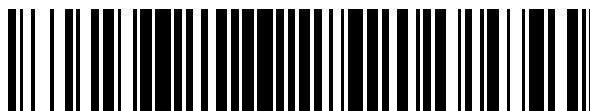


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 272**

51 Int. Cl.:
B82Y 30/00 (2011.01)
C01B 33/193 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04700701 .8**
96 Fecha de presentación: **08.01.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1585704**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.10.2005**

54 Título: **Sílices altamente dispersables para usos en cauchos vulcanizados**

30 Prioridad:
22.01.2003 DE 10302300
13.12.2003 DE 10358449

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.11.2012

73 Titular/es:
EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:
STENZEL, OLEG;
BLUME, ANKE;
LUGINSLAND, DETLEF;
UHRLANDT, STEFAN y
WEHMEIER, ANDRÉ

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 391 272 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

Sílices altamente dispersables para usos en cauchos vulcanizados

El presente invento se refiere a ácidos silícicos de precipitación altamente dispersos, que presentan un refuerzo extremadamente alto de materiales vulcanizados de cauchos y ventajas en el período de tiempo de vulcanización, a un procedimiento para su producción y a su utilización como un material de carga para mezclas de cauchos vulcanizados.

El empleo de ácidos silícicos de precipitación en mezclas de elastómeros tales como, por ejemplo, mezclas para superficies de rodadura de cubiertas de neumáticos, es conocido desde hace mucho tiempo (documento de patente europea EP 0 501 227). Para la utilización de los ácidos silícicos como material de carga reforzador en mezclas para cauchos, tal como encuentran utilización entre otras cosas para la producción de cubiertas rellenas con aire y artículos técnicos de caucho vulcanizado, se plantean unos altos requisitos. Ellos deben de ser incorporables y dispersables de manera fácil y buena en el caucho, y en unión con un reactivo de acoplamiento, de manera preferida un compuesto orgánico de silicio bifuncional, deben pasar a formar una unión química con el caucho, que conduzca al pretendido alto refuerzo de la mezcla de cauchos vulcanizados. La propiedad de refuerzo puede ser comprobada en particular en unos altos valores de la tensión estática y en un bajo valor de la abrasión. Para la propiedad de refuerzo de los ácidos silícicos tienen una importancia decisiva en particular el tamaño de las partículas, la morfología de la superficie, la actividad superficial así como la capacidad de sujeción del reactivo de acoplamiento.

Es conocido que las propiedades de un ácido silícico se determinan de una manera decisiva por su procedimiento de producción. En particular, las condiciones de la precipitación son responsables de las propiedades. Por un experto en la especialidad se conocen procedimientos de producción de ácidos silícicos con las más diferentes condiciones de precipitación. Así, se describieron unas precipitaciones a un valor constante del pH en el documento EP 0 937 755. Unos ácidos silícicos, que habían sido precipitados con un exceso constante de cationes, se divulgaron en el documento de patente alemana DE 101 24 298. En el documento de solicitud de patente alemana DE 10112 441 A1, en los documentos EP 0 754 650, en el documento EP 0 755 899 y en el documento de patente de los EE.UU. US 4001 379 se describieron unas precipitaciones con un índice de álcali (índice AZ) constante.

Ciertos ácidos silícicos, que habían sido precipitados con un índice AZ constante, se utilizan como materiales de soporte, agentes de mateado para barnices, como separadores de baterías, en pastas dentífricas o como agentes auxiliares de floculación. Unos ácidos silícicos apropiados para usos en elastómeros o mezclas de cauchos vulcanizados, que habían sido precipitados con un índice AZ constante, no se conocen hasta ahora.

Por regla general, unos ácidos silícicos para usos en cauchos vulcanizados se producen con un procedimiento, en el cual la precipitación se efectúa a unas temperaturas comprendidas entre 60 y 95 °C y a un valor del pH comprendido entre 7 y 10, véase p.ej. el documento de solicitud de patente europea EP 0 901 986 A1.

Una meta del presente invento es la de poner a disposición unos ácidos silícicos de precipitación fácilmente dispersables, que puedan ser incorporados en mezclas de elastómeros y mejoren las propiedades de éstos.

De manera sorprendente, se ha mostrado ahora que mediante la precipitación con un índice AZ constante se pueden obtener unos nuevos ácidos silícicos que se pueden incorporar especialmente bien en mezclas para elastómeros y que mejoren sus propiedades.

Son objeto del presente invento, por lo tanto, unos ácidos silícicos de precipitación fácilmente dispersables, caracterizados por:

Una superficie según CTAB	de 100 - 160 m ² /g con los intervalos preferentes de 100 - 150 m ² /g, 100 - 135 m ² /g y 100 - 120 m ² /g,
Una superficie según BET	de 100 - 190 m ² /g con los intervalos preferentes de 100 - 170 m ² /g, 100 - 160 m ² /g, 100 - 140 m ² /g y 110 - 135 m ² /g,
Un índice de DBP	de 180 - 300 g/(100 g), con el intervalo preferente de 200 - 280 g/(100 g),
Un número de Sears V ₂	de 15 - 28 ml/(5 g) con el intervalo preferente de 20 - 28 ml/(5 g), de 22 - 28 ml/(5 g) y especialmente de 25 - 28 ml/(5 g),
Una humedad	de 4 - 8 %

Además, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento pueden tener de manera preferida uno o varios de los siguientes parámetros físicos y químicos:

Relación del número de Sears V_2 a la superficie según BET	0,140 – 0,280 ml/(5 m ²), con los intervalos preferentes de 0,150 – 0,280 ml/(5 m ²), 0,170 – 0,280 ml/(5 m ²), 0,180 - 0,280 ml/(5 m ²) y de manera especialmente preferida de 0,190 - 0,280 ml/(5 m ²) y 0,190 - 0,250 ml/(5 m ²),
Relación de BET a CTAB	0,9 – 1,2, de manera preferida de 1 – 1,15
Diámetro de las partículas primarias	10 – 80 nm

5 El diámetro de las partículas primarias se puede determinar p.ej. mediante la evaluación de imágenes por la microscopia electrónica de transmisión (TEM, acrónimo de Transmissions Elektronen Mikroskopie) (R H. Lange, J. Bloedorn: "Das Elektronenmikroskop [El microscopio electrónico], TEM + REM" editorial Thieme, Stuttgart, Nueva York (1981)).

10 En una primera forma preferida de realización, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento tienen un índice de DBP de 200 - 250 g/(100 g) y en una segunda forma preferida de realización éstos tienen un índice de DBP de 250 - 280 g/(100 g).

15 Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento, junto con un alto número absoluto de grupos silanoles (número de Sears V_2), presentan una relación del número de Sears V_2 a la superficie según BET grandemente aumentada en comparación con los ácidos silícicos de precipitación del estado de la técnica. Es decir, que los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento tienen, en particular en lo que respecta a la superficie total, un número muy grande de grupos silanoles.

Junto al número elevado de grupos silanoles, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se distinguen por una pequeña microporosidad, es decir por una muy baja relación de BET a CTAB.

20 La combinación de las características mencionadas, en particular la alta relación del número de Sears V_2 /BET conduce a que los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento sean apropiados sobresalientemente como un material de carga reforzador para elastómeros. Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se distinguen en tal caso por una elevada actividad para cauchos, muestran un muy buen comportamiento de dispersión y tienen un más bajo período de tiempo de vulcanización.

Un objeto adicional del presente invento es un procedimiento, que se puede emplear para la producción de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento, con

Una superficie según CTAB	de 100 - 160 m ² /g con los intervalos preferentes de 100 - 150 m ² /g, 100 - 135 m ² /g y 100 - 120 m ² /g,
Una superficie según BET	de 100 - 190 m ² /g con los intervalos preferentes de 100 - 170 m ² /g, 100 - 160 m ² /g, 100 - 140 m ² /g y 110 - 135 m ² /g,
Un índice de DBP	de 180 - 300 g/(100 g), con el intervalo preferente de 200 - 280 g/(100 g),
Un número de Sears V_2	de 15 - 28 ml/(5 g) con el intervalo preferente de 20 - 28 ml/(5 g), de 22 - 28 ml/(5 g) y especialmente de 25 - 28 ml/(5 g),
Una humedad	de 4 – 8 %

25 así como eventualmente uno o varios de los siguientes parámetros físicos y químicos

Relación del número de Sears V_2 a la superficie según BET	0,140 – 0,280 ml/(5 m ²), con los intervalos preferentes de 0,150 – 0,280 ml/(5 m ²), 0,170 – 0,280 ml/(5 m ²), 0,180 - 0,280 ml/(5 m ²) y de manera especialmente preferida de 0,190 - 0,280 ml/(5 m ²) y 0,190 - 0,250 ml/(5 m ²),
Relación de BET a CTAB	0,9 – 1,2, de manera preferida de 1 – 1,15
Diámetro de las partículas primarias	10 – 80 nm

y que está caracterizado porque en primer lugar

- 30 a) se dispone previamente una solución acuosa de un silicato de metal alcalino o de metal alcalino-térreo y/o de una base orgánica y/o inorgánica con un índice de álcali de 7 a 30, y
- b) a esta carga previa se le añaden dosificadamente mediando agitación a 55 hasta 95 °C durante 10 a 120, de manera preferida durante 10 a 60 minutos, de manera especialmente preferida durante 60 a 100 minutos, al mismo tiempo un vidrio soluble y un agente de acidificación, de manera tal que durante la precipitación el índice AZ permanece constante entre 7 y 30,
- 35 c) se acidifica con un agente de acidificación a un valor del pH de aproximadamente 2,5 a 6, y
- d) se filtra, se lava, se seca y eventualmente se granula.

- La carga previa puede constituir aproximadamente un 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 o 90 % del volumen final del precipitado. Los compuestos de carácter básico añadidos a la carga previa están seleccionados en particular entre el conjunto formado por los hidróxidos de metales alcalinos, los hidróxidos de metales alcalinos-térreos, los carbonatos de metales alcalinos, los hidrógeno-carbonatos de metales alcalinos y los silicatos de metales alcalinos. De manera preferida se utilizan un vidrio soluble y/o una lejía de sosa (= una solución de hidróxido de sodio).
- El índice de álcali constante en la carga previa y durante la etapa b) está situado en el intervalo de 7 a 30, de manera preferida de 10 a 30, de manera especialmente preferida está situado en el intervalo de 15 a 25, de manera muy especialmente preferida el índice AZ se mantiene en un valor comprendido entre 18 y 22.
- Opcionalmente, la adición dosificada durante la etapa b) puede ser interrumpida, realizándose entonces las etapas de
- b') detener la adición dosificada durante 30 a 90 minutos mediando mantenimiento de la temperatura y
- b'') a continuación, a la misma temperatura, durante 10 a 120, de manera preferida durante 10 a 60 minutos, añadir dosificadamente al mismo tiempo un vidrio soluble y un agente de acidificación, de manera tal que el índice AZ permanezca constante durante la precipitación.
- Además, se puede efectuar opcionalmente una adición adicional de sales orgánicas o inorgánicas durante las etapas a) y/o b) y/o b'') y/o b''). Esto se puede llevar a cabo en una solución o como un material sólido, en cada caso de modo continuo a lo largo del período de tiempo de la adición del vidrio soluble y del agente de acidificación, o como una adición discontinua (por cargas). También es posible disolver las sales en uno o 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 todas las 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-} .
- Como sales orgánicas son apropiadas las sales de los ácidos fórmico, acético y propiónico. Como un catión se han de mencionar los citados iones de metales alcalinos o alcalino-térreos. La concentración de estas sales en la solución añadida puede ser 0,01 a 5 mol/l. De manera preferida, como una sal inorgánica se utiliza Na_2SO_4 .
- Junto a un vidrio soluble (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 .
- En la etapa d) el ácido silícico precipitado primeramente se filtra y a continuación se lava con agua y se seca. En tal caso, el ácido silícico es lavado durante tanto tiempo hasta que el contenido de sulfato de sodio sea < 4 % en peso. La medición del contenido de sulfato de sodio puede efectuarse de acuerdo con el procedimiento conocido para un experto en la especialidad, como se describe p.ej. en el documento EP 0 754 650 A1.
- La filtración y la desecación a largo o corto plazo de los ácidos silícicos conformes al invento son habituales para un experto en la especialidad y se pueden consultar p.ej. en los documentos más arriba mencionados. La filtración y la desecación a largo o corto plazo 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 según la 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 toberas. Estas variantes de la desecación incluyen el funcionamiento con un aparato atomizador, una tobera para un solo material o para dos materiales o un lecho fluido integrado. Después de la desecación se pueden llevar a cabo eventualmente una molienda y/o una granulación con un compactador de rodillos. De manera preferida, el ácido silícico de precipitación conforme al invento tiene, después de la etapa de desecación o de la molienda o de la granulación, 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 (la determinación se realiza según la norma ISO 2591-1, de Diciembre de 1988). De manera especialmente preferida, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se presentan en forma de un polvo con un diámetro medio situado por encima de 15 μm o en forma de unas partículas esencialmente esféricas con un diámetro medio situado por encima de 80 μm (micro perla) o en forma de granulados con un diámetro medio ≥ 1 mm.

Otro objeto del presente invento es la utilización de un ácido silícico de precipitación, con

Una superficie según CTAB	de 100 - 160 m ² /g con los intervalos preferentes de 100 - 150 m ² /g, 100 - 135 m ² /g y 100 - 120 m ² /g,
Una superficie según BET	de 100 - 190 m ² /g con los intervalos preferentes de 100 - 170 m ² /g, 100 - 160 m ² /g, 100 - 140 m ² /g y 110 - 135 m ² /g,
Un índice de DBP	de 180 - 300 g/(100 g), con el intervalo preferente de 200 - 280 g/(100 g),
Un número de Sears V ₂	de 15 - 28 ml/(5 g) con el intervalo preferente de 20 - 28 ml/(5 g), de 22 - 28 ml/(5 g) y especialmente de 25 - 28 ml/(5 g),
Una humedad	de 4 - 8 %

así como eventualmente uno o varios de los siguientes parámetros físicos y químicos

Relación del número de Sears V ₂ a la superficie según BET	0,140 - 0,280 ml/(5 m ²), con los intervalos preferentes de 0,150 - 0,280 ml/(5 m ²), 0,170 - 0,280 ml/(5 m ²), 0,180 - 0,280 ml/(5 m ²) y de manera especialmente preferida de 0,190 - 0,280 ml/(5 m ²) y 0,190 - 0,250 ml/(5 m ²),
Relación de BET a CTAB	0,9 - 1,2, de manera preferida de 1 - 1,15
Diámetro de las partículas primarias	10 - 80 nm

- 5 para la producción de mezclas para elastómeros, mezclas de cauchos vulcanizables y/o otros materiales vulcanizados.

10 Un objeto adicional del invento son mezclas para 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, llantas, suelas de zapatos, anillos de estanqueidad y elementos de amortiguación.

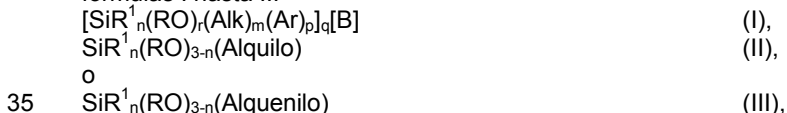
15 Además, los ácidos silícicos conformes al invento se pueden utilizar en todos los sectores de uso, en los cuales se emplean usualmente los ácidos silícicos, tal como p.ej. en elementos separadores de baterías, como agentes contra el apelmazamiento, como agentes de mateado en pinturas y barnices, como 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 usos especiales.

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

- 20 - en tintas de impresión para el espesamiento o para la evitación de salpicaduras y transferencias de tinta entre pliegos superpuestos,
 - en un papel como material de carga y relleno, como pigmento de estucado, como papel de calco heliográfico, como papel térmico, para 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.

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

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



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

- 15 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 $n = 1, 2, 3, 4$), $[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z$ (con $0 \leq x \leq 2; 0 \leq y \leq 2; 3 \leq z \leq 10$, con $x + y = 2$), $[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{N}]_z$ (con $0 \leq x \leq 2; 0 \leq y \leq 2; 3 \leq z \leq 10$, con $x + y = 2$), $\text{SiR}^2_n\text{X}_m\text{OSiR}^2_o\text{X}_p$ (con $0 \leq n \leq 3; 0 \leq m \leq 3; 0 \leq o \leq 3; 0 \leq p \leq 3$, con $n + m = 3, o + p = 3$), $\text{SiR}^2_n\text{X}_m\text{NSiR}^2_o\text{X}_p$ (con $0 \leq n \leq 3; 0 \leq m \leq 3; 0 \leq o \leq 3; 0 \leq p \leq 3$, con $n + m = 3, o + p = 3$), $\text{SiR}^2_n\text{X}_m[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$ (con $0 \leq n \leq 3; 0 \leq m \leq 3; 0 \leq x \leq 2; 0 \leq y \leq 2; 0 \leq o \leq 3; 0 \leq p \leq 3; 1 \leq z \leq 10.000$, con $n + m = 3, x + y = 2, o + p = 3$). En el caso de estos compuestos puede tratarse de compuestos silanos, silazanos y siloxanos lineales, cíclicos y ramificados. En el caso de R^2 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, alquenilo, alquinilo y arilo, y grupos con un contenido de azufre. En el caso de X puede tratarse de grupos reactivos tales como grupos silanol, amino, tiol, halogenuro, alcoxi, alquenilo y un radical de hidrógeno-.

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

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

- La modificación de los ácidos silícicos de precipitación opcionalmente granulados, sin granular, molidos y/o no molidos con uno o varios de los mencionados organosilanos puede efectuarse en mezclas de 0,5 a 50 partes, referidas a 100 partes de un ácido silícico de precipitación, en particular de 1 a 15 partes, referidas a 100 partes de un ácido silícico de precipitación, teniendo lugar la reacción entre el ácido silícico de precipitación y el organosilano durante la preparación de las mezclas (in situ) o fuera de ella, mediante aplicación por atomización y subsiguiente atemperamiento de la mezcla, por mezclado del organosilano y de la suspensión de ácido silícico con una subsiguiente desecación y un atemperamiento (por ejemplo, de acuerdo con los documentos de solicitudes de patentes alemanas DE 3437473 y DE 19609619) o de acuerdo con el procedimiento que se describe en el documento DE 19609619 o en el de patente alemana DE-PS 4004781.

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

Ejemplos de estos compuestos orgánicos de silicio son:

Bis(3-trietoxisilil-propil)tetrasulfano, bis(3-trietoxisilil-propil)disulfano, vinil-trimetoxi-silano, vinil-trietoxi-silano, 3-mercapto-propil-trimetoxi-silano, 3-mercapto-propil-trietoxi-silano, 3-amino-propil-trimetoxi-silano, 3-amino-propil-trietoxi-silano.

- 50 Otros compuestos orgánicos de silicio se describen en los documentos WO 99/09036, EP 1108231, DE 10137809, DE 10163945 y DE 10223658.

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

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

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

Los grupos silanoles situados sobre la superficie del ácido silícico actúan en mezclas de cauchos o respectivamente de cauchos vulcanizados como posibles partícipes en una reacción química con un reactivo de acoplamiento. Este es por ejemplo un silano bifuncional, tal como el bis(3-trietoxisilil-propil)tetrasulfano, que hace posible la sujeción del ácido silícico a la matriz de caucho. Mediante un número lo más alto que sea posible de grupos silanoles se consigue por lo tanto una alta probabilidad de un acoplamiento entre el ácido silícico y el reactivo de acoplamiento y de esta manera una alta probabilidad de la sujeción del ácido silícico a la matriz de caucho, lo que a fin de cuentas conduce a un potencial de refuerzo más alto. El número de Sears V_2 es una medida para la descripción del número de grupos silanoles del ácido silícico, mientras que la superficie según BET de un ácido silícico describe la superficie específica del mismo, que tiene una gran influencia sobre el comportamiento de elaboración y otras propiedades técnicas de cauchos vulcanizados de una composición.

La indicación del número absoluto de los grupos silanoles por sí sola no es suficiente, sin embargo, para caracterizar de manera bastante a un ácido silícico de precipitación, puesto que los ácidos silícicos de precipitación con una alta superficie específica tienen por regla general un número absoluto más alto de grupos silanoles que los ácidos silícicos de precipitación con una baja superficie específica. Por lo tanto, es importante el cociente del número de Sears V_2 /BET. Así, el potencial de refuerzo generado por los grupos silanoles es representable por unidad de superficie específica incorporada.

Junto a mezclas, que exclusivamente contienen los ácidos silícicos conformes al invento, con y sin los organosilanos mencionados, como materiales de carga, las mezclas de elastómeros o 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 que se han de utilizar en este caso son producidos de acuerdo con el procedimiento de negro de carbono de llama, de horno o de negro de carbono de gas y poseen unas superficies según BET de 20 a 200 m²/g, tales como p.ej. los negros de carbono 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, producidos por ejemplo mediante hidrólisis a la llama (ígneas) de halogenuros de silicio. Los ácidos silícicos pueden presentarse 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 las partículas primarias de 10 a 400 nm.
- Óxidos e hidróxidos de aluminio sintéticos y naturales,
- Silicatos naturales, tales como caolín y otros compuestos de dióxido de silicio que se presentan en la naturaleza.
- Fibras de vidrio y productos de fibras de vidrio (esterillas, cordones) o microesferas de vidrio.
- Almidones y tipos modificados de almidones
- Materiales de carga naturales, tales como por ejemplo arcillas y greda silícea.

La relación de mezcladura se ajusta también aquí, igual a como en el caso de la adición dosificada de los organosilanos, de acuerdo con el cuadro de propiedades que se ha de conseguir de la mezcla acabada de cauchos vulcanizados. Es concebible una relación de 5 - 95 % entre los ácidos silícicos conformes al invento y los otros materiales de carga más arriba mencionados (también en forma de mezcla) y se realiza también dentro de este marco.

En una forma de realización especialmente preferida se pueden emplear de 10 a 150 partes en peso de ácidos silícicos, que se componen total o parcialmente a base del ácido silícico conforme al invento, eventualmente en común con 0 a 100 partes en peso de un negro de carbono, así como con 1 a 10 partes en peso de un compuesto orgánico de silicio, en cada caso referidas a 100 partes en peso de un caucho, para la producción de las mezclas.

Junto a los ácidos silícicos conformes al invento, los organosilanos y otros materiales de carga, los elastómeros constituyen otro importante componente de la mezcla de cauchos. Habrían de mencionarse en este contexto elastómeros, naturales y sintéticos, extendidos o no en aceite, como polímeros individuales o como una mezcla preparada (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/isopreno (IIR), copolímeros de butadieno/acrilonitrilo con unos contenidos de acrilonitrilo de 5 a 60, de manera preferida de 10 a 50 % en peso (NBR), un caucho de NBR parcialmente hidrogenado o totalmente hidrogenado (HNBR), copolímeros de etileno, propileno y un compuesto diénico (EPDM), así como mezclas de estos cauchos.

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.

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

5 Para la producción de las cubiertas de neumáticos conformes al invento presentan interés especialmente unos cauchos de L-SBR polimerizados aniónicamente (SBR en solución) con una temperatura de transición vítrea situada por encima de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ así como sus mezclas con cauchos diénicos.

10 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 de neumáticos, superficies de rodadura de cubiertas, correas transportadoras, cintas transportadoras, juntas de estanqueidad, correas de propulsión, mangueras, suelas de zapatos, envolturas de cables, revestimientos de cilindros, elementos de amortiguación etc.

15 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 $80 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$. La forma de presentación o respectivamente de empleo de los ácidos silícicos puede realizarse tanto en forma de un polvo, de un producto de forma esférica como en la de un granulado. También en este caso, los ácidos silícicos conformes al invento no se diferencian de los materiales de carga claros conocidos.

20 Los materiales vulcanizados de cauchos conformes al invento pueden contener otros materiales auxiliares para cauchos en las dosificaciones usuales, tales como agentes aceleradores de la reacción, agentes protectores contra el envejecimiento, agentes estabilizadores frente al calor (termoestabilizadores), agentes protectores frente a la luz (fotoprotectores), agentes protectores frente al ozono, agentes auxiliares de elaboración, agentes plastificantes, agentes conferidores de adhesión (tackifiers), agentes de expansión, colorantes, pigmentos, ceras, agentes extendedores, ácidos orgánicos, agentes retardadores, óxidos metálicos así como unos agentes activadores tales como trietanolamina, un poli(etilenglicol) o hexanotriol. Estos compuestos son conocidos en la industria del caucho.

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

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.

35 La vulcanización de las mezclas de cauchos conformes al invento puede efectuarse a unas temperaturas de 100 a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, de manera preferida de 130 a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, eventualmente bajo una presión de 10 a 200 bares. La mezcladura de los cauchos con el material de carga, eventualmente con los agentes auxiliares para cauchos y con el compuesto orgánico de silicio puede ser llevada a cabo en equipos mezcladores conocidos, tales como rodillos, mezcladores internos y extrusores mezcladores.

40 Las mezclas de cauchos conformes al invento son apropiadas para la producción de cuerpos moldeados, por ejemplo para la producción de cubiertas de neumáticos, superficies de rodadura para cubiertas para el verano, para el invierno y para todo el año, cubiertas de coches automóviles (PKW), cubiertas para vehículos útiles, cubiertas para motocicletas, partes y piezas de subestructuras de cubiertas, envolturas de cables, mangueras, correas de propulsión, cintas transportadoras, revestimientos de cilindros, suelas de zapatos, anillos de estanqueidad y elementos de amortiguación.

45 Los ácidos silícicos conformes al invento tienen la ventaja de que ellos confieren a los materiales vulcanizados de caucho un refuerzo más alto y por consiguiente una resistencia a la abrasión mejorada a causa de la más alta actividad del caucho, frente a la de una misma mezcla de cauchos con los ácidos silícicos conocidos hasta ahora. Además, ellos muestran unas muy buenas dispersiones y también ventajas en el período de tiempo de vulcanización.

50 Las mezclas de cauchos conformes al invento son apropiadas en particular para la producción de superficies de rodadura de cubiertas de PKW con una baja resistencia a la rodadura o una buena idoneidad para el invierno. Además, los ácidos silícicos conformes al invento son apropiados, sin la adición de compuestos orgánicos de silicio, en una mezcla preparada con un típico negro de carbono para superficies de rodadura, también para el mejoramiento del comportamiento de Cut & Chip de cubiertas de neumáticos para máquinas de construcción,

máquinas agrícolas y de minería (para su definición y otras explicaciones véase la cita: “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 del Dr. W. Niedermeier).

5 Las condiciones de reacción y los datos físicos y químicos de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se determinan con los siguientes métodos.

Determinación de la humedad de ácidos silícicos

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

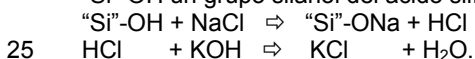
Realización

En un vaso para pesaje seco con una tapa esmerilada (diámetro 8 cm, altura 3 cm) se pesan inicialmente e introducen, con una precisión de 0,1 mg, 10 g del ácido silícico pulverulento, de forma esférica 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, de forma esférica 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 inicialmente (pesaje de entrada) a la temperatura ambiente e introducen en un recipiente para valoración con una capacidad de 250 ml, y se reúnen con 60,0 ml de metanol p. A. (analíticamente puro). Después de una mojadura total de la muestra se añaden 40,0 ml de agua desionizada y se dispersan mediante un agitador Ultra Turrax T 25 (árbol de agitación KV-18G, diámetro 18 mm) durante 30 segundos con un número de revoluciones de 18.000 rpm. Con 100 ml de agua desionizada se enjuagan en la suspensión las partículas de muestras adheridas junto al borde del recipiente y al agitador, y se 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 del pH de partida 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 11 con agua desionizada). Con 0,1 mol/l de KOH se prosigue luego la valoración hasta llegar al valor del pH de 9,00. El consumo de una solución de KOH en ml hasta 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, de forma esférica o granular, se determina de acuerdo con la norma ISO 5794-1/anejo D con un aparato medidor AREA-meter (de la entidad Ströhlein, JUWE).

Determinación de la superficie según CTAB

El método se basa en la adsorción de CTAB (bromuro de N-hexadecil-N,N,N-trimetil-amonio) junto a la superficie “externa” del ácido silícico, que también es designada como “superficie eficaz para caucho”, apoyándose en la norma ASTM 3765, o respectivamente NFT 45-007 (capítulo 5.12.1.3). La adsorción de CTAB se efectúa en una solución acuosa mediante agitación y tratamiento con ultrasonidos. El CTAB no adsorbido, en exceso, se determina por retrovaloración con NDSS (una solución de dioctil-sulfosuccinato de sodio, solución “Aerosol OT”) con un

Titroprozessor (procesador de valoración), estando dado el punto final por el máximo del enturbiamiento de la solución y siendo determinado con un fototrodo (Phototrode). La temperatura durante todas las operaciones llevadas a cabo es de 23-25 °C, con el fin de impedir la separación de CTAB por cristalización. La retrovaloración se basa en la siguiente ecuación de reacción:



5 NDSS CTAB

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

10 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, con 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)

15 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 solución de 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.

20 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 %).

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

30 Adsorción

10,0 g del ácido silícico pulverulento, de forma esférica 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 para 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 para valoración se cierra con una tapa y se agita durante 15 minutos con un agitador magnético. Los ácidos silícicos hidrófobos se agitan con un agitador Ultra Turrax T 25 (árbol de agitación KV-18G, diámetro 18 mm) a 18.000 rpm como máximo durante 1 min hasta la mojadura total. El recipiente para 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 bares. La fracción previa de 5 ml se desecha.

Valoración

45 5,00 ml del restante material filtrado se añaden con pipeta a un vaso para valoración con una capacidad de 100 ml y se completan hasta 50,00 ml con agua desionizada. El vaso para valoración se atornilla al Titroprozessor DL 55 y mediando agitación se efectúa la valoración con una solución de NDSS hasta el enturbiamiento máximo. Se determina el consumo V_{II} de la solución de NDSS en ml. Cada enturbiamiento ha de realizarse como una determinación en triplicado.

50 Cálculo

Con ayuda de los valores medidos de

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

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

resulta:

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

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

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

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

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

La superficie según CTAB se refiere al ácido silícico anhidro, por lo cual se lleva a cabo la siguiente corrección.
Superficie según CTAB en m²/g = (superficie según CTAB (no corregida por el agua) en m²/g * 100 %) / (100 % - humedad en %)

5 **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

10 12,50 g de un ácido silícico pulverulento o de forma esférica con 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 de la amasadora (artículo número 279061) del Absorptometer (aparato medidor de la absorción) de Brabender "E" (sin amortiguación del filtro de partida del captador de momentos de torsión). En el caso de
15 granulados se utiliza la fracción granulométrica desde 3,15 hasta 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 amplitud de poros de 3,15 mm). Mediando constante mezcladura (velocidad de rotación de las paletas de la amasadora 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
20 introducción en la mezcla se efectúa con un consumo de fuerza solamente pequeño y se vigila con ayuda del indicador digital. Hacia el final de la determinación, la mezcla se vuelve pastosa, lo cual se indica mediante una pendiente 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 la amasadora 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

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

30 La absorción de DBP está definida para el ácido silícico anhidro secado. En el caso de la utilización de ácidos silícicos de precipitación húmedos, el valor ha de ser corregido mediante la siguiente Tabla de correcciones. El valor corregido de manera 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

35 **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

40 Antes de la realización de la medición del pH, hay que calibrar el aparato medidor del pH (de la entidad Knick, tipo: 766 medidor del pH Calimatic con un sensor de la temperatura) y el electrodo de pH (cadena de medición de una sola varilla de la entidad Schott, tipo N7680) diariamente mediando utilización de las soluciones tamponadoras a 20 °C. La función de calibración ha de escogerse de tal manera que las dos soluciones tamponadoras utilizadas incluyan el esperado valor de pH de la muestra (soluciones tamponadoras con pH 4,00 y 7,00, con pH 7,00 y pH 9,00 y eventualmente con pH 7,00 y 12,00). En el caso de la utilización de granulados, se desmenuzan primeramente 20,0 g de un ácido silícico mediante un molino (de la entidad Krups, modelo KM 75, n° de artículo 2030-70) durante 20 s.

50 5,00 g de un ácido silícico pulverulento o de forma esférica con un contenido de humedad de 5 ± 1 % (eventualmente el contenido de humedad es ajustado, antes del eventual desmenuzamiento por desecación, a 105 °C en un armario de desecación o por humedecimiento uniforme). Se pesan inicialmente en una báscula de

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

Determinación del contenido de materiales sólidos de la torta del filtro

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

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 se desmenuzan durante 20 s en primer lugar 20,0 g de un ácido silícico mediante un molino (de la entidad Krups, modelo KM 75, n° de artículo 2030-70). 4,00 g de un ácido silícico pulverulento o de forma esférica 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 LTA 01 sea sumergida dentro de la suspensión.

El valor indicado en el presentador visual corresponde a la conductividad a 20 °C, puesto que el sensor externo de la temperatura TFK 530 lleva a cabo una compensación automática de la temperatura. Este coeficiente de temperatura, así como también la constante k de la celda han de comprobarse antes de cada serie de mediciones. Como solución de calibración se utilizan 0,01 mol/l de una solución de cloruro de potasio (LF a 20 °C = 1.278 μS/cm).

Determinación del contenido de materiales sólidos de suspensiones de precipitación

El contenido de materiales sólidos de la suspensión de precipitación se determina gravimétricamente después de una filtración de la muestra.

Realización

100,0 ml de la suspensión homogeneizada de precipitación ($V_{\text{suspensión}}$) se miden a la temperatura ambiente con ayuda de un cilindro de medición. La muestra es filtrada con succión a través de un filtro circular (del tipo 572, de la entidad Schleicher & Schuell) en un filtro de succión de porcelana, pero no se succiona hasta sequedad, con el fin de impedir la formación de grietas de la torta del filtro. A continuación, la torta del filtro se lava con 100,0 ml de agua desionizada. La torta del filtro lavada es filtrada con succión completamente, es transferida a una cubeta de porcelana tarada y secada a 105 ± 2 °C en un armario de desecación hasta obtener la constancia del peso. Después de haber enfriado a la temperatura ambiente, se determina el peso del ácido silícico secado (m_{muestra}).

Se determina el contenido de materiales sólidos de acuerdo con la igualdad:

Contenido de materiales sólidos en g/l = $(m_{\text{muestra}} \text{ en g}) / (V_{\text{suspensión}} \text{ en l})$

Determinación del índice de álcali

Como determinación del índice de álcali (índice AZ) se entiende el consumo de ácido clorhídrico en ml (en el caso de un volumen de la muestra de 50 ml, 50 ml de agua destilada y de un ácido clorhídrico utilizado en la concentración de 0,5 mol/l) en el caso de una valoración potenciométrica directa de soluciones o respectivamente

suspensiones alcalinas hasta llegar a un valor del pH de 8,30. Se determina de esta manera el contenido de álcali libre en la solución o respectivamente suspensión.

Realización

5 El aparato medidor del pH (de la entidad Knick, tipo: 766, medidor del pH Calimatic con un sensor de la temperatura) y el electrodo de pH (cadena de medición de una sola varilla de la entidad Schott, tipo N7680) se calibran con ayuda de dos soluciones tamponadoras (pH = 7,00 y pH = 10,00) a la temperatura ambiente. La cadena de medición de una sola varilla se sumerge en la solución o respectivamente suspensión de medición atemperada a 40 °C, que se compone de 50,0 ml de la suspensión de precipitación y de 50,0 ml de agua desionizada. A continuación se añade a esto gota a gota una solución de ácido clorhídrico con la concentración de 0,5 mol/l, hasta que se ajuste un valor constante del pH de 8,30. A causa del equilibrio, que al principio se ajusta lentamente, entre el ácido silícico y el contenido de álcali libre, se necesita un período de tiempo de espera de 15 min hasta llegar a una lectura definitiva del consumo del ácido. En el caso de las cantidades de sustancia y de las concentraciones que se escogen, el consumo leído de ácido clorhídrico en ml corresponde directamente al índice de álcali, que se indica como magnitud adimensional.

15

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

Ejemplo 1 Producción de los ácidos silícicos

Ejemplo 1.1

20 En un reactor a base de un acero noble inoxidable con un sistema de agitación de hélice propulsora y un sistema de calefacción por envoltura doble se disponen previamente 1.550 l de agua así como 141,4 g de un vidrio soluble (densidad 1,348 kg/l, 27,0 % de SiO₂, 8,05 % de Na₂O).

A continuación, mediando intensa agitación a 92 °C durante 80 minutos se añaden dosificadamente 5,505 kg/min del vidrio soluble más arriba mencionado y alrededor de 0,65 kg/min de un ácido sulfúrico (densidad 1,83 kg/l, 96 % de H₂SO₄). Esta adición dosificada del ácido sulfúrico se regula de tal manera que en el medio de reacción predomine un índice AZ de 20. A continuación, se detiene la adición de vidrio soluble y se continúa aportando el ácido sulfúrico hasta que se haya alcanzado un valor del pH de 5,0 (medido a la temperatura ambiente).

25 La suspensión obtenida es filtrada con una prensa de filtro de membrana y lavada con agua. La torta del filtro con un contenido de material sólido de 21 % se licua con un ácido sulfúrico acuoso y con un equipo de cizalladura. La alimentación de ácido silícico con un contenido de materiales sólidos de 18 % y un valor del pH de 4,0 es secada a continuación en una torre de toberas mediando adición dosificada de amoníaco.

30 El producto de micro perlas obtenido tiene una superficie según BET de 123 m²/g y una superficie según CTAB de 119 m²/g.

Ejemplo 1.2

35 En un reactor a base de un acero noble inoxidable con un sistema de agitación de hélice propulsora y un sistema de calefacción por envoltura doble se disponen previamente 1.550 l de agua así como 141,4 kg de un vidrio soluble (1,348 kg/l, 27,0 % de SiO₂, 8,05 % de Na₂O).

A continuación, mediando intensa agitación a 88,5 °C durante 80 minutos se añaden dosificadamente 5,505 kg/min del vidrio soluble más arriba mencionado y alrededor de 0,65 kg/min de un ácido sulfúrico (densidad 1,83 kg/l, 96 % de H₂SO₄). Esta adición dosificada del ácido sulfúrico se regula de tal manera que en el medio de reacción predomina un índice AZ de 20. A continuación, se detiene la adición del vidrio soluble y se continúa aportando el ácido sulfúrico hasta que se haya alcanzado un valor del pH de 4,5 (medido a la temperatura ambiente).

40 La suspensión obtenida es filtrada con una prensa de filtro de membrana y lavada con agua. La torta del filtro con un contenido de materiales sólidos de 19 % se licua con ácido sulfúrico acuoso y con un equipo de cizalladura. La alimentación del ácido silícico con un contenido de materiales sólidos de 17 % y un valor del pH de 3,0 se seca a continuación en una torre de toberas mediando adición dosificada de amoníaco.

45 El producto de micro perlas obtenido tiene una superficie según BET de 168 m²/g y una superficie según CTAB de 148 m²/g.

Ejemplo 1.3

50 En un reactor a base de un acero noble inoxidable con un sistema de agitación de hélice propulsora y un sistema de calefacción por envoltura doble se disponen previamente 1.550 l de agua así como 141,4 kg de un vidrio soluble (1,348 kg/l, 27,0 % de SiO₂, 8,05 % de Na₂O).

A continuación, mediando intensa agitación a 93 °C durante 80 minutos se añaden dosificadamente 5,505 kg/min del vidrio soluble más arriba mencionado y alrededor de 0,65 kg/min de un ácido sulfúrico (densidad 1,83 kg/l, 96 % de H₂SO₄). Esta adición dosificada de ácido sulfúrico se regula de tal manera que en el medio de reacción predomina un índice AZ de 20. A continuación, se detiene la adición del vidrio soluble y se continúa aportando el ácido sulfúrico hasta que se haya alcanzado un valor del pH de 5,0 (medido a la temperatura ambiente).

55 La suspensión obtenida es filtrada con una prensa de filtro de membrana y lavada con agua. La torta del filtro con un contenido de materiales sólidos de 21 % se licua con ácido sulfúrico acuoso y con un equipo de cizalladura. La alimentación del ácido silícico con un contenido de materiales sólidos de 18 % y un valor del pH de 4,0 se seca a continuación por atomización mediando adición dosificada de amoníaco y se granula con rodillos.

60 El producto granular obtenido tiene una superficie según BET de 126 m²/g y una superficie según CTAB de 118 m²/g.

Ejemplo 1.4

En un reactor a base de un acero noble inoxidable con un sistema de agitación de hélice propulsora y un sistema de calefacción por envoltura doble se disponen previamente 1.550 l de agua así como 141,4 kg de un vidrio soluble (1,348 kg/l, 27,0 % de SiO₂, 8,05 % de Na₂O)..

A continuación, mediando intensa agitación a 92 °C durante 100 minutos se añaden dosificadamente 5,505 kg/min del vidrio soluble más arriba mencionado y alrededor de 0,65 kg/min de un ácido sulfúrico (densidad 1,83 kg/l, 96 % de H₂SO₄). Esta adición dosificada del ácido sulfúrico se regula de tal manera que en el medio de reacción predomina un índice AZ de 20. A continuación, se detiene la adición del vidrio soluble y se continúa aportando el ácido sulfúrico hasta que se haya alcanzado un valor del pH de 5,0 (medido a la temperatura ambiente).

La suspensión obtenida es filtrada con una prensa de filtro de membrana y lavada con agua. La torta del filtro con un contenido de materiales sólidos de 22 % se licua con ácido sulfúrico acuoso y con un equipo de cizalladura. La alimentación del ácido silícico con un contenido de materiales sólidos de 19 % y un valor del pH de 3,8 se seca a continuación por atomización mediando adición dosificada de amoníaco y se granula con rodillos.

El producto granular obtenido tiene una superficie según BET de 130 m²/g y una superficie según CTAB de 113 m²/g.

Ejemplo 1.5

En un reactor a base de un acero noble inoxidable con un sistema de agitación de hélice propulsora y un sistema de calefacción por envoltura doble se disponen previamente 1.550 l de agua así como 141,4 kg de un vidrio soluble (1,348 kg/l, 27,0 % de SiO₂, 8,05 % de Na₂O).

A continuación, mediando intensa agitación a 92,0 °C durante 100 minutos se añaden dosificadamente 5,505 kg/min del vidrio soluble más arriba mencionado y alrededor de 0,65 kg/min de un ácido sulfúrico (densidad 1,83 kg/l, 96 % de H₂SO₄). Esta adición dosificada del ácido sulfúrico se regula de tal manera que en el medio de reacción predomina un índice AZ de 20. A continuación, se detiene la adición del vidrio soluble y se continúa aportando el ácido sulfúrico hasta que se haya alcanzado un valor del pH de 5,0 (medido a la temperatura ambiente).

La suspensión obtenida es filtrada con una prensa de filtro de membrana y lavada con agua. La torta del filtro con un contenido de materiales sólidos de un contenido de materiales sólidos de 21 % se licua con ácido sulfúrico acuoso y con un equipo de cizalladura. La alimentación del ácido silícico con un contenido de materiales sólidos de 19 % y un valor del pH de 4,0 se seca a continuación en una torre de toberas mediando adición dosificada de amoníaco.

El producto de micro perlas obtenido tiene una superficie según BET de 110 m²/g y una superficie según CTAB de 108 m²/g.

Ejemplo 1.6

En un reactor a base de un acero noble inoxidable con un sistema de agitación con hélice propulsora y un sistema de calefacción por envoltura doble se disponen previamente 1.550 l de agua así como 141,4 kg de un vidrio soluble (1,348 kg/l, 27,0 % de SiO₂, 8,05 % de Na₂O).

A continuación, mediando intensa agitación a 88,0 °C durante 100 minutos se añaden dosificadamente 5,505 kg/min del vidrio soluble más arriba mencionado y alrededor de 0,65 kg/min de un ácido sulfúrico (densidad 1,83 kg/l, 96 % de H₂SO₄). Esta adición dosificada de ácido sulfúrico se regula de tal manera que en el medio de reacción predomina un índice AZ de 20. A continuación, se detiene la adición del vidrio soluble y se continúa aportando el ácido sulfúrico hasta que se haya alcanzado un valor del pH de 5,0 (medido a la temperatura ambiente).

La suspensión obtenida es filtrada con una prensa de filtro de membrana y lavada con agua. La torta del filtro con un contenido de materiales sólidos de 22 % se licua con ácido sulfúrico acuoso y con un equipo de cizalladura. La alimentación del ácido silícico con un contenido de materiales sólidos de 20 % y un valor del pH de 3,0 se seca a continuación en una torre de toberas mediando adición dosificada de amoníaco.

El producto de micro perlas obtenido tiene una superficie según BET de 143 m²/g y una superficie según CTAB de 131 m²/g.

Otros datos físicos y químicos de los ácidos silícicos arriba mencionados se recopilan en la siguiente Tabla.

Ácido silícico del Ejemplo nº	BET	CTAB	DBP	Humedad	pH	Conductividad	Número de Sears V ₂	Número de Sears V ₂ / BET
	[m ² /g]	[m ² /g]	[g/(100g)]	[%]	[-]	[μS/cm]	[ml/(5 g)]	[ml/(5 m ²)]
1.1	123	119	272	4,8	5,6	610	24	0,195
1.2	168	148	265	5,5	6,0	700	26	0,155
1.3	126	118	207	5,1	5,1	810	22	0,175
1.4	130	113	204	5,2	6,2	720	22	0,169
1.5	110	108	271	5,1	5,5	930	25	0,227
1.6	143	131	258	4,8	5,7	580	26	0,182

Ejemplo 2

Ejemplo 2.1

Los ácidos silícicos precipitados 1.1 y 1.3 conformes al invento del Ejemplo 1 se investigaron en una mezcla de cauchos SBR en emulsión. Como estado de la técnica y como referencia se escogió el ácido silícico Ultrasil VN2 GR de la entidad Degussa AG con una superficie según CTAB de 125 m²/g.

5 La receta utilizada para las mezclas de cauchos se indica en la siguiente Tabla 2.1. En este caso la unidad phr significa partes en peso, referidas a 100 partes del caucho en bruto empleado.

Tabla 2.1

1ª Etapa	Referencia	A	B
Buna SBR 1712	137,5	137,5	137,5
Ultrasil VN2 GR	50	---	---
Ácido silícico según el Ej. 1.1	---	50	---
Ácido silícico según el Ej. 1.3	---	---	50
X50-S	3	3	3
ZnO	3	2	3
Ácido esteárico	1	1	1
Vulkanox 4020	2	2	2
Protektor G 3108	1,5	1,5	1,5
2ª Etapa			
Etapa discontinua 1			
3ª Etapa			
Etapa discontinua 2			
Vulkacit D/C	1,5	1,5	1,5
Vulkacit CZ/EG	1,5	1,5	1,5
Azufre	2,2	2,2	2,2

10 En el caso del polímero Buna 1712 se trata de un copolímero SBR polimerizado en emulsión de la entidad Buna DOW Leuna con un contenido de estireno de 23,5 % en peso y con una proporción de aceite de 37,5 phr. La X50-S es una mezcla de 50/50 de Si 69 [bis(3-trietoxisilil-propil)tetrasulfano] y de negro de carbono obtenible de la entidad Degussa AG. En el caso del Vulkanox 4020 se trata del 6PPD de la entidad Bayer AG y la Protektor G 3108 es una cera protectora contra el ozono de la entidad HB-Fuller GmbH. El Vulkacit D/C (DPG) y el Vulkacit CZ/EG (CBS) son unos productos comerciales de la entidad Bayer AG.

15 Las mezclas de cauchos se producen en un mezclador interno de modo correspondiente a la prescripción de mezcladura en la Tabla 2.2. En la Tabla 2.3 se recopilan los métodos utilizados para el ensayo de cauchos vulcanizados. Las mezclas se vulcanizan durante 18 minutos a 160 °C. La Tabla 2.4 muestra los resultados del ensayo de técnica de cauchos vulcanizados.

20 **Tabla 2.2**

Etapa 1	
Ajustes	
Equipo mezclador Werner & Pfleiderer tipo 1.5 N	
Número de revoluciones	45 min ⁻¹
Fricción	1:1,11
Presión de la estampa	5,5 bares
Volumen vacío	1,61
Grado de relleno	0,73
Temperatura de flujo de paso	90 °C
Proceso de mezcladura	
de 0 a 1 min	polímero
de 1 a 2 min	componentes de la 1ª etapa
2 min	limpiar
de 2 a 3 min	mezclar, ventilar
de 3 a 4 min	mezclar con 70 min ⁻¹ , ventilar
de 4 a 5 min	mezclar con 75 min ⁻¹ , salir
almacenamiento	durante 24 h a la temperatura ambiente

Etapa 2	
Ajustes	
Equipo mezclador como en la etapa 1 exceptuando:	
Número de revoluciones	70 min ⁻¹
Grado de relleno	0,71
Proceso de mezclado	
de 0 a 1 min	etapa discontinua 1 plastificar
de 1 a 3 min	temperatura de la tanda 150 °C mediante mantenimiento de la variación del número de revoluciones
3 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
Temperatura de flujo de paso	50 °C
Grado de relleno	0,69
Proceso de mezclado	
de 0 a 2 min	etapa discontinua 2, componentes de la etapa 3
2 min	salir y formar una lámina en bruto en laminador mezclador de laboratorio (diámetro 200 mm, longitud 450 mm, temperatura de flujo de paso 50 °C) homogeneizar: cortar 3* a la derecha 3* a la izquierda; voltear 3* con una ancha rendija entre rodillos (3,5 min) y 3* con una estrecha rendija entre rodillos (1 min) sacar la lámina en bruto

Tabla 2.3

Ensayo físico	Norma/condiciones
Comprobación en el vulcámetro, 160 °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
Valores de tensión 100 % y 500 % [MPa]	
Valor de tensión 500%/100% [-]	
Alargamiento de rotura [%]	
Dureza Shore A , 23 °C [-]	DIN 53 505
Rebote de bola (ball rebound), a 0 °C y 60 °C (%)	DIN EN ISO 8307, bola de acero 19 mm, 28 g véase el texto
Coeficiente de dispersión (%)	

- 5 El coeficiente de dispersión se determinó mediante la topografía de superficies incluyendo la corrección de Medalia (A. Wehmeier, "Filler Dispersion Analysis by Topography Measurements" [Análisis de la dispersión de materiales de carga por mediciones de la topografía], Report [informe] TR 820, Degussa AG, Advanced Fillers and Pigment Division [División de materiales de carga y pigmentos avanzados]) . El coeficiente de dispersión así determinado se correlaciona directamente con un grado de certidumbre de > 0,95 con el coeficiente de dispersión determinado por
- 10 un método óptico luminoso, tal como se determina p.ej. el por el Deutsche Institut für Kautschuktechnologie (Instituto Alemán para la Tecnología del Caucho) e.V., Hannover/Alemania. (H. Geisler, "Bestimmung der Mischgüte" [Determinación de la calidad de medición], presentado en el DIK-Workshop, 27-28 de Noviembre de 1997, Hannover/Alemania.

Tabla 2.4

Datos de mezclas en bruto	Referencia	A	B
Dmax-Dmin	11,5	11,8	11,6
t10%	4,9	4,6	4,6
t90%	9,8	9,6	9,5
Datos de materiales vulcanizados			
Valor de tensión de 100 %	1,0	1,0	1,0
Valor de tensión de 500 %	9,1	9,9	10,3
Valor de tensión de 500 %/100 %	9,1	9,9	10,3
Alargamiento a la rotura	530	500	520
Dureza Shore A	51	51	51
Rebote de bola a 0 °C	22,1	21,2	21,3
Rebote de bola a 60 °C	71,0	70,4	70,3
Coeficiente de dispersión	98	99	97

5 Tal como se reconoce con ayuda de los datos que se presentan en la Tabla 2.4, las mezclas A y B con los ácidos silícicos conformes al invento tienen un período de tiempo de vulcanización t90% más rápido que la mezcla de referencia. Junto a la vulcanización más rápida se pueden reconocer en particular ventajas en unos valores de tensión de 500 % más altos así como en el factor de refuerzo aumentado. Los rebotes de bola a 0 y 60 °C son comparables, de manera tal que no son de esperar ningunas mermas en el comportamiento de histéresis de la mezcla. La dispersión del ácido silícico conforme al invento es muy buena.

Ejemplo 2.2

10 Los ácidos silícicos precipitados 1.2 conformes al invento del Ejemplo 1 se investigaron en una mezcla de cauchos SBR/BR. Como estado de la técnica y referencia se escogió el ácido silícico Ultrasil 3370 GR de la entidad Degussa AG con una superficie según CTAB de 160 m²/g. La mezcla utilizada constituye una receta modelo para una mezcla de superficies de rodadura de PKW.

15 La receta utilizada para las mezclas de cauchos se indica en la siguiente Tabla 2.5. En este caso la unidad phr significa partes en peso, referidas a 100 partes del caucho en bruto empleado.

Tabla 2.5

1ª Etapa	Referencia	C
Buna VSL 5025-1	96	96
Buna CB 24	30	30
Ultrasil 3370 GR	80	---
Ácido silícico según el Ej. 1.2	---	80
X50-S	12,8	12,8
ZnO	2	2
Ácido esteárico	2	2
Naftolen ZD	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5
Protector G 3108	1	1

2ª Etapa		
Etapas discontinuas 1		

3ª Etapa		
Etapas discontinuas 2		
Vulkacit D/C	2,0	2,0
Vulkacit CZ/EG	1,5	1,5
Perkazit TBZTD	0,2	0,2
Azufre	1,5	1,5

20 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 con 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 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. La X50-S es una mezcla 50/50 de Si 69 [bis(3-trietoxisilil-propil)tetrasulfano] y de negro de carbono obtenible de la entidad Degussa AG. 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 Protector G 3108 es una cera protectora contra el ozono de la entidad HB-Fuller 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.

ES 2 391 272 T3

Las mezclas de cauchos se preparan en un mezclador interno de un modo correspondiente a la prescripción de mezclado dada en la Tabla 2.6. Adicionalmente a los métodos para el ensayo de cauchos vulcanizados mostrados en la Tabla 2.3, se utilizaron los métodos recopilados en la Tabla 2.7. Las mezclas se vulcanizan durante 15 minutos a 165 °C. La Tabla 2.8 muestra los resultados del ensayo técnico de cauchos vulcanizados.

5 **Tabla 2.6**

Etapa 1	
Ajustes	
Equipo mezclador	Werner & Pfleiderer tipo 1,5N
Número de revoluciones	70 min ⁻¹
Fricción	1:1,11
Presión de la estampa	5,5 bares
Volumen vacío	1,61
Grado de relleno	0,73
Temperatura de flujo de paso	70 °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, X50S
de 3 a 4 min	1/2 del material de carga, restantes componentes de la Etapa 1
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
Temperatura de flujo de paso	80 °C
Grado de relleno	0,70
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 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
Temperatura de flujo de paso	50 °C
Grado de relleno	0,69
Proceso de mezclado	
de 0 a 2 min	Etapa discontinua 2, componentes de la Etapa 3
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 voltar 5 * en el caso de una estrecha rendija entre rodillos (1 mm) y 5* en el caso de una ancha rendija entre rodillos (3,5 mm) y sacar la lámina en bruto

Tabla 2.7

Ensayo físico Comprobación en el vulcámetro, 165 °C Diferencia de momentos de rotación Dmax- Dmin [dNm] t10% y t90% [min]	Norma/condiciones DIN 53529/3, ISO 6502
Propiedades viscoelásticas 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 (-)	DIN 53 513, ISO 2856

Tabla 2.8

Datos de mezclas en bruto	Referencia	C
Dmax-Dmin	18,6	18,5
t10%	1,5	1,5
t90%	6,3	6,1
Datos de materiales vulcanizados		
Valor de tensión de 100 %	2,8	2,8
Valor de tensión de 300 %	13,4	14,7
Valor de tensión de 300 %/100 %	4,8	5,3
Alargamiento a la rotura	370	330
Dureza Shore A	66	66
Rebote de bola a 0 °C	15,3	15,2
Rebote de bola a 60 °C	61,4	61,6
E* (0 °C)	23,4	31,8
E* (60 °C)	8,8	9,0
tan δ (0 °C)	0,360	0,441
tan δ (60 °C)	0,129	0,110
Coeficiente de dispersión	95	99

- 5 Tal como se reconoce con ayuda de los datos dados en la Tabla 2.8, se confirman las ventajas en la cinética de vulcanización encontradas también en el Ejemplo 2.1 y de un refuerzo aumentado para la Mezcla C con el ácido silícico conforme al invento. Se encuentran además de esto ventajas en el comportamiento de histéresis de la Mezcla C. El factor de pérdidas tan δ (0°C) se ha aumentado, lo que indica un mejorado comportamiento de ha resbalamiento en húmedo y se ha disminuido el tan δ (60°C), lo cual habla en favor de una resistencia a la rodadura disminuida. Además, la calidad de dispersión de los ácidos silícicos conformes al invento es extraordinariamente alta con lo que se consiguen ventajas en la abrasión con la carretera.
- 10

REIVINDICACIONES

1. Ácido silícico de precipitación, caracterizado por los siguientes parámetros físicos y químicos

Superficie según CTAB	100 - 160 m ² /g, medida con la norma ASTM 3765 modificada, o respectivamente la norma NFT 45-007 (capítulo 5.12.1.3);
Superficie según BET	100 - 190 m ² /g, según la norma ISO 5794-1/Anejo D;
Índice de DBP	180 - 300 g/(100 g), medido con la norma DIN 53601 modificada;
Número de Sears V ₂	15 - 28 ml/(5 g)
Humedad	4 - 8 %, medido con la norma ISO 787-2 modificada
Relación del número de Sears V ₂ a la superficie según BET	de 0,150 a 0,280 ml (5 m ²).

5

2. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la superficie según BET es de 100 a 170 m²/g.

10

3. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** la superficie según CTAB es de 100 a 150 m²/g.

15

4. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizado porque** el número de Sears V₂ es de 20 a 28 ml (5 g).

20

5. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizado porque** el número de Sears V₂ es de 22 a 28 ml (5 g).

25

6. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, **caracterizado porque** el índice de DBP es de 200 a 250 g/(100 g).

30

7. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, **caracterizado porque** el índice de DBP es de 250 a 280 g/(100 g).

35

9. Procedimiento para la producción de ácidos silícicos de precipitación, en el que

40

- a) se dispone previamente una solución acuosa de un silicato de metal alcalino o de metal alcalino-térreo y/o de una base orgánica y/o inorgánica con un índice de álcali de 7 a 30,
- b) en esta carga previa se añaden dosificadamente mediando agitación a 55 hasta 95 °C durante 10 a 120 min al mismo tiempo un vidrio soluble y un agente de acidificación, de tal manera que durante la precipitación el índice AZ permanezca constante entre 7 y 30,
- c) se acidifica con un agente de acidificación a un valor del pH de aproximadamente 2,5 a 6, y
- d) se filtra, se lava y se seca.

45

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** el índice AZ está situado entre 15 y 25.

50

11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 o 10, **caracterizado porque** después de la etapa a) se realizan las etapas de

- b') detener la adición dosificada durante 30 a 90 minutos mediando mantenimiento de la temperatura y
- b'') a continuación a la misma temperatura durante 10 a 120, de manera preferida 10 a 60 minutos, añadir simultáneamente un vidrio soluble y un agente de acidificación, de manera tal que el índice AZ permanezca constante durante la precipitación.

55

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 u 11, **caracterizado porque**

durante las etapas b) y/o b') y/o b'') se efectúa una adición de una sal orgánica o inorgánica.

13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 hasta 12,

caracterizado porque

5 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 toberas.

10 14. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 9 hasta 13,

caracterizado porque

después de la desecación se lleva a cabo una granulación con un compactador de rodillos.

15. Ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8, o producidos de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 hasta 14,

15 **caracterizado porque**

sus superficies están modificadas con organosilanos de las fórmulas I hasta III



en las cuales significan

25 **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**,

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

n: 0, 1 ó 2,

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

m: 0 ó 1,

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

40 **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,

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

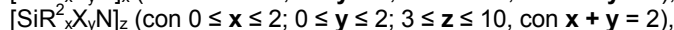
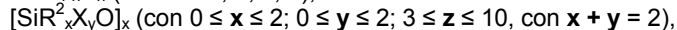
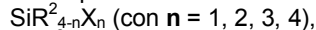
45 **Alquilo**: un radical hidrocarbilo saturado univalente, sin ramificar o ramificado, con 1 a 20 átomos de carbono, de manera preferida con 2 a 8 átomos de carbono,

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.

16. Ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8, o producidos de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 hasta 14,

caracterizado porque

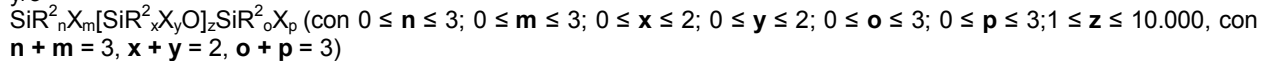
50 sus superficies están modificadas con compuestos orgánicos de silicio de la composición



55 $\text{SiR}^2_n\text{X}_m\text{OSiR}^2_o\text{X}_p$ (con $0 \leq n \leq 3; 0 \leq m \leq 3; 0 \leq o \leq 3; 0 \leq p \leq 3$, con $n + m = 3, o + p = 3$),

$\text{SiR}^2_o\text{X}_m\text{NSiR}^2_o\text{X}_p$ (con $0 \leq n \leq 3; 0 \leq m \leq 3; 0 \leq o \leq 3; 0 \leq p \leq 3$, con $n + m = 3, o + p = 3$),

y/o



significando

60 **R**²: radicales alquilo y/o arilo con 1 - 20 átomos de carbono, sustituidos y/o sin sustituir, y/o grupos alcoxi y/o alquenilo y/o alquinilo y/o grupos que contienen azufre, y

X: radicales de silanol, amino, tiol, halógeno, alcoxi, alquenilo y/o de hidrógeno.

17. Procedimiento para la producción de los ácidos silícicos de acuerdo con la reivindicación 15 o 16, **caracterizado porque**

- 5 los ácidos silícicos de precipitación se modifican con organosilanos en mezclas de 0,5 a 50 partes, referidas a 100 partes de un ácido silícico de precipitación, en particular de 1 a 15 partes, referidas a 100 partes del ácido silícico de precipitación, llevándose a cabo la reacción entre el ácido silícico de precipitación y un organosilano durante la preparación de la mezcla (in situ) o fuera de ella mediante aplicación por atomización y subsiguiente atemperamiento de la mezcla, por mezclado del organosilano y de la suspensión de ácido silícico con una desecación y un atemperamiento subsiguientes.
- 10 18. Utilización de ácidos silícicos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 17 en mezclas de elastómeros, mezclas de cauchos vulcanizables y/u otros materiales vulcanizados tales como cubiertas de neumáticos, superficies de rodadura de cubiertas, envolturas de cables, mangueras, correas de propulsión, cintas transportadoras, correas trapezoidales, revestimientos de cilindros, llantas, suelas de calzado, juntas de estanqueidad y elementos de amortiguación.
- 15 19. Utilización de los ácidos silícicos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 17 en separadores de baterías, como agentes antiapelmazantes, como agentes de mateado en pinturas y barnices, como soportes y 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 una masa para papel y en el sector de los cuidados personales.
- 20 20. Mezclas de cauchos vulcanizables y materiales vulcanizados que contienen como material de carga los ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la reivindicación 1, con los siguientes parámetros físicos y químicos

Superficie según CTAB	100 - 160 m ² /g
Superficie según BET	100 - 190 m ² /g
Índice de DBP	180 - 300 g/(100 g)
Número de Sears V ₂	15 - 28 ml/(5 g)
Humedad	4 - 8 %