
t10% y t90% (min)	
Ensayo de tracción junto al anillo, 23°C	DIN 53504, ISO 37
Resistencia a la tracción (MPa)	
Valores de tensión (MPa)	
Alargamiento de rotura (%)	
Dureza Shore A , 23 °C (-)	DIN 53 505
Rebote de bola (ball rebound) (%)	DIN EN ISO 8307, bola de acero 19 mm, 28 g
Coefficiente de dispersión (%)	véase el texto
Propiedades viscoelásticas	DIN 53 513, ISO 2856
0 y 60 °C, 16 Hz, fuerza preliminar 50 N y fuerza de amplitud 25 N	
Registro de los valores medidos después de un período de tiempo de ensayo de 2 min, o de un acondicionamiento durante 2 min	
Módulo E* más complejo (MPa)	
Factor de pérdidas tan δ (-)	

10 El coeficiente de dispersión se determina con un sistema óptico luminoso. La determinación se puede llevar a cabo por el Deutsche Institut für Kautschuktechnologie (Instituto Alemán para la Tecnología del Caucho) e.V., Hannover/Alemania. Además, el procedimiento se describe en: H. Geisler, "Bestimmung der Mischgüte" [Determinación de la calidad de medición], presentado en el DIK-Workshop, 27-28 de Noviembre de 1997, Hannover/Alemania

Las mezclas se vulcanizan durante 15 min a 165°C. La Tabla 4 muestra los resultados del ensayo técnico para cauchos vulcanizados.

15 **Tabla 4**

Datos de las mezclas en bruto	-R1-	-R2-	-A-	-B-
ML 1+4	62	84	76	72
Dmax-Dmin	5,8	5,0	5,4	4,9
t10%	4,3	3,5	3,4	3,3
t90%	4,8	8,1	8,0	7,9
Datos de los materiales vulcanizados				
Resistencia a la tracción	23,5	23,4	23,4	21,7
Valor de tensión de 100%	1,5	2,0	1,5	1,4
Valor de tensión de 300%	7,0	6,6	6,2	5,4
Alargamiento de rotura	640	670	660	680

Dureza Shore A	57	65	60	58
Coefficiente de dispersión	96	78	96	94

5 Tal como se reconoce con ayuda de los datos que se presentan en la Tabla 4, las mezclas A y B con el ácido silícico conforme al invento tienen una viscosidad Mooney más alta que la mezcla de referencia R1. Esto ha de ser atribuido al retículo más fuerte del ácido silícico, condicionado por la más alta superficie específica del ácido silícico de los ácidos silícicos conformes al invento en comparación con la del ácido silícico de referencia Ultrasil 7000 GR. Frente al ácido silícico con una alta superficie específica convencional Zeosil 1205 MP en la mezcla de referencia R2, la viscosidad, sin embargo, se ha disminuido ventajosamente, lo cual implica una elaborabilidad mejorada. El período de tiempo de vulcanización t90% es prologando a causa de la falta de adaptación del agente acelerador en comparación con el Ultrasil 7000 GR y ha de ser atribuido a la superficie específica aumentada de los ácidos silícicos conformes al invento; asimismo se ha disminuido la densidad de reticulación medida como diferencia de los momentos de rotación Dmax-Dmin. A pesar de la falta de adaptación del agente acelerador, las resistencias a la tracción, los valores de tensión y las durezas de las mezclas A y B conformes al invento indican un buen refuerzo. Las durezas de las mezclas R1, A y B son comparables, mientras que la dureza de la mezcla R2 ha aumentado manifiestamente. Esto muestra ya una insuficiente dispersión del ácido silícico con alta superficie específica convencional en la R2. La calidad de dispersión de las mezclas A y B, con un valor situado por encima de 90 %, es muy buena y alcanza el nivel del ácido silícico altamente dispersable en la R1, mientras que la dispersión en la R2 con el ácido silícico con alta superficie específica según el estado de la técnica es manifiestamente peor.

20 Ejemplo 4

Investigación de los ácidos silícicos precipitados, conformes al invento, procedentes de los Ejemplos 1 y 2 en una mezcla de cauchos S-SBR y BR. Como estado de la técnica se escogieron de nuevo los ácidos silícicos Ultrasil 7000 GR y Zeosil 1205 MP.

25 La receta utilizada para las mezclas de cauchos se indica en la siguiente Tabla 5. El ácido silícico de referencia Ultrasil 7000 GR en la mezcla R3 fue modificado con 6,4 phr de Si 69. Con el fin de tomar en cuenta la más alta superficie del ácido silícico de referencia Zeosil 1205 MP y de los ácidos silícicos precipitados conformes al invento, en las mezclas R4, C y D, la cantidad de silano se aumentó a 8 phr y la cantidad de azufre se disminuyó de un modo correspondiente. Se necesita una corrección por azufre de modo correspondiente al contenido del azufre del silano (H.-D. Luginsland, J. Fröhlich, A. Wehmeier, artículo (paper) nº 59 presentado en el congreso de ACS 24-27 de Abril, 2001, Providence/Rhode Island, EE.UU).

30 **Tabla 5**

1ª Etapa	-R3-	-R4-	-C-	-D-
Buna VSL 5025-1	96	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	---	---	---
Zeosil 1205 MP	---	80	---	---
Ácido silícico según el Ejemplo 1	---	---	80	---
Ácido silícico según el Ejemplo 2	---	---	---	80
Si 69	6,4	8,0	8,0	8,0
ZnO	2	2	2	2
Ácido esteárico	2	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5	1,5	1,5
Protektor G35P	1	1	1	1
2ª Etapa				
Etapa discontinua 1				
3ª Etapa				
Etapa discontinua 2				
Vulkacit D/C	2,0	2,0	2,0	2,0
Vulkacit CZ/EG	1,5	1,5	1,5	1,5
Perkazit TBZTD	0,2	0,2	0,2	0,2
Azufre	1,51	1,33	1,33	1,33

35 En el caso del polímero VSL 5025-1 se trata de un copolímero de SBR polimerizado en solución de la entidad Bayer AG, con un contenido de estireno de 25 % en peso y un contenido de butadieno de 75 % en peso. El copolímero contiene 37,5 phr de un aceite y tiene una viscosidad 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 (del tipo de neodimio) de la entidad Bayer AG con un contenido de cis-1,4 de por lo menos 97 % y una viscosidad Mooney de 44 ± 5. Como aceite aromático se utiliza Naftolen ZD de la entidad Chemetall. En el caso del Vulkanox 4020 se trata del 6PPD de la entidad Bayer AG y la Protektor G35P es una cera protectora contra el ozono de la entidad HB-Füller GmbH. Los Vulkacit D/C (DPG) y Vulkacit CZ/EG (CBS)

son unos productos comerciales de la entidad Bayer AG. El Perkazit TBZTD es obtenible de la entidad Akzo Chemie GmbH.

Las mezclas de cauchos se preparan en un mezclador interno de un modo correspondiente a la prescripción de mezclado dada en la Tabla 6.

5

Tabla 6

Etapa 1	
Ajustes	
Equipo mezclador	Werner & Pfeleiderer tipo E
Número de revoluciones	70 min ⁻¹
Presión de la estampa	5,5 bares
Volumen vacío	1,58 l
Grado de relleno	0,56
Temperatura de flujo de paso	80 °C
Proceso de mezclado	
de 0 a 1 min	Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24
de 1 a 3 min	1/2 del material de carga, ZnO, ácido esteárico, Naftolen ZD, Si 69
de 3 a 4 min	1/2 del material de carga, Vulkanox 4020, Protektor G35P
4 min	limpiar
de 4 a 5 min	mezclar y salir
Almacenamiento	durante 24 h a la temperatura ambiente
Etapa 2	
Ajustes	
Equipo mezclador	como en la Etapa 1 exceptuando:
Número de revoluciones	80 min ⁻¹
Grado de relleno	0,53
Proceso de mezclado	
de 0 a 2 min	interrumpir la Etapa discontinua 1
de 2 a 5 min	mantener la temperatura de la tanda a 140-150 °C por variación del número de revoluciones
5 min	salir
Almacenamiento	durante 4 h a la temperatura ambiente
Etapa 3	
Ajustes	
Equipo mezclador	como en la Etapa 1 exceptuando:
Número de revoluciones	40 min ⁻¹
Grado de relleno	0,51
Temperatura de flujo de paso	50 °C
Proceso de mezclado	
de 0 a 2 min	Etapa discontinua 2, Vulkacit D/C, Vulkacit CZ/EG, Perkazit TBZTD, azufre
2 min	salir y formar una lámina en bruto en un dispositivo mezclador de rodillos de laboratorio, (Diámetro 200 mm, longitud 450 mm, Temperatura de flujo de paso 50 °C)
Homogeneizar:	cortar 3* a la izquierda y 3* a la derecha y rebatir así como voltear 8* en el caso de una estrecha rendija entre rodillos (1 mm) y 3* en el caso de una ancha rendija entre rodillos (3,5 mm) y sacar la lámina en bruto

En la Tabla 3 se recopilan los métodos para el ensayo de cauchos vulcanizados.

10 Las mezclas se vulcanizan durante 20 min a 165°C. La Tabla 7 muestra los resultados del ensayo técnico para cauchos vulcanizados.

Tabla 7

Datos de las mezclas en bruto	-R3-	-R4-	-C-	-D-
ML 1+4	60	82	72	69
Dmax-Dmin	16,4	19,0	16,8	17,5
t10%	1,5	0,7	1,2	1,2
t90%	7,4	6,7	8,6	8,0
Datos de los materiales vulcanizados				

Resistencia a la tracción	13,3	15,4	12,4	13,6
Valor de tensión de 100%	1,8	3,0	1,9	1,8
Valor de tensión de 300%	10,4	12,1	9,8	9,5
Alargamiento de rotura	350	350	350	370
Dureza Shore A	60	71	63	63
Rebote de bola, 60 °C	60,9	56,2	60,9	59,3
E* (0 °C)	18,0	26,4	23,2	23,0
E* (60 °C)	7,7	8,8	9,1	8,8
tan δ (0 °C)	0,458	0,527	0,440	0,443
tan δ (60 °C)	0,122	0,145	0,129	0,125
Coefficiente de dispersión	98	81	91	95

5 Tal como se reconoce con ayuda de los datos que se presentan en la Tabla 7, a causa de la superficie específica más alta de los ácidos silícicos conformes al invento, las viscosidades Mooney de las mezclas C y D han aumentado ligeramente frente a la de la R3, pero siguen siendo mejores que las de la mezcla de referencia R4 difícilmente
 10 elaborable, que representa al estado de la técnica. Con excepción de la mezcla R4, las características de vulcanización (Dmax-Dmin, t90%, t10%) de todas las mezclas son muy similares. También las resistencias a la tracción y los valores de tensión de R3, C y D son comparables, mientras que la R4 posee una dureza y un valor de tensión de 100% manifiestamente más alta(o) lo cual indica un retículo de ácido silícico manifiestamente más alto a causa de la peor dispersión. Las ventajas de las mezclas C y D frente a la R3 se pueden reconocer en los módulos dinámicos E* 0 °C y 60 °C aumentados. Estas rigideces más altas son importantes en particular para cubiertas de PKW de alta velocidad y de motocicletas, puesto que ellas indican una manipulación en seco mejorada y una más alta estabilidad de las curvas. A pesar de los ácidos silícicos con unas superficies según CTAB más altas, que se emplean en las mezclas C y D, los valores de tan δ (60 °C) están de manera ventajosa casi inalterados frente a la mezcla R3, lo cual permite predecir una comparable resistencia a la rodadura, mientras que la mezcla R4 de acuerdo con el estado de la técnica tiene una tan δ (60 °C) y por consiguiente una resistencia a la rodadura significativamente más altas. El buen refuerzo, en combinación con la alta superficie según CTAB de los ácidos silícicos conformes al invento, hacen posible una mejorada abrasión en carretera de las mezclas C y D. Esta mejoría en la abrasión en carretera se puede conseguir en mezclas de cauchos naturales también en el caso del empleo de los ácidos silícicos con altas superficies específicas conformes al invento, tal como ellas encuentran uso en mezclas para superficies de rodadura de LKW. En particular, en combinación con un negro de carbono de alta estructura que tiene una alta superficie específica tal como el N 121, se puede conseguir una excelente abrasión en carretera en el caso de cubiertas de LKW. Precisamente en este sector de uso tiene un interés especial también una mejoría del comportamiento de Cut & Chip y Chunking y se puede realizar mediante utilización de los ácidos silícicos de alta superficie específica, conformes al invento.

25 Ejemplo 5

30 En un reactor a base de acero noble inoxidable con un sistema de agitación de hélice propulsora y un sistema de calefacción de doble envolvente, se disponen previamente 29,20 l de agua así como aproximadamente 0,01 kg de un vidrio soluble (densidad 1,352 kg/l, 27,6 % de SiO₂, 8,20 % de Na₂O) de manera tal que se alcanza un valor del pH de 10,0 (medido a la temperatura ambiente).

35 A continuación, mediando intensa agitación a 66 °C durante 66 minutos se añaden dosificadamente 7,90 l/h de un vidrio soluble y aproximadamente 1,90 l/h de un ácido sulfúrico (densidad 1,40 kg/l, 50,6 % de H₂SO₄). Esta adición dosificada de ácido sulfúrico se regula de tal manera que en el medio de reacción reina un valor del pH de 10,0 (medido a la temperatura ambiente). A continuación, se detiene la adición del vidrio soluble y se sigue aportando el ácido sulfúrico, hasta que se haya alcanzado un valor del pH de 3,0 (medido a la temperatura ambiente).

40 La suspensión obtenida se filtra de un modo usual y se lava con agua. La torta del filtro, con un contenido de materiales sólidos de 23,8 %, se licúa con un ácido sulfúrico acuoso y con un equipo de cizalladura. La alimentación de ácido silícico, con un contenido de materiales sólidos de 17 %, se seca a continuación por atomización.

45 El producto pulverulento obtenido tiene una superficie según BET de 283 m²/g, una superficie según CTAB de 231 m²/g, una absorción de DBP de 293 g/(100 g), un número de Sears V₂ de 29,7 ml/(5 g) y una conductividad de 320 μS/cm.

50 Ejemplo 6

Investigación del ácido silícico precipitado, conforme al invento, procedente del Ejemplo 5 en una mezcla de cauchos S-SBR y BR. Como estado de la técnica se escogió el ácido silícico Ultrasil 7000 GR.

La receta utilizada para las mezclas de cauchos se indica en la siguiente Tabla 8. El ácido silícico de referencia Ultrasil 7000 GR en la mezcla R5 fue modificado con 6,4 phr de Si 69. Con el fin de tomar en cuenta la más alta

superficie del ácido silícico conforme al invento, en la mezcla E la cantidad de silano se aumentó a 8 phr y la cantidad de azufre se disminuyó de un modo correspondiente. Se necesita una corrección por azufre de modo correspondiente al contenido del azufre del silano (H.-D. Luginsland, J. Fröhlich, A. Wehmeier, artículo (paper) n° 59 presentado en el congreso de ACS 24-27 de Abril, 2001, Providence/Rhode Island, EE.UU).

5

Tabla 8

1ª Etapa	-R5-	-E-
Buna VSL 5025-1	96	96
Buna CB 24	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	---
Ácido silícico según el Ejemplo 5	---	80
Si 69	6,4	8,0
ZnO	2	2
Ácido esteárico	2	2
Naftolen ZD	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5
Protektor G35P	1	1
2ª Etapa		
Etapa discontinua 1		
3ª Etapa		
Etapa discontinua 2		
Vulkacit D/C	2,0	2,0
Vulkacit CZ/EG	1,5	1,5
Perkazit TBZTD	0,2	0,2
Azufre	1,51	1,33

En el caso del polímero VSL 5025-1 se trata de un copolímero de SBR polimerizado en solución de la entidad Bayer AG, con un contenido de estireno de 25 % en peso y un contenido de butadieno de 75 % en peso. El copolímero contiene 37,5 phr de un aceite y tiene una viscosidad 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 (del tipo de neodimio) de la entidad Bayer AG con un contenido de cis-1,4 de por lo menos 97 % y una viscosidad Mooney de 44 ± 5. Como aceite aromático se utiliza Naftolen ZD de la entidad Chemetall. En el caso del Vulkanox 4020 se trata del 6PPD de la entidad Bayer AG y la Protektor G35P es una cera protectora contra el ozono de la entidad HB-Füller GmbH. Los Vulkacit D/C (DPG) y Vulkacit CZ/EG (CBS) son unos productos comerciales de la entidad Bayer AG. El Perkazit TBZTD es obtenible de la entidad Akzo Chemie GmbH.

Las mezclas de cauchos se preparan en un mezclador interno de un modo correspondiente a la prescripción de mezcladura dada en la Tabla 9.

20

Tabla 9

Etapa 1	
Ajustes	
Equipo mezclador	Werner & Pfleiderer tipo E
Número de revoluciones	70 min ⁻¹
Presión de la estampa	5,5 bares
Volumen vacío	1,58 l
Grado de relleno	0,56
Temperatura de flujo de paso	80 °C
Proceso de mezcladura	
de 0 a 1 min	Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24
de 1 a 3 min	1/2 del material de carga, ZnO, ácido esteárico, Naftolen ZD, Si 69
de 3 a 4 min	1/2 del material de carga, Vulkanox 4020, Protektor G35P
4 min	limpiar
de 4 a 5 min	mezclar y salir
Almacenamiento	durante 24 h a la temperatura ambiente
Etapa 2	
Ajustes	
Equipo mezclador	como en la Etapa 1 exceptuando:
Número de revoluciones	80 min ⁻¹
Grado de relleno	0,53
Proceso de mezcladura	
de 0 a 2 min	interrumpir la Etapa discontinua 1
de 2 a 5 min	mantener la temperatura de la tanda a 140-150 °C por variación del número de revoluciones

5 min Almacenamiento	salir durante 4 h a la temperatura ambiente
Etapa 3	
Ajustes	
Equipo mezclador	como en la Etapa 1 exceptuando:
Número de revoluciones	40 min ⁻¹
Grado de relleno	0,51
Temperatura de flujo de paso	50 °C
Proceso de mezcladura	
de 0 a 2 min	Etapa discontinua 2, Vulkacit D/C, Vulkacit CZ/EG, Perkazit TBZTD, azufre
2 min	salir y formar una lámina en bruto en un dispositivo mezclador de rodillos de laboratorio, (Diámetro 200 mm, longitud 450 mm, Temperatura de flujo de paso 50 °C)
Homogeneizar:	cutar 3* a la izquierda y 3* a la derecha y rebatir así como voltear 8* en el caso de una estrecha rendija entre rodillos (1 mm) y 3* en el caso de una ancha rendija entre rodillos (3,5 mm) y sacar la lámina en bruto

En la Tabla 3 se recopilan los métodos para el ensayo de cauchos vulcanizados.

5 Las mezclas se vulcanizan durante 20 min a 165°C. La Tabla 10 muestra los resultados del ensayo técnico para cauchos vulcanizados.

Tabla 10

Datos de las mezclas en bruto	-R5-	-E-
ML 1+4	66	104
Dmax-Dmin	16,8	23,5
t10%	1,7	0,8
t90%	6,5	15,3
Datos de los materiales vulcanizados		
Resistencia a la tracción	13,0	11,8
Valor de tensión de 100%	2,0	2,3
Valor de tensión de 300%	10,1	9,9
Alargamiento de rotura	350	335
Dureza Shore A	66	72
Rebote de bola, 60 °C	63,8	59,7
E* (0 °C)	19,8	48,1
E* (60 °C)	8,0	14,9
tan δ (0 °C)	0,463	0,408
tan δ (60 °C)	0,110	0,115
Coeficiente de dispersión	98	91
Abrasión DIN, 10 N, mm ³	86	73

10 Tal como se reconoce con ayuda de los datos que se presentan en la Tabla 10, la mezcla E muestra frente a las mezclas R5 (U 7000 GR), C y D unos módulos dinámicos E* 0 °C y 60 °C ventajosamente aumentados. Estas rigideces más altas son importantes en particular para cubiertas de PKW de alta velocidad y de motocicletas, puesto que ellas indican una manipulación en seco mejorada y una más alta estabilidad de las curvas. A pesar del ácido silícico con una superficie según CTAB más alta, que se emplea en la mezcla E, los valores de tan δ (60 °C) están de manera ventajosa casi inalterados frente a la mezcla R5, lo cual permite predecir una comparable resistencia a la rodadura.

15 Adicionalmente, la mezcla E muestra una abrasión DIN mejorada, lo cual en unión con el buen refuerzo en combinación con la alta superficie según CTAB del ácido silícico conforme al invento hace posible una mejorada abrasión en carretera. Esta mejoría en la abrasión en carretera se puede conseguir en mezclas de cauchos naturales también en el caso del empleo de los ácidos silícicos con altas superficies específicas conformes al invento, tal como ellas encuentran uso en mezclas para superficies de rodadura de LKW. En particular, en combinación con un negro de carbono de alta estructura que tiene una alta superficie específica, tal como el N 121, se puede conseguir una excelente abrasión en carretera en el caso de cubiertas de LKW. Precisamente en este sector de uso tiene un interés especial también una mejoría del comportamiento de Cut & Chip y Chunking y se puede realizar mediante utilización de los ácidos silícicos de alta superficie específica, conformes al invento.

REIVINDICACIONES

1. Ácido silícico de precipitación, caracterizado por
una superficie según BET 200 – 300 m²/g
una superficie según CTAB ≥ 170 m²/g
un índice de DBP 200 – 300 g/(100 g)
un número de Sears V₂ 26 – 35 ml/(5 g)
- 5 2. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la superficie según CTAB es como máximo de 300 m²/g.
3. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque
- 10 el ácido silícico de precipitación tiene un coeficiente de WK de ≤ 3,4 (relación de la altura de pico de las partículas no descomponibles por ultrasonidos en el intervalo de tamaños de 1,0 – 100 µm a la altura de pico de las partículas descompuestas en la región de tamaños < 1,0 µm).
4. Ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizados porque
- 15 sus superficies han sido modificadas con organosilanos de las fórmulas I hasta III
[SiR¹_n(RO)_r(Alk)_m(Ar)_p]_q[B]
SiR¹_n(RO)_{3-n}(Alquilo) (I),
o (II),
SiR¹_n(RO)_{3-n}(Alquenilo) (III),
- 20 en las cuales significan
B: -SCN, -SH, -Cl, -NH₂, -OC(O)CHCH₂, -OC(O)C(CH₃)CH₂ (cuando **q** = 1) o -S_w- (cuando **q** = 2),
estando **B** unido químicamente a **Alk**,
R y **R**¹: un radical alifático, olefínico, aromático o aril-aromático con 2 – 30 átomos de C, que
25 opcionalmente puede estar sustituido con los siguientes grupos: un radical hidroxilo, amino, de alcoholato, de cianuro, de tiocianuro, de halógeno, de ácido sulfónico, de éster de ácido sulfónico, de tiol, de ácido benzoico, de éster de ácido benzoico, de ácido carboxílico, de éster de ácido carboxílico, de acrilato, de metacrilato, de organosilano, pudiendo tener **R** y **R**¹ un significado o una sustitución igual o diferente.
- 30 **n**: 0, 1 ó 2,
Alk: un radical hidrocarbilo divalente, sin ramificar o ramificado, con 1 a 6 átomos de carbono,
m: 0 ó 1,
Ar: un radical arilo con 6 a 12 átomos de C, de manera preferida con 6 átomos de C, que puede estar
35 sustituido con los siguientes grupos: un radical hidroxilo, amino, de alcoholato, de cianuro, de tiocianuro, de halógeno, de ácido sulfónico, de éster de ácido sulfónico, de tiol, de ácido benzoico, de éster de ácido benzoico, de ácido carboxílico, de éster de ácido carboxílico, de acrilato, de metacrilato, de organosilano,
p: 0 ó 1, con la condición de que **p** y **n** no han de significar al mismo tiempo 0,
q: 1 ó 2,
40 **w**: un número de 2 a 8,
r: 1, 2 ó 3, con la condición de que **r** + **n** + **m** + **p** ha de ser = 4,
Alquilo: un radical hidrocarbilo saturado univalente, sin ramificar o ramificado, con 1 a 20 átomos de
carbono, de manera preferida con 2 a 8 átomos de carbono,
45 **Alquenilo**: un radical hidrocarbilo insaturado univalente, sin ramificar o ramificado, con 2 a 20 átomos de carbono, de manera preferida con 2 a 8 átomos de carbono.
5. Procedimiento para la producción de un ácido silícico de precipitación con
una superficie según BET 200 – 300 m²/g
una superficie según CTAB ≥ 170 m²/g
un índice de DBP 200 – 300 g/(100 g)
un número de Sears V₂ 23 – 35 ml/(5 g)
realizándose que
- a) se dispone previamente una solución acuosa de una sal orgánica y/o inorgánica y de un silicato de metal alcalino o de metal alcalino-térreo y/o de una base orgánica y/o inorgánica con un pH de ≥ 9,
- 50 b) a esta carga previa se le añaden dosificadamente mediando agitación a 55 – 95 °C durante 10 – 120 minutos al mismo tiempo un vidrio soluble y un agente de acidificación,
- e) se acidifica con ácido sulfúrico a un valor del pH de aproximadamente 3,5 y
- f) se filtra y se seca.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque la concentración de la sal orgánica y/o inorgánica en la carga previa es de 0,01 a 5 mol/l.
- 5 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6, caracterizado porque entre las etapas b) y c) se llevan a cabo las etapas
- 10 c) de detención de la adición dosificada durante 30 – 90 minutos mediando mantenimiento de la temperatura y d) de adición dosificada simultánea de un vidrio soluble y de un agente de acidificación, a la misma temperatura mediando agitación durante 20 – 120 minutos.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque el agente de acidificación y/o el vidrio soluble tienen en las etapas b) y d) en cada caso la misma concentración o velocidad de afluencia.
- 15 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque el agente de acidificación y/o el vidrio soluble tienen en las etapas b) y d) en cada caso otra concentración o velocidad de afluencia distinta.
- 20 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque en el caso de la misma concentración del agente de acidificación y/o del vidrio soluble en las etapas b) y d) la velocidad de afluencia de éstos en la etapa d) es de un 125 – 140 % de la velocidad de afluencia en la etapa b).
- 25 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 hasta 10, caracterizado porque para la desecación se emplea un aparato secador en corriente circulante, un aparato secador por atomización, un aparato secador de pisos, un aparato secador de cinta transportadora, un aparato secador de tubo rotatorio, un aparato secador por evaporación súbita, un aparato secador por rotación y evaporación súbita o una torre de boquillas.
- 30 12. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 5 hasta 11, caracterizado porque después de la desecación se lleva a cabo una granulación con un compactador de rodillos.
- 35 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 hasta 12, caracterizado porque durante las etapas b) y/o d) se efectúa una adición de una sal orgánica o inorgánica.
- 40 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 hasta 13, caracterizado porque los ácidos silícicos de precipitación granulados o sin granular se modifican con unos organosilanos en mezclas de 0,5 a 50 partes, referidas a 100 partes del ácido silícico de precipitación, en particular de 1 a 15 partes, referidas a 100 partes del ácido silícico de precipitación, siendo llevada a cabo la reacción entre el ácido silícico de precipitación y el organosilano durante la preparación de la mezcla (in situ) o fuera de ella mediante aplicación por atomización y subsiguiente atemperamiento de la mezcla, o por mezclado del organosilano y de la suspensión de ácido silícico con una desecación y un atemperamiento subsiguientes.
- 45 15. Mezclas de elastómeros, mezclas de cauchos vulcanizables y/o materiales vulcanizados, que contienen ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4.
16. Cubiertas (de neumáticos) que contienen un ácido silícico de precipitación de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 4.
17. Cubiertas para vehículos automóviles útiles, que contienen un ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4.
- 50 18. Cubiertas para motocicletas, que contienen un ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4.

19. Cubiertas para vehículos automóviles para altas velocidades, que contienen un ácido silícico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4.

Determinación del coeficiente de WK

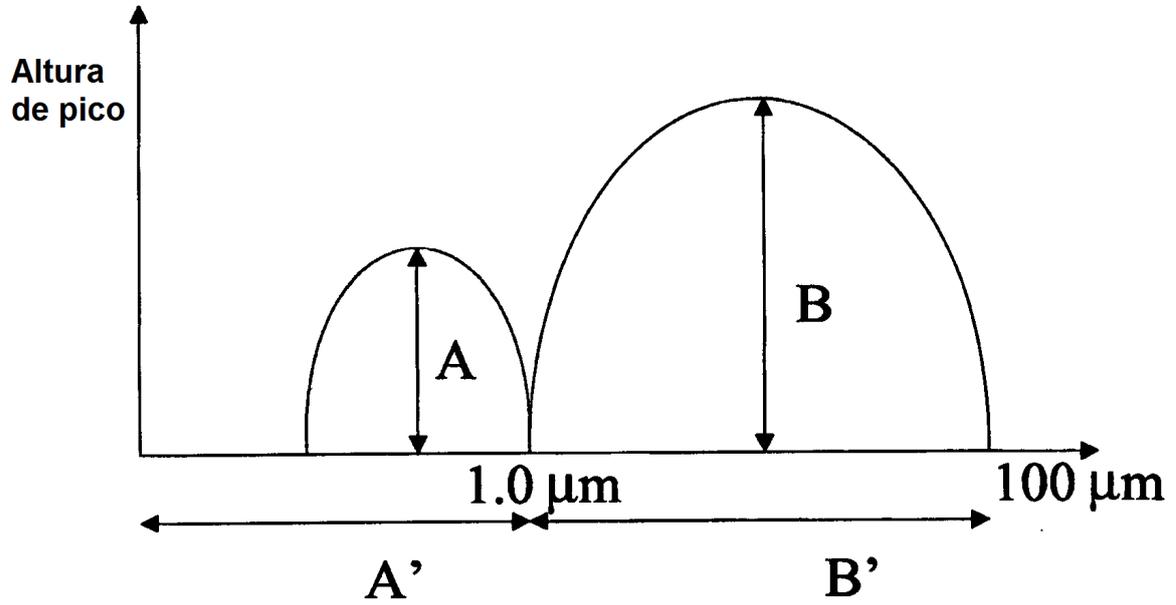


Fig.1

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

A' = intervalo de 0 a $< 1,0 \mu\text{m}$

B' = intervalo de $1,0 \mu\text{m}$ - $100 \mu\text{m}$.