

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 569**

51 Int. Cl.:  
**C01B 33/193** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06115480 .3**  
96 Fecha de presentación: **14.06.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1764344**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.03.2007**

54 Título: **Ácido silícico de precipitación con una distribución especial de tamaños de poros**

30 Prioridad:  
**09.09.2005 DE 102005043202**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.11.2012**

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

72 Inventor/es:  
**STENZEL, OLEG;**  
**LUGINSLAND, HANS-DETLEF;**  
**UHRLANDT, STEFAN y**  
**WEHMEIER, ANDRÉ**

74 Agente/Representante:  
**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 391 569 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 distribución especial de tamaños de poros

5 El presente invento se refiere a ácidos silícicos de precipitación, que presentan una distribución especialmente amplia de tamaños de poros de los poros, con un diámetro de poros menor que el del máximo de la derivada de la función de distribución de volúmenes de poros, al mismo tiempo que una pequeña microporosidad y una alta actividad para cauchos vulcanizados, a un procedimiento para su producción y a su utilización como material de carga para mezclas de cauchos vulcanizados.

10 El empleo de ácidos silícicos de precipitación en mezclas de elastómeros, tal como, por ejemplo, en mezclas para superficies de rodadura de cubiertas de neumáticos, es conocido desde hace mucho tiempo (documento de patente europea EP 0501227). Para la utilización de ácidos silícicos como material de carga reforzador en mezclas de cauchos, como las que encuentran utilización entre otras cosas para la producción de cubiertas rellenas de aire y artículos técnicos de caucho vulcanizado, se plantean unos altos requisitos. Ellos deben de ser incorporables y dispersables en un caucho de una manera fácil y buena y, en unión con un reactivo de acoplamiento, de manera preferida con un compuesto orgánico de silicio bifuncional, deben pasar a formar una unión química con el caucho, que conduzca al alto refuerzo pretendido de la mezcla de cauchos vulcanizados. La propiedad de refuerzo se puede afianzar en particular por unos altos valores estáticos de tensión y por un bajo valor de 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.

20 Además, es conocido por un experto en la especialidad que unos compuestos de bajo peso molecular, tales como p.ej. los compuestos orgánicos de silicio bifuncionales y los agentes aceleradores de la vulcanización, se pueden fisi- y quimiosorber en los poros del ácido silícico microporoso y de esta manera pueden ejercer en un grado solamente restringido su función como agente mediador de adhesión para cauchos o respectivamente como agente acelerador de la vulcanización para la reticulación de cauchos.

25 Además, es conocido por un experto en la especialidad que el reactivo de acoplamiento, usualmente un compuesto orgánico de silicio bifuncional conocido a partir de la cita de S. Wolff, "Chemical Aspects of Rubber Reinforcement by Fillers" [aspectos físicos del refuerzo de un caucho por materiales de carga], Rubber Chem. Technol. 69, 325 (1996), debe de modificar del modo más homogéneo y cuantitativo que sea posible la superficie eficaz para el caucho. La modificación puede efectuarse mediante un cubrimiento previo del ácido silícico en sustancia o en solución/suspensión (ex-situ) (U. Görl, R. Panenka, "Silanisierte Kieselsäuren - Eine neue Produktklasse für zeitgemäße Mischungsentwicklung" [Ácidos silícicos silanizados – una nueva clase de productos para el moderno desarrollo de mezclas], Kautsch. Gummi Kunstst. 46, 538 (1993)) así como durante la formulación de composiciones", folleto nº 34 presentado en el ACS Meeting, 4-6 de Abril del 2000, Dallas, Texas/EE.UU), constituyendo la modificación in situ el procedimiento que se ha de preferir y también el usualmente usado. Con el fin de garantizar una silanización rápida y cuantitativa de la superficie eficaz para el caucho, es necesario por lo tanto enriquecer a la superficie de una manera deliberada con grupos silanoles reactivos, junto a los cuales pueda efectuarse la sujeción del compuesto orgánico de silicio. El número de grupos silanoles puede ser cuantificado, entre otras cosas, como un número de Sears  $V_2$  (compárese R. K. Iler, "The Chemistry of Silica" [La química de la sílice], John Wiley & Sons (1979)). La estructura entre conglomerados de los ácidos silícicos es determinada usualmente mediante la medición del DBP (J. Behr, G. Schramm, "Über die Bestimmung der Ölzahl von Kautschukfüllstoffen mit dem Brabender-Plastographen" [Acerca de la determinación del índice de aceite de materiales de carga para cauchos con el plastógrafo de Brabender], Gummi Asbest Kunstst. 19, 912 (1966)). Un alto índice de DBP es necesario con el fin de garantizar una dispersión óptima del material de carga en el caucho. Es necesaria una humedad > 4 %, con el fin de garantizar una silanización rápida y completa de la superficie del ácido silícico con un compuesto orgánico de silicio (U. Görl, A. Hunsche, A. Müller, H. G. Koban, "Investigations into the Silica/Silane Reaction System" [Investigaciones en el sistema de reacción de sílice/silanos], Rubber Chem. Technol. 70, 608 (1997)). La humedad está situada típicamente entre 4 y 8 %.

50 En lo que se refiere a la producción de ácidos silícicos, son conocidos por un experto en la especialidad diferentes procedimientos. Así, se describieron unas precipitaciones a un valor constante del pH en el documento EP 0937755. Unos ácidos silícicos, que habían sido precipitados con un exceso constante de cationes, se divulgaron en el documento de patente alemana DE 10124298. En el documento de solicitud de patente europea EP 0755899 A2 y en el documento de patente de los EE.UU. US 4001379 se describieron unas precipitaciones con un índice de álcali (índice AZ) constante. Los ácidos silícicos para usos en cauchos vulcanizados se producen con frecuencia mediando mantenimiento de un valor constante del pH comprendido entre 7 y 10, véase p.ej. el documento EP 0901986 A1.

55 En el documento de solicitud de patente internacional WO 2003016215 se describen unos ácidos silícicos que tienen una relación de poros de  $V(d5-d50)/V(d5-d100) > 0,66$ . El documento EP 0942029 divulga a su vez unos ácidos silícicos para mezclas de elastómeros que tienen dos diferentes tipos de conglomerados.

A partir del documento EP 1295850 A1 se conocen unos ácidos silícicos de precipitación con una relación BET/CTAB mayor que 1,3. Además, a partir del documento EP 0983966 A1 se conocen unos ácidos silícicos dopados con  $Al_2O_3$ .

- 5 Una misión del presente invento fue la de poner a disposición unos ácidos silícicos de precipitación y un procedimiento para su producción, que sean idóneos especialmente bien como agentes reforzadores en mezclas de elastómeros. Además, se debe de poner a disposición un procedimiento para la producción de los ácidos silícicos conformes al invento.

Otras misiones no mencionadas explícitamente se establecen a partir de la conexión global de la memoria descriptiva, los ejemplos y las reivindicaciones.

- 10 Sorprendentemente, se encontró que el problema planteado por estas misiones se resuelve mediante los ácidos silícicos conformes al invento definidos con mayor detalla en la subsiguiente descripción así como en las reivindicaciones y en los Ejemplos.

Son objeto del presente invento unos ácidos silícicos de precipitación, que están caracterizados por los siguientes parámetros físicos y químicos

Una amplitud relativa $\gamma$ de la distribución de tamaños de poros	de 4,0 a 10,0 (g nm)/ml
Una superficie según BET	de 90 a 320 $m^2/g$ ,
Una superficie según CTAB	de 100 a 200 $m^2/g$ .
Un número de Sears $V_2$	de 25 a 40 ml/(5 g),
Una relación del número de Sears $V_2/CTAB$	de 0,16 a 0,28 ml/(5 $m^2$ ),
Un cociente de BET/CTAB	de 0,90 a 1,30.

- 15 Son objeto del invento también unos ácidos silícicos de precipitación que, junto a los parámetros mencionados, tienen, independientemente unos de otros, uno o varios de los siguientes parámetros físicos y químicos:

Una relación de BET/CTAB	desde mayor que 0,9 hasta 1,30
Un potencial zeta a un pH de 5	de -12 a -30 mV,
Un índice de DBP	de 200 a 330 g/(100 g),
Un diámetro de las partículas primarias	de 10 - 40 nm,
Un contenido de $Al_2O_3$	< 5 % en peso,
Un residuo de tamiz (Ro-Tap, > 300 $\mu m$ )	de 80 % en peso,
Una fracción de tamiz (Ro-Tap, < 75 $\mu m$ )	$\leq$ 10 % en peso,
Un contenido de carbono	de 0,1 a 20,0 % en peso.

- 20 y se presentan en forma de polvos o en forma de partículas aproximadamente con una forma esférica (microgranulados) o como granulados.

Un objeto adicional del presente invento es un procedimiento para la producción de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento.

- 25 Un objeto adicional del presente invento es la utilización de los ácidos silícicos conformes al invento en mezclas de elastómeros, mezclas de cauchos vulcanizables y/u otros materiales vulcanizados, tales como cubiertas de neumáticos, superficie de rodadura de cubiertas de neumáticos, envolturas de cables, mangueras, correas de propulsión, cintas transportadoras, correas trapezoidales, revestimientos de cilindros, llantas, suelas de zapatos, juntas de estanqueidad y elementos de amortiguación.

Otro objeto del invento son mezclas de elastómeros, mezclas de cauchos vulcanizables u otros materiales vulcanizados así como cubiertas de neumáticos, que contienen los ácidos silícicos conformes al invento.

- 30 Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento tienen, entre otras, la ventaja de que ellos, después de su incorporación en un caucho, dan lugar a una baja histéresis, por lo tanto en el caso de una carga mecánica-dinámica de la mezcla provocan una acumulación pequeña de calor y como consecuencia de ello generan p.ej. una baja resistencia a la rodadura de una cubierta de neumático. Además se consigue un buen coeficiente de dispersión y un alto refuerzo, con el fin de producir una pequeña abrasión de la cubierta de neumático.

- 35 Hasta ahora se pudieron conseguir unas distribuciones ampliadas de tamaños de poros solamente mediante mezclas de diferentes ácidos silícicos. En tales mezclas, las partículas de por lo menos dos diferentes ácidos silícicos se presentaban unas junto a otras en la mezcla. Esto está aparejado con algunas desventajas. Así, por una parte, se debe de llevar a cabo una etapa de mezclado adicional y se debe de asegurar que la mezcla sea suficientemente homogénea. Por lo tanto, un tal procedimiento no ha alcanzado hasta ahora ninguna relevancia

técnica. Con los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se ha conseguido por fin alcanzar una especial amplitud relativa  $\gamma$  de la distribución de los tamaños de poros en un único tipo de partículas de ácido silícico. Por el hecho de que en el caso de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento no se trata de una mezcla de diferentes tipos de partículas, se pudieron suprimir las desventajas antes mencionadas. Por consiguiente, los ácidos silícicos conformes al invento se diferencian de los ácidos silícicos descritos en el documento EP 0942029.

Otra ventaja adicional de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento es la densidad especialmente alta de grupos silanoles. 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. Éste es, por ejemplo, un silano bifuncional tal como el bis(3-trietoxisilil-propil)tetrasulfano o bis(3-trietoxisilil-propil)disulfano, 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.

En suma, las propiedades especiales de los ácidos silícicos conformes al invento y dentro de ellas en particular

- la alta amplitud relativa  $\gamma$  de la distribución de tamaños de poros,
- la alta densidad de grupos silanoles,
- la pequeña microporosidad,

conducen por consiguiente a las siguientes ventajas

- después de la incorporación en mezclas de elastómeros y de cauchos, a causa de la distribución de tamaños de poros, a una pérdida por histéresis extraordinariamente baja,
- en mezclas de elastómeros y cauchos, a causa de los valores de la superficie específica según CTAB, a un alto refuerzo y un mejorado comportamiento de abrasión,
- un buen comportamiento de dispersamiento al mismo tiempo que un buen comportamiento de incorporación en el caucho.

Junto a la pequeña microporosidad, también el bajo potencial zeta a un pH de 5 contribuye a una actividad para el caucho y a una densidad de reticulación ventajosamente altas.

Los objetos del invento se describen con detalle en lo sucesivo.

En el presente invento los conceptos de ácido silícico y de ácido silícico de precipitación se utilizan como sinónimos.

Los ácidos silícicos conformes al invento presentan una amplia distribución de tamaños de poros de los poros que tienen un diámetro de poro menor que el del máximo de la derivada de la función de distribución de volúmenes de poros, que se determina mediante una porosimetría de mercurio. Puesto que los ácidos silícicos pueden aparecer en diferentes formas de presentación – p.ej. en forma polvos, partículas con forma esférica o granulados –, con el fin de obtener un valor medido independiente de la forma de presentación, debe de efectuarse con anterioridad un tratamiento mecánico a presión del ácido silícico.

A continuación, el volumen de poros determinado mediante la porosimetría de mercurio se evalúa en el intervalo de 3,5 nm a 5  $\mu$ m. Para esto, sobre la base de los datos de la derivada logarítmica negativa del volumen acumulado de poros, se usa un algoritmo, que determina primeramente el diámetro de poro característico más frecuente. Éste está situado típicamente en el intervalo de 10 a 100 nm. Partiendo de este valor, se efectúa la evaluación ulterior de acuerdo con los datos dados en la parte experimental. Se obtiene por consiguiente una **amplitud relativa  $\gamma$  de la distribución de tamaños de poros**, que toma en cuenta distribuciones asimétricas de los tamaños de poros. Por consiguiente, la amplitud relativa  $\gamma$  es un rasgo característico, independiente de la forma de presentación y bien reproducible, que se ha de determinar, el cual describe solamente a los poros que tienen un diámetro más pequeño que los poros más frecuentes (compárese la Figura 1). Este intervalo de tamaños de poros corresponde predominantemente al volumen de poros entre las partículas primarias que han crecido y se han entrelazado para formar conglomerados de ácido silícico y permite hacer una declaración acerca de su conglomeración. La amplitud relativa  $\gamma$  de la distribución de tamaños de poros provoca después de una incorporación de los ácidos silícicos de precipitación en un caucho, entre otras cosas, una baja histéresis y garantiza por consiguiente una baja resistencia a la rodadura de una cubierta de neumático. La amplitud relativa  $\gamma$  de la distribución de tamaños de poros está situada en el intervalo de 4,0 a 10,0 (g nm)/ml, de manera preferida de 4,3 a 8,5 (g nm)/ml y de manera especialmente preferida de 4,5 a 8,5 (g nm)/ml así como de 4,5 a 7,5 (g nm)/ml.

Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento tienen además un alto número de **Sears  $V_2$**  absoluto. El número de Sears  $V_2$  es una medida para la descripción de los grupos silanoles del ácido silícico. El número de Sears

$V_2$  de los ácidos silícicos conformes al invento se encuentra situado preferiblemente en el intervalo de 26 a 40 ml/(5 g) de manera especialmente preferida de 26 a 36 ml/(5 g) y de manera muy especialmente preferida de 26 a 33 ml/(5 g) así como de 27 a 31 ml/(5 g).

5 Sin embargo, la indicación del número absoluto de los grupos silanoles a solas no siempre es apropiada con el fin de caracterizar de manera suficiente a un ácido silícico de precipitación; puesto que los ácidos silícicos de precipitación con una alta superficie tienen por regla general un más alto número absoluto de grupos silanoles que los ácidos silícicos de precipitación con una baja superficie. Por consiguiente, el número de Sears  $V_2$  debe de ser puesto en relación con la superficie del ácido silícico. Para el uso conforme al invento, la superficie según CTAB ha de considerarse como más importante que la superficie según BET, puesto que ella constituye una medida de la superficie accesible desde el exterior y por consiguiente está a disposición para reticulaciones con el sistema de caucho. Por lo tanto es importante el cociente de **número de Sears  $V_2$ /CTAB**. De esta manera, se puede representar el potencial de refuerzo generado por los grupos silanoles por unidad de superficie exterior incorporada y por consiguiente la superficie específica que es accesible para el partícipe en el acoplamiento. Los ácidos silícicos conformes al invento se distinguen por una relación del número de Sears  $V_2$  a la superficie CTAB grandemente aumentada en comparación con los ácidos silícicos de precipitación del estado de la técnica, de 0,16 a 0,28 ml/(5 m<sup>2</sup>). Es decir, que los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento tienen en particular con respecto a la superficie exterior un número muy alto de grupos silanoles. De manera preferida, la relación del número de Sears  $V_2$  a la superficie según CTAB está situada en el intervalo de 0,16 a 0,26 ml/(5 m<sup>2</sup>) y de manera especialmente preferida de 0,16 a 0,25 ml/(5 m<sup>2</sup>), de manera muy especialmente preferida de 0,17 a 0,24 ml/(5 m<sup>2</sup>) y de 0,19 a 0,24 ml/(5 m<sup>2</sup>).

La superficie específica **según CTAB** tiene una importancia decisiva predominantemente para la propiedad de refuerzo del ácido silícico (compárese la cita de Janzen, Kraus, Rubber Chem. Technol. 44, 1287 (1971)). El potencial de refuerzo aumenta con una superficie según CTAB creciente. Así, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se distinguen por una superficie según CTAB de 100 a 200 m<sup>2</sup>/g, de manera preferida de 105 a 195 m<sup>2</sup>/g, de manera especialmente preferida de 110 a 190 m<sup>2</sup>/g y de manera muy especialmente preferida de 110 a 180 m<sup>2</sup>/g así como 110 a 175 m<sup>2</sup>/g. En una forma especial de realización, la superficie según CTAB está situada en el intervalo de 100 a 139 m<sup>2</sup>/g y de manera preferida en el intervalo de 105 a 134 m<sup>2</sup>/g. En otra forma especial de realización, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento tienen una superficie según CTAB de 141 a 200 m<sup>2</sup>/g y de manera preferida de 145 a 190 m<sup>2</sup>/g y de 145 a 175 m<sup>2</sup>/g.

30 La superficie específica **según BET** describe la influencia del ácido silícico sobre el comportamiento de incorporación en el caucho, las propiedades de mezclas en bruto así como la cinética de vulcanización (compárese la cita de S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers" [Adsorción de gases en capas multimoleculares], J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938)). Así, los ácidos silícicos conformes al invento se distinguen por una superficie según BET de 90 a 320 m<sup>2</sup>/g, de manera preferida de 100 a 250 m<sup>2</sup>/g, de manera especialmente preferida de 105 a 220 m<sup>2</sup>/g así como de 105 a 160 m<sup>2</sup>/g y de 105 a 135 m<sup>2</sup>/g. En una forma especial de realización, los ácidos silícicos conformes al invento se distinguen por una superficie según BET de 125 a 250 m<sup>2</sup>/g, de manera preferida de 141 a 240 m<sup>2</sup>/g y de manera especial de 155 a 220 m<sup>2</sup>/g.

Otras informaciones acerca de la actividad superficial así como la capacidad de sujeción del reactivo de acoplamiento al ácido silícico así como la interacción entre el polímero y el ácido silícico se obtienen mediante la determinación del **potencial zeta**. En este caso se detectan las ondas sonoras, que salen de una suspensión acuosa del ácido silícico en el caso de un valor de pH previamente establecido en un campo eléctrico de alta frecuencia. Éstas resultan a causa de las cargas eléctricas superficiales del ácido silícico y constituyen por consiguiente una medida de los grupos silanoles disociados que están a disposición para una reacción, para la reacción de acoplamiento. Los ácidos silícicos conformes al invento pueden tener de manera ventajosa un potencial zeta o un pH de 5 de -12 a -30 mV. De manera preferida, el potencial zeta es de -12 a -25 mV, y de manera especialmente preferida es de -13 a -21 mV.

Se ha puesto de manifiesto además que una alta absorción de **DBP** de los ácidos silícicos conformes al invento es útil con el fin de conseguir una buena dispersión. Sin embargo, en este caso hay que tener en cuenta que mediante un eventual proceso de granulación se reduce el índice de DBP y por consiguiente una comparabilidad entre ácidos silícicos es admisible solamente dentro de una forma de presentación. Los ácidos silícicos conformes al invento pueden tener un índice de DBP de 200 a 330 g/(100 g). De manera preferida, el índice de DBP es de 250 a 330 g/(100 g) para un polvo y para partículas de forma esférica (microgranulados), y de 200 a 260 g/(100 g) para granulados.

55 Junto a la amplitud relativa  $\gamma$  de la distribución de tamaños de poros, el tipo de los poros, es decir si ellos son o no accesibles para el caucho, constituye un criterio adicional de los ácidos silícicos conformes al invento. El tipo de los poros es descrito por el cociente **BET/CTAB**. Un alto cociente BET/CTAB indica una microporosidad y por consiguiente una alta proporción de superficie "interna" - p.ej. accesible para la pequeña molécula de nitrógeno pero no para el caucho -. La relación BET/CTAB de los ácidos silícicos conformes al invento está situada en el intervalo de desde 0,90 hasta menor o igual que 1,60, de manera preferida en el intervalo de 1,08 a 1,50, de manera

especialmente preferida en el intervalo de 1,10 a 1,40, de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 1,10 a 1,30 y de manera particularmente preferida en el intervalo de 1,12 a 1,25.

5 Los ácidos silícicos conformes al invento pueden tener un contenido de óxido de aluminio de 0,001 a 5 % en peso, de manera preferida de 0,001 a 0,5 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,01 a 0,3 % en peso y de manera muy especialmente preferida de 0,01 a 0,15 % en peso.

10 Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento pueden presentarse en diferentes **formas de presentación**. P.ej. en forma de un polvo con un tamaño de partículas  $d_{50}$  de 1 a 80  $\mu\text{m}$ , determinado mediante difracción de rayos láser. Las partículas pulverulentas (= en forma de polvo) pueden tener una forma exterior irregular pero también una forma exterior regular, es decir que ellas pueden ser por ejemplo también esencialmente  
 15 de forma esférica. Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento pueden presentarse también en forma de partículas esencialmente de forma esférica (microgranulados) con un tamaño de partículas  $d_{50}$  de 80  $\mu\text{m}$  a 1.000  $\mu\text{m}$ , determinado mediante la **determinación del residuo de tamizado (Alpine)**. En el caso últimamente mencionado, los ácidos silícicos conformes al invento se producen preferiblemente mediante desecación en una torre de toberas, tal como se describe en el documento EP 0937755, y muestran una forma exterior característica para este método de desecación (véanse las Figuras en el documento EP 0937755). El contenido del documento EP 0937755 se incluye con ello explícitamente en el contenido de la presente solicitud. Si los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se presentan en forma de granulados ( $d_{50} > 1.000 \mu\text{m}$  (residuo de tamizado de Alpine)), entonces ellos tienen después de la granulación una distribución de tamaños de partículas tal que  
 20 **mediante la determinación del residuo de tamizado (Ro-Tap)** por lo menos un 80 % en peso de las partículas son mayores que 300  $\mu\text{m}$  y como máximo un 10 % en peso son menores que 75  $\mu\text{m}$ .

Los intervalos preferentes mencionados se pueden ajustar independientemente unos de otros.

Otro objeto del presente invento es un procedimiento para la producción de los ácidos silícicos conformes al invento, que comprende las siguientes etapas:

- 25 a) una disposición previa de una solución acuosa de un silicato de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo y/o de una base orgánica y/o inorgánica, teniendo la carga previa un índice de álcali de 20 a 40,  
 b) una adición dosificada simultánea de un silicato de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo y de un agente de acidificación en esta carga previa mediando agitación a 55 hasta 85°C hasta llegar al aumento de la viscosidad,  
 30 c) una interrupción de la adición dosificada durante 35 a 85 minutos, de manera preferida mediando mantenimiento de la temperatura alcanzada al final de la etapa b),  
 d) otra adición dosificada simultánea de un silicato de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo y de un agente de acidificación a una temperatura de 55 a 85 °C, de manera preferida a la misma temperatura que al final de la etapa b) o c), hasta que se haya alcanzado un contenido de materiales sólidos de 90 a 140 g/l,  
 35 g) una agitación posterior de la suspensión obtenida durante 1 a 120 minutos a 80 hasta 98 °C,  
 h) una acidificación con un agente de acidificación a un valor del pH de 2,5 a 5,0 y  
 i) una filtración y una desecación.

El momento del aumento de la viscosidad corresponde en este contexto al período de tiempo que transcurre hasta el fuerte aumento de la viscosidad de la suspensión de precipitación en la evolución de la precipitación, véase acerca de esto el documento EP 0643015.

40 De manera preferida, en por lo menos una de las etapas a) hasta h), de manera preferida en por lo menos una de las etapas b) hasta h), de manera especialmente preferida en las etapas b) hasta h), la suspensión de precipitación se somete a una fuerte cizalladura mediante un equipo de cizalladura adicional. De manera preferida, en las etapas b) y d) el ácido sulfúrico es añadido dosificadamente de manera directa a la cabeza cizalladora del equipo de cizalladura adicional, por lo que se garantiza inmediatamente una incorporación y una mezcladura intensas del ácido  
 45 en la suspensión de precipitación y por consiguiente se garantiza una distribución lo más homogénea y rápida que sea posible.

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 alcalino-térreos, los carbonatos de metales alcalinos, los hidrógeno-carbonatos de metales alcalinos y los silicatos de metales alcalinos. De manera preferida se utilizan un vidrio soluble y/o una lejía de sosa (= una solución de hidróxido de sodio).

Como agente de acidificación se utiliza de manera preferida ácido sulfúrico. Sin embargo, se pueden emplear también otros agentes de acidificación distintos, tales como HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> o CO<sub>2</sub>.

Como silicato de metal alcalino o de metal alcalino-térreo se utilizan de manera preferida un vidrio soluble (una solución de silicato de sodio con un módulo de peso de 2,0 a 3,5) y/u otros silicatos tales como silicato de potasio o calcio. De manera especialmente preferida se utiliza un vidrio soluble con un módulo de peso de 3,2 a 3,5 y una densidad de 1,30 a 1,45 kg/l.

- 5 El índice de álcali ajustado en la carga previa (etapa a) así como el índice de álcali durante las etapas b) y/o d) está situado entre 20 y 40, de manera preferida entre 20 y 35, de manera especialmente preferida entre 25 y 35.

10 La adición del silicato de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo y del agente de acidificación durante las etapas b) y/o d) se efectúa de manera preferida mediante el recurso de que el índice de álcali de la solución de reacción se mantiene constante durante la respectiva etapa de precipitación. Por el concepto de "constante" ha de entenderse que el índice de álcali durante la respectiva etapa de precipitación debe desviarse desde el valor nominal como máximo en un 2 %.

15 Los componentes aportados en las etapas b) y d) pueden tener en cada caso unas concentraciones y/o velocidades de afluencia en cada caso iguales o diferentes. En una variante del procedimiento, la concentración de los componentes empleados en ambas etapas es la misma, pero la velocidad de afluencia de los componentes en la etapa d) es mayor que en la etapa b). De manera especialmente preferida, la velocidad de afluencia de los componentes en la etapa d) es de un 125-140 % de la velocidad de afluencia en la etapa b).

A continuación de la etapa d), en el procedimiento conforme al invento se detiene la adición de los silicatos de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo y, eventualmente en la etapa

- 20 e) se aporta adicionalmente un agente de acidificación con una velocidad igual o modificada, mientras tanto que se siga aportando, hasta se haya alcanzado un valor del pH de 3 a 11, de manera preferida de 5 a 11 y de manera especialmente preferida de 7 a 10.

Con el fin de hacer variar la concentración del silicato de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo puesto a disposición, eventualmente en la etapa

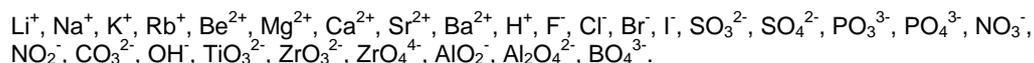
25 f) por adición dosificada de uno o varios compuestos de carácter básico tomados del conjunto formado por los hidróxidos de metales alcalinos, los hidróxidos de metales alcalino-térreos, los carbonatos de metales alcalinos, los hidrogeno-carbonatos de metales alcalinos y los silicatos de metales alcalinos, el valor del pH puede hacerse subir de nuevo hasta unos valores de 8 a 14, de manera preferida de 8 a 11 y de manera especialmente preferida de 9 a 10. de manera preferida se utilizan un vidrio soluble y/o una lejía de sosa.

30 La adición dosificada del agente de dosificación en la etapa e) o respectivamente del compuesto de carácter básico en la etapa f) se puede efectuar a 40 hasta 98 °C. De manera preferida la adición dosificada se efectúa a 55 hasta 95 °C y de manera especialmente preferida a la temperatura que se había escogido también para las etapas b) o d).

35 Además, se puede efectuar opcionalmente una adición adicional de sales orgánicas o inorgánicas durante las etapas a) hasta h). Esto puede ser llevado a cabo en solución o como un material sólido, en cada caso de una manera continua a lo largo del período de tiempo de la adición del silicato de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo y del agente de acidificación, o como una adición discontinua por tandas (batch). También es posible disolver las sales en uno o ambos componentes y luego añadirlas al mismo tiempo que éstos.

De manera preferida, la etapa e) se ejecuta en dos etapas. La velocidad de afluencia del agente de acidificación es en la primera etapa de manera preferida de un 90 a 110 % y en la segunda etapa parcial de manera preferida de un 40 a 60 % de la velocidad de afluencia de la etapa d).

40 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:



45 Como sales orgánicas son apropiadas las sales de los ácidos fórmico, acético y propiónico. Como catión se han de mencionar los citados iones de metales alcalinos o alcalino-térreos. La concentración de estas sales en la solución de adición puede ser de 0,01 a 5 mol/l. De manera preferida, se utiliza  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como sal inorgánica.

50 La filtración, la licuación (p.ej. según el documento DE 2447613) 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 mencionados en la memoria descriptiva. La filtración y el lavado del ácido silícico se efectúan

preferiblemente de un modo tal que la conductividad del producto final sea  $< 2.000 \mu\text{S}/\text{cm}$  y especialmente  $< 1.300 \mu\text{S}/\text{cm}$ .

5 De manera preferida, el ácido silícico conforme al invento es secado 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 un aparato secador de torre de toberas. Estas variantes de la desecación incluyen el funcionamiento con un atomizador, con una tobera para un solo material o para dos materiales, o con un lecho fluido integrado. La desecación por atomización se puede llevar a cabo p.ej. de acuerdo con el documento US 4094771.  
 10 Una desecación en una torre de toberas puede llevarse a cabo por ejemplo tal como se describe en el documento EP 0937755. Las partículas secadas por atomización pueden presentar unos diámetros medios situados por encima de  $15 \mu\text{m}$ , de manera preferida de  $15$  a  $80 \mu\text{m}$ , medidos mediante difracción de rayos láser. Las partículas secadas en la torre de toberas tienen preferiblemente unos tamaños medios de partículas, medidos mediante un análisis en tamiz (de Alpine), situados por encima de  $80 \mu\text{m}$ , en particular por encima de  $90 \mu\text{m}$ , de manera particularmente preferida por encima de  $200 \mu\text{m}$ . El contenido del documento US 4094771 y el del documento EP 0937755 se incluyen con ello explícitamente en el contenido de la presente solicitud.

La granulación se puede llevar a cabo por ejemplo con una prensa de rodillos del tipo WP 50N/75 de la entidad Alexanderwerk AG, de Remscheid.

20 De manera preferida, en este caso el producto pulverulento, sin ninguna adición de una cantidad adicional de agentes aglutinantes ni de líquidos se puede desairear a través de un sistema de alimentación horizontal con un tornillo sinfín simple por medio de un sistema de vacío, y al mismo tiempo se puede introducir entre los rodillos dispuestos verticalmente, apoyados por ambos lados. El polvo es prensado en este caso para formar un terrón y llevado mediante una machacadora al tamaño máximo deseado de los granulados.

25 Opcionalmente, el ácido silícico conforme al invento puede ser modificado con silanos, silazanos, compuestos de siloxanos y/o compuestos orgánicos de silicio lineales, cíclicos y/o ramificados. Los sustituyentes pueden consistir, por ejemplo, en radicales -SCN, -SH, -Cl, -NH<sub>2</sub>, -OC(O)CHCH<sub>2</sub>, -OC(O)C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>, -S, -S<sub>2</sub>, -S<sub>3</sub>, -S<sub>4</sub> y de compuestos alifáticos, olefinas, compuestos aromáticos, compuestos aril-aromáticos con y sin radicales hidroxilo, amino, alcoxi, silanol, cianuro, tiocianuro, halógeno, ácido sulfónico, éster de ácido sulfónico, ácido benzoico, éster de ácido benzoico, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, acrilato, metacrilato y/u organosilano.

30 De manera preferida se utilizan unos silanos bifuncionales, que por una parte hacen posible un acoplamiento con el material de carga que contiene grupos silanoles y por otra parte hacen posible un acoplamiento con el polímero. Ejemplos de estos compuestos orgánicos de silicio son:

35 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 y 3-amino-propil-trietoxi-silano. Otros compuestos orgánicos de silicio se describen en los documentos WO 99/09036, DE 10163945 y DE 10223658. El contenido de los mencionados documentos de patente se incluye con ello explícitamente en el contenido de la presente solicitud. En una forma preferida de realización del invento, se puede emplear como silano el bis(3-trietoxisilil-propil)tetrasulfano o el bis(3-trietoxisilil-propil)disulfano.

40 La modificación del ácido silícico de precipitación, opcionalmente granulado, sin granular, molido y/o sin moler, con uno o varios de los mencionados compuestos, 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 y muy especialmente de 1 a 10 partes, referidas a 100 partes del ácido silícico de precipitación, efectuándose la reacción entre el ácido silícico de precipitación y los mencionados compuestos 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 agente de modificación y de la suspensión de ácido silícico con una desecación y un atemperamiento subsiguientes (por ejemplo de acuerdo con los documentos DE 3437473 y DE 19609619) o de acuerdo con el procedimiento que se describe en los documentos DE 19609619 o DE 4004781.

50 El contenido de carbono del ácido silícico modificado es de 0,1 a 20 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 10 % en peso, y de manera especialmente preferida de 0,5 a 5 % en peso.

55 Un objeto adicional del presente invento es la utilización de ácidos silícicos en mezclas de elastómeros, mezclas de cauchos vulcanizables y/o demás materiales vulcanizados, tales como cubiertas de neumáticos, superficies de rodadura de cubiertas de neumáticos, envolturas de cables, mangueras, correas de propulsión, cintas transportadoras, correas trapezoidales, recubrimientos de cilindros, llantas, suelas de zapatos, juntas de estanqueidad y elementos de amortiguación.

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

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

Junto a unas mezclas, que exclusivamente contienen como materiales de carga los ácidos silícicos conformes al invento, con y sin el mencionado tratamiento posterior orgánico mencionado, 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:

- 10
- 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 m<sup>2</sup>/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.
- 15
- Ácidos silícicos pirógenos altamente dispersos, producidos por ejemplo mediante una 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.
- 20
- 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 m<sup>2</sup>/g y unos diámetros de las partículas primarias de 10 a 400 nm.
  - Óxidos e hidróxidos de aluminio sintéticos o naturales,
  - Silicatos naturales, tales como caolín y otros compuestos de dióxido de silicio que se presentan en la naturaleza.
- 25
- 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 mezclado se ajusta también aquí 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 a 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.

30

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 caucho, para la producción de las mezclas.

35

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.

40

45

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.

50

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

Para la producción de las cubiertas de neumáticos conformes al invento presentan interés especialmente unos cauchos de S-SBR polimerizados aniónicamente (SBR en solución) con una temperatura de transición vítrea situada por encima de -50 °C así como sus mezclas con cauchos diénicos.

55

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 hasta 200 °C. La forma de presentación o respectivamente de empleo de los ácidos silícicos puede realizarse tanto en forma de un polvo, o de un producto con forma esférica como en la de un granulado.

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 agentes activadores, tales como trietanolamina, un poli(etilenglicol) o hexanotriol. Estos compuestos son conocidos en la industria del caucho.

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 guanidinas, 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.

La vulcanización de las mezclas de cauchos conformes al invento puede efectuarse 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 auxiliares para cauchos y con el compuesto orgánico de silicio, puede ser llevada a cabo en unos equipos mezcladores conocidos, tales como rodillos, mezcladores internos y extrusores mezcladores.

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 de neumáticos para el verano, para el invierno y para todo el año, cubiertas de neumáticos para coches automóbiles (PKW), cubiertas de neumáticos para vehículos útiles, cubiertas de neumáticos para motocicletas, partes y piezas de subestructuras de cubiertas de neumáticos, envolturas de cables, mangueras, correas de propulsión, cintas transportadoras, revestimientos de cilindros, suelas de zapatos, anillos de estanqueidad y elementos de amortiguación.

Las mezclas de cauchos conformes al invento son apropiadas en particular para la producción de superficies de rodadura de cubiertas de neumáticos para PKW y motocicletas, pero también de cubiertas de neumáticos para vehículos útiles con una disminuida resistencia a la rodadura al mismo tiempo que una buena resistencia a la abrasión y 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 Technology 2003 en Hamburgo del Dr. W. Niedermeier).

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 del contenido de materiales sólidos de tortas de filtro**

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

Para esto, 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 cm<sup>3</sup>. 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 (FG) en % según

$$FG = A / E * 100 \%$$

con A = pesaje de salida en g y E = pesaje de entrada en g.

#### **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. 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 en la torta del filtro. A continuación, la torta del filtro se lava con 100,0 ml de agua destilada. La torta del filtro lavada es transferida a una cubeta de porcelana tarada y secada a  $105 \pm 2$  °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 ( $m_{\text{muestra}}$ ).

Se determina el contenido de materiales sólidos según:

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

#### **Determinación del contenido de materiales sólidos de una alimentación de ácido silícico**

La alimentación de ácido silícico es secada en el aparato secador por IR (infrarrojos) hasta llegar a la constancia del peso. La pérdida por desecación se compone predominantemente de la humedad del agua.

En una cubeta tarada de aluminio se introducen y rellenan 2,0 g de una alimentación de ácido silícico y se cierra la tapa de la unidad de desecación por IR (de la entidad Mettler, tipo LP 16). Después de haber apretado la tecla de comienzo, empieza la desecación de la suspensión a 105°C, que es terminada automáticamente, cuando la disminución del peso por unidad de tiempo queda por debajo del valor de 2 mg/(120 s).

La disminución del peso en % es indicada directamente por el aparato en el caso de una elección de la modalidad de 0-100 %. El contenido de material sólido se establece según

$$\text{Contenido de material sólido en \%} = 100 \% - \text{disminución del peso en \%}$$

#### **Determinación del índice de álcali**

La determinación del índice de álcali (índice AZ) describe 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 averigua de esta manera el contenido de álcali libre en la solución o respectivamente suspensión.

El aparato medidor del pH (de la entidad Knick, tipo: 766, medidor del pH Calimatic con 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 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 de 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.

#### **Determinación del valor del pH**

La determinación del valor del pH del ácido silícico se efectúa en forma de una suspensión acuosa al 5 % a la temperatura ambiente apoyándose en la norma DIN EN ISO 787-9. Frente a los datos preestablecidos de esta norma se modificaron los pesajes de entrada (5,00 g de un ácido silícico por 100 ml de agua desionizada).

**Determinación de la conductividad eléctrica**

5 La determinación de la conductividad eléctrica de un ácido silícico se lleva a cabo en forma de una suspensión acuosa al 4 % a la temperatura ambiente apoyándose en la norma DIN EN ISO 787-14. Frente a los datos preestablecidos por esta norma se modificaron los pesajes de entrada (4,00 g de un ácido silícico por 100 ml de agua desionizada).

**Determinación de la humedad**

10 La humedad de un ácido silícico es determinada según la norma ISO 787-2 después de una desecación durante 2 horas en un armario de desecación de aire circulante a 105 °C. Esta pérdida por desecación se compone predominantemente de la humedad del aire.

**Determinación de la superficie según BET**

15 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 medidor AREA-meter (de la entidad Ströhlein, JUWE).

**Determinación de la superficie según CTAB**

20 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 apoyándose en la norma ASTM 3765, o respectivamente NFT 45-007 (capítulo 5.12.1.3).

25 La adsorción de CTAB se efectúa en una solución acuosa mediando agitación y tratamiento con ultrasonidos. El CTAB no adsorbido, en exceso, se determina por retrovaloración con NDSS (solución de dioctil-sulfosuccinato de sodio, solución "Aerosol OT") con un Titroprozessor (procesador de valoración), estando dado el punto final por el máximo del enturbiamiento de la solución y siendo determinado con un fototrodo (Phototrode). La temperatura durante todas las operaciones llevadas a cabo es de 23 - 25 °C, con el fin de impedir una separación del CTAB por cristalización. La retrovaloración se basa en la siguiente ecuación de reacción:

30

**Aparatos:**

35 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  
40 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 membranas 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**

45 Las soluciones de CTAB ( $C_{\text{CTAB}} = 0,015 \text{ mol/l}$  en agua desionizada) y de NDSS (concentración = 0,00423 mol/l en agua desionizada) se adquieren en estado presto para el uso (de la entidad Bernd Kraft GmbH, 47167 Duisburgo: nº de encargo 6056.4700 de la solución de CTAB 0,015 mol/l; nº de encargo 6057.4700 de la solución de NDSS 0,00423 mol/l), se conservan a 25 °C y se consumen en el transcurso de un mes.

50

**Realización****1. Valoración a ciegas**

55 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  $1.000 \pm 20 \text{ mV}$  (correspondiendo a una transparencia de 100 %).

60 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  $V_A$  de una solución de NDSS en ml. Cada valoración ha de realizarse como una determinación por triplicado.

## 2. Adsorción

5 10,0 g del ácido silícico pulverulento, de forma esférica o granulado, con un contenido de humedad de  $5 \pm 2 \%$  (eventualmente el contenido de humedad se ajusta por desecación a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  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 (pesaje de entrada E) 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 ( $T_1$ ). El recipiente para valoración se cierra con una tapa y se agita como máximo durante un minuto con un agitador Ultra Turrax T 25 (árbol de agitación KV-18G, diámetro 18 mm) a 18.000 rpm (revoluciones por minuto) 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. Potencia efectiva de 100 W o respectivamente potencia de punta de 200 W) a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . A continuación, se efectúa una inmediata filtración a presión a través de un filtro de membranas con una presión de nitrógeno de 1,2 bares. La fracción previa de 5 ml se desecha.

## 3. Valoración

25 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 llegar al enturbiamiento máximo. Se determina el consumo  $V_B$  de la solución de NDSS en ml. Cada enturbiamiento ha de comprobarse como una determinación en triplicado.

### Cálculo

$$35 \quad \text{CTAB (no corregido por la humedad)} = \frac{V_A - V_B}{V_A} \cdot \frac{C_{\text{CTAB}} \cdot M_{\text{CTAB}} \cdot T_1 \cdot P}{E}$$

$V_A$  = consumo de una solución de NDSS en ml en el caso de la valoración de la muestra a ciegas

40  $V_B$  = consumo de una solución de NDSS en ml en el caso de la utilización del material filtrado

40  $C_{\text{CTAB}}$  = concentración de la solución de CTAB en mol/l

$M_{\text{CTAB}}$  = masa molecular de CTAB = 364,46 g/mol

45  $T_1$  = cantidad añadida de solución de CTAB en l

$P$  = necesidad de espacio del CTAB =  $578,435 \text{ m}^2/\text{g}$

50  $E$  = pesaje de entrada del ácido silícico

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

$$55 \quad \text{CTAB} = \frac{\text{CTAB (no corregido por la humedad) en } \text{m}^2/\text{g} \cdot 100 \%}{100 \% - \text{humedad en } \%}$$

La humedad del ácido silícico es determinada mediante el método descrito en "determinación de la humedad"

### Determinación de la absorción de DBP

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

65 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  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  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 salida del captador de momentos de torsión). En el caso de granulados se utiliza la fracción de tamiz de 1 a 3,15 mm (con tamices de acero noble 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  
 5 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 introducción y la mezcladura se efectúan con un consumo de fuerza solamente pequeño y se vigilan con ayuda del indicador digital. Hacia el final de la determinación, la  
 10 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 de 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.

15 La absorción de DBP se indica en g/(100 g) y se calcula con ayuda de la siguiente fórmula

$$DBP = \frac{V * D * 100}{E} * \frac{g}{100 g} + K$$

con

DBP = absorción de DBP en g/(100 g)

20 V = consumo de DBP en ml

D = densidad de DBP en g/ml (1,047 g/ml a 20 °C)

E = pesaje de entrada de ácido silícico en g

25

K = valor de corrección según la tabla de correcciones de la humedad en g/(100 g)

La absorción de DBP está definida para el ácido silícico anhidro secado. En el caso de la utilización de ácidos silícicos de precipitación húmedos, se ha de tomar en cuenta el valor de corrección K para el cálculo de la absorción de DBP. Este valor se puede determinar con ayuda de la siguiente Tabla de correcciones, p.ej. un contenido de  
 30 agua del ácido silícico de 5,8 % significaría una adición de 33 g/(100 g) para la absorción de DBP. La humedad del ácido silícico se determina según el método “Determinación de la humedad o respectivamente de la pérdida por desecación”.

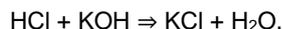
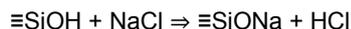
35 Tabla de correcciones para la absorción de ftalato de dibutilo

% de humedad	% de humedad				
	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 número de Sears**

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<sub>2</sub>)  
 40 como medida para el número de grupos silanoles libres.

Para el método de determinación sirven como fundamento las siguientes reacciones químicas, debiendo simbolizar ≡SiOH a un grupo silanol del ácido silícico:



## 5 Realización

10,00 g de un ácido silícico pulverulento, de forma esférica o granular con  $5 \pm 1$  % de humedad, se desmenuzan durante 60 segundos con un molino universal IKA M 20 (550 W; 20.000 rpm). Eventualmente, el contenido de humedad de la sustancia de partida se debe de ajustar mediante desecación a 105 °C en un armario de desecación o por un humedecimiento uniforme y el desmenuzamiento se debe de repetir. 2,50 g del ácido silícico tratado de esta manera se pesan 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. (análiticamente 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, y un diámetro de 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 la muestra 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 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. Se escoge un modo dinámico de valoración con las siguientes condiciones marginales: un volumen incremental de valoración desde  $V_{\min} = 0,05$  ml hasta  $V_{\max} = 1,0$  ml; un período de tiempo de espera entre las adiciones de volúmenes  $t_{\min} = 2,0$ s hasta  $t_{\max} = 20,0$  s. El consumo de una solución de KOH o respectivamente de HCl en ml hasta llegar a un pH de 6,00 corresponde a  $V_1'$ . Después de esto se añaden dosificadamente 20,0 ml de una solución de cloruro de sodio (250,00 g de NaCl p. A. completados hasta 1 l con agua desionizada). Con 0,1 mol/l de KOH se prosigue luego la valoración hasta llegar al valor del pH de 9,00. El consumo de 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).

## 35 Determinación de la amplitud relativa y de la distribución de tamaños de poros

De acuerdo con este método, la amplitud relativa  $\gamma$  de la distribución de tamaños de poros de un ácido silícico se determina mediante la porosimetría de mercurio. El método está basado en la intrusión de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133 (con una tensión superficial de 480 mN/m y con un ángulo de contacto de 140°), utilizándose un aparato Autopore IV 9500 de la entidad Micromeritics.

El ácido silícico es sometido a un tratamiento por compresión antes de la medición. Se usa para esto una prensa hidráulica manual Manual Hydraulic Press (número de encargo 15011 de la entidad Specac Ltd., River House, 97 Cray Avenue, Orpington, Kent BR5 4HE, Reino Unido). En tal caso se pesan e introducen en una "estampa para gránulos" [en inglés pellet die], con un diámetro interno de 13 mm de la entidad Specac Ltd., 250 mg de un ácido silícico y se cargan con 1 t de acuerdo con el indicador. Esta carga es mantenida durante 5 s y eventualmente regulada de modo posterior. A continuación la muestra es descomprimida y secada durante 4 h a  $105 \pm 2$  °C en un armario de desecación con aire circulante.

El pesaje de entrada del ácido silícico en el penetrómetro del tipo 10 se efectúa con una exactitud de 0,001 g y se escoge para obtener una buena reproducibilidad de la medición de tal manera que el "volumen de vástago usado" [stem volume used], es decir el volumen de Hg consumido porcentualmente para llenar el penetrómetro, sea de 20 % a 40 %. A continuación el penetrómetro se evacua lentamente hasta 50  $\mu\text{m}$  de Hg y se deja durante 5 min a esta presión.

La manipulación del aparato Autopore se efectúa de acuerdo con las instrucciones de manipulación con el programa lógico Software Version IV 1.05. Cada medición es corregida por una medición en vacío del penetrómetro. El intervalo de medición es de 0,0025 - 420 MPa, utilizándose por lo menos 136 puntos de medición en equilibrio (criterio específico para el aparato de 10 s) (en el intervalo de 0,0025 - 0,25 MPa: 30 puntos, en el intervalo de 0,25 - 15 MPa: 53 puntos, en el de 15 - 150 MPa: 40 puntos, en el intervalo de 150 - 420 MPa: 13 puntos). Eventualmente el programa lógico introduce otros puntos de medición, cuando el volumen de intrusión incremental es  $> 0,04$  ml/g. El alisamiento de la curva de intrusión se efectúa mediante la función "diferencial lisa" [smooth differentiale] del programa lógico del aparato.

Con el fin de determinar la amplitud relativa  $\gamma$  de la distribución de tamaños de poros, sobre la base de los datos de la derivada logarítmica negativa de la curva de intrusión en el intervalo de diámetros de poros de 3,5 nm a 5  $\mu$ m se usa el siguiente algoritmo:

5 El algoritmo usa una ventana móvil, que procede de grandes diámetros de poros, a partir de tres puntos de medición consecutivos de la derivada logarítmica negativa de la curva de intrusión y establece una parábola a través de los puntos. El máximo de la parábola es definido como el máximo A buscado con un diámetro de poros "a". Se controla si el punto "a" está situado en el intervalo de diámetros de poros buscados y se representa el máximo global de la derivada logarítmica negativa de la curva de intrusión. Cuando no es éste el caso, la ventana es desplazada por un punto, nuevamente se establece a su través  
10 una parábola, y se repite el proceso tantas veces hasta que se cumplan ambos criterios. Entonces B es definido como 0,300 A. "b" representa el diámetro de poros de la curva, que es menor que "a", con el que se alcanza por primera vez el valor B. Finalmente, la amplitud relativa " $\gamma$ " de la distribución de tamaños de poros se define como  $\gamma = (a-b)/(A-B) = (a-b)/(0,7 A)$ , teniendo a y b las unidades de nanómetros y  $\gamma$  la unidad de (g nm)/ml.

15 Un típico transcurso de las curvas de la derivada logarítmica negativa del volumen de poros V acumulado según la ecuación 1 en lo que se refiere al diámetro de poros x con "i" puntos de medición y las características a, b, A así como B, se representa en la Figura 1.

Ecuación 1:

$$\frac{dV}{d \log x} = \frac{dV}{\frac{1}{x} dx} = x \frac{dV}{dx}$$

$$x \frac{dV}{dx} \approx x \frac{\Delta V}{\Delta x} \Big|_{\Delta x = x_i - x_{i-1}} = x_i \frac{V_i - V_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} \approx x_i \frac{V_{i+1} - V_{i-1}}{x_{i+1} - x_{i-1}}$$

### **Determinación del potencial Zeta**

De acuerdo con este método, el potencial Zeta de un ácido silícico a un pH de 5 se mide mediante la amplitud electrocinética del sonido (ESA).

25 Para esto, en primer lugar se seca la muestra a 105°C  $\pm$  2°C durante 5 h hasta la constancia del peso y después de esto se preparan 100 ml de una suspensión con 1 % en volumen de ácido silícico en agua destilada. La densidad de partículas que es necesaria para esto se determina mediante una picnometría de He (norma DIN 66137-2). El dispersamiento se efectúa durante 5 minutos mediante una barra de ultrasonidos (Bandelin Sonopuls HD2200 con el convertidor de ultrasonidos UW2200, potencia 100 %, ciclo 8 (impulso de 80 %, es decir 0,8 s con potencia y 0,2 s con pausa) con una corneta reforzadora SH 213 G bandeja de titanio TT 13, Ø 13 mm, profundidad de inmersión 1  
30 cm) en un vaso de precipitados con una capacidad de 150 ml (altura 9,5 cm, diámetro exterior 5 cm), que es enfriado en un baño de hielo durante el período de tiempo del tratamiento con ultrasonidos.

La suspensión llevada a la temperatura ambiente es agitada con un agitador magnético y bombeada por medio de una bomba peristáltica a través del sensor PPL-80 del aparato ESA-8000 de la entidad Matec. Se efectúa la valoración potenciométrica automática a la temperatura ambiente con HNO<sub>3</sub> 5 molar y un "tiempo de retraso" [delay time] de 30 s hasta llegar a un valor del pH de 5. Si el valor inicial de pH de la suspensión fuese < 5, entonces se efectuaría la valoración con una solución de NaOH 5 molar hasta llegar a un valor del pH de 5. La evaluación se efectúa mediante el programa lógico del aparato Version pcava 5.94.

Se calcula el potencial Z a un pH de 5

$$\zeta = \frac{ESA \cdot \eta}{\phi \cdot \Delta \rho \cdot c \cdot |G(\alpha)| \cdot \epsilon}$$

siendo

$\zeta$  el potencial Zeta [ $10^{-3}$  V]

ESA la amplitud electrocinética del sonido a un pH de 5 [Pa m/V]

$\varphi$  la fracción volumétrica (0,01)

5  $\Delta\rho$  la diferencia de densidades entre las partículas (véase arriba) y el líquido (0,997 kg/l)

c velocidad del sonido en la suspensión (1.490 m/s)

$\eta$  viscosidad del líquido (0,89 cP menos 2 % por cada desviación en °C desde 25 °C)

$\epsilon$  constante dieléctrica de la suspensión (78,36 As/Vm)

10  $|G(\alpha)|$  es la corrección por inercia (función del radio de partículas y de la densidad, véase el manual). Para la determinación se necesita el valor del radio medio de las partículas, que es determinado mediante dispersión dinámica de la luz con ayuda de la anterior suspensión tratada con ultrasonidos. Para esto se utiliza el aparato Horiba LB-500 (radio = 0,5 x media de la distribución ponderada en volumen de las partículas, nivel de cálculo = 50, espesor de la cubeta 1 cm, modelo óptico: Índice de refracción del líquido real = 1,333; Índice de refracción del material real = 1,45; imaginario = 0,01).

### **Determinación del tamaño de partículas mediante difracción de rayos láser**

20 El uso de la difracción de rayos láser para la determinación de tamaños de partículas de polvos se basa en el fenómeno de que unas partículas dispersan a una luz monocromática en todas las direcciones con un diverso modelo de intensidades. Éste dispersamiento es dependiente del tamaño de partículas. Cuanto más pequeñas son las partículas, tanto mayores son los ángulos de dispersión.

La preparación previa de las muestras y la medición (enjuague del módulo, etc) se efectúan en el caso de un ácido silícico de precipitación hidrófilo, con agua VE (totalmente desionizada) y en el caso de un ácido silícico de precipitación, que no se puede mojar suficientemente con agua, con etanol puro.

25 Antes del comienzo de la medición se hacen funcionar en caliente durante 2 h el aparato de difracción de rayos láser LS 230 (de la entidad Coulter) y el módulo de líquido (Small Volume Module Plus, 120 ml, de la entidad Coulter), el módulo se enjuaga tres veces con agua VE, se calibra y se enjuaga tres veces con etanol en el caso de ácidos silícicos de precipitación hidrófobos.

30 En la regleta de regulación del programa lógico (Software) del aparato se escoge a través del punto del menú "medición" la ventana de fichero "calcular el modelo opt." y se establece el índice de refracción en un fichero .rfd de la siguiente manera: l. real = 1,332 (1,359 para el etanol); índice de refracción del material real = 1,46; imaginario = 0,1; factor de forma 1. Adicionalmente, en esta ventana de fichero se escogen los siguientes puntos: medición del desfase, ajuste, medición del fondo, ajuste de la concentración de medición, introducción de la información de la muestra, introducción de la información de la medición, período de tiempo de medición 60 s, número de mediciones 35 1, sin datos PIDS, con distribución de tamaños. La velocidad de bombeo es ajustada en el aparato a 30 %.

40 Se efectúa la adición de la suspensión homogénea de 1 g de un ácido silícico en 40 ml de agua VE con una pipeta de una sola vía que tiene una capacidad de 2 ml dentro del módulo para líquido del aparato, de tal manera que se alcance una concentración constante con una absorción de la luz de 8 a 12 % y el aparato avisa "OK" (= conforme). La medición se efectúa a la temperatura ambiente. A partir de la curva de datos en bruto, el programa lógico, sobre la base de la distribución de volúmenes tomando en consideración la teoría de Mie y el parámetro de modelo óptico (fichero de .rfd), calcula la distribución de tamaños de partículas y el valor de  $d_{50}$  (valor de la mediana).

### **Determinación del residuo de tamiz (Alpine)**

45 En el caso de esta determinación del residuo de tamiz se trata de un tamizado con chorros de aire apoyándose en la norma DIN ISO 8130-1 mediante un aparato de tamiz con chorros de aire S 200 de la entidad Alpine. Para la determinación de los valores de  $d_{50}$  de microgranulados y granulados se emplean para esto también unos tamices con una anchura de mallas > 300  $\mu\text{m}$ . Con el fin de determinar el valor de  $d_{50}$ , los tamices se tienen que escoger de tal manera que ellos proporcionen una distribución de tamaños de partículas, a partir de la cual se pueda determinar el valor de  $d_{50}$  de acuerdo con la Figura 2. La representación gráfica y la evaluación se efectúan de una manera análoga a la de la norma ISO 2591-1, capítulo 8.2.

50 Por el valor de  $d_{50}$  se ha de entender el diámetro de partículas en la distribución acumulativa de tamaños de partículas, en la que un 50 % de las partículas tienen un diámetro de partículas menor que/como las partículas con el diámetro de partículas del valor de  $d_{50}$ .

**Determinación del residuo de tamiz (Ro-Tap)**

Con este método se determina mediante tamizado la proporción de partículas más gruesas (> 300 µm) y la proporción de partículas más finas (< 75 µm) de unos granulados.

- 5 Se utilizan un colador de tamiz, un tamiz de análisis con un tejido de tamiz metálico (DIN ISO 565 T.2, anchura de mallas nominal 75 µm), un tamiz para análisis con un tejido de tamiz metálico (DIN ISO 565 T.2, anchura de mallas nominal 150 µm), así como un tamiz para análisis con un tejido de tamiz metálico (DIN ISO 565 T.2, amplitud de mallas nominal 300 µm) en cada caso con un diámetro del tamiz de 200 mm. La torre de tamices es introducida en el orden de sucesión mencionado en una máquina tamizadora para análisis Ro-Tap B 8260 con un reloj conmutador de la entidad Tyler y se transfiere una cantidad de muestra homogénea de 100,00 g del granulado de ácido silícico sobre el tamiz más superior. La tapa del tamiz y el golpeador se colocan encima y el tamizado se efectúa con un movimiento circular y de golpeo durante 5 min.

- 15 Los residuos de tamiz (Ro-Tap) se determinan de acuerdo con  
Fracción de tamiz (Ro-Tap < 75 µm) en % =  $(A_S/E) * 100$  %, así como  
Residuo de tamiz (Ro-Tap < 300 µm) en % =  $(A_{300}/E) * 100$  %  
con

$A_S$  = pesaje de salida del residuo en el colador de tamiz, en g,  
 $A_{300}$  = pesaje de salida del residuo sobre el tamiz con una amplitud de mallas nominal 300 µm, en g  
y E = pesaje de entrada en g.

**Determinación del contenido de carbono**

- 20 La determinación del contenido de carbono en ácidos silícicos se efectúa mediante un aparato analizador elemental LECO CS 244. En este caso, un ácido silícico es pesado e introducido en un crisol de material cerámico, es provisto de aditivos para combustión y calentado en un horno de inducción bajo una corriente de oxígeno. El carbono presente es oxidado en este caso para formar CO<sub>2</sub>. Esta cantidad de gas es cuantificada por medio de detectores de infrarrojos.
- 25 Antes de la medición propiamente dicha se lleva a cabo una calibración del aparato con un apropiado material de referencia (p.ej. carburo de wolframio con 6,17 % en peso de carbono). Para los ácidos silícicos se pesan inicialmente de 150 a 200 mg con una precisión de 1 mg y se introducen en un crisol de material cerámico. El material de muestra es cubierto con 1 g de Lecocel II (polvo de una aleación de wolframio y estaño (al 10 %)) y 0,7 g de virutas de hierro. A continuación, el crisol es cerrado con una tapa. El horno de inducción se ajusta a una potencia máxima y se barre durante 10 s con oxígeno. Después de que luego el crisol hubiera sido introducido en el
- 30 horno de inducción, se comenzaron la medición y la evaluación automáticas. Por cada muestra se llevan a cabo tres determinaciones. El resultado se refiere a la sustancia original y se indica en % en peso.

**Determinación del contenido del óxido de aluminio**

- 35 La determinación del contenido de óxido de aluminio se efectúa apoyándose en la norma DIN EN ISO 3262-18 mediante una espectroscopia de absorción atómica a la llama con una longitud de onda de 309,3 nm.

- 40 Aproximadamente 20 g de un ácido silícico se pesan con una precisión de 0,01 g y se introducen en un crisol de platino y se humedecen con agua destilada. Se añade 1 ml de ácido fluorhídrico concentrado (al 40 %, p.a. (analíticamente puro)) y la mezcla se calienta en un baño de arena hasta el desprendimiento de los humos. Gradualmente se añade gota a gota ácido nítrico hasta que el ácido silícico se haya disuelto completamente. Después de haber concentrado por evaporación hasta la sequedad, el residuo es disuelto en 3 ml de ácido clorhídrico concentrado. La solución enfriada es transferida cuantitativamente a un vaso de medición con una capacidad de 100 ml y allí es completada con agua destilada hasta llegar a 100 ml.

- 45 La solución así preparada es investigada de acuerdo con las instrucciones de manipulación en un espectrómetro de absorción atómica a la llama (longitud de onda 309,3 nm, rendija S: 0,7 nm, corriente gaseosa: acetileno/N<sub>2</sub>O).

La determinación del contenido de óxido de aluminio se efectúa en la muestra original, pero el contenido es referido a la muestra calcinada a 1.000 °C durante 2 h.

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ referido a sustancia calcinada} = \frac{\% \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ referido a sustancia original} \times 100}{100\% - \text{pérdida por calcinación en}\%}$$

**Determinación del coeficiente de dispersión**

5 El coeficiente de dispersión se puede describir mediante un método topográfico dentro del artículo “desarrollo de un procedimiento para la caracterización de la dispersión de un material de carga en mezclas de cauchos vulcanizados mediante una topografía superficial” A. Wehmeier; trabajo de diplomatura de 1998 en la Escuela Superior de Münster, división de Steinfurt en la Facultad de ingeniería química y un “Filler dispersion Analysis by Topography Measurements” [Análisis de dispersiones de materiales de carga mediante mediciones por topografía] Degussa AG, Applied Technology Advanced Fillers, Technical Report [Materiales de carga avanzados tecnología aplicada, Informe Técnico] TR 820.

10 Alternativamente el coeficiente de dispersión se puede determinar también mediante el procedimiento DIAS (por vía óptica luminosa) en el Deutschen Institut für Kautschuktechnologie [Instituto alemán para tecnología del caucho] en Hannover (véase H. Geisler, DIK aktuell, 1ª edición (1997) y Medalia, Rubber Age, Abril de 1965).

15 El mejor grado de dispersión que se puede conseguir está situado en 100 %, y por consiguiente el teóricamente peor estaría situado en 0 %. Los ácidos silícicos con un coeficiente de dispersión mayor o igual que 90 %, se han de clasificar como altamente dispersables (HD).

Explicación para la determinación del coeficiente de dispersión mediante una topografía superficial.

$$\text{Coeficiente de dispersión} = 100\% - \frac{(\text{suma superficies base pico}) \cdot 10000\% \cdot \text{factor Medalia}}{\text{volumen material de carga} \cdot (\text{superficie total investigada})} \%$$

$$\text{factor Medalia} = \frac{\frac{\text{volumen material de carga}}{100\%} + 0,78}{2}$$

- 20 Coeficiente de dispersión en %
- Suma de las superficies de base de pico (medida de la aspereza) en mm<sup>2</sup>
- Volumen del material de carga en %
- Superficial total investigada en mm<sup>2</sup>.

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

**Ejemplo 1**

25 En un reactor hecho de madera (altura 3,80 m, diámetro interno 5,50 m), con un fondo inclinado, un sistema de agitación de paletas oblicuas MIG y una turbina de cizalladura de Ekato Fluid se disponen previamente 41,6 m<sup>3</sup> de agua así como 4,4 m<sup>3</sup> de un vidrio soluble (densidad 1,348 kg/l, 27,0 % en peso de SiO<sub>2</sub>, 8,05 % en peso de Na<sub>2</sub>O). A continuación se añaden dosificadamente de manera simultánea, mediando agitación y cizalladura intensas a una temperatura de 76 °C durante 41 min, 9,13 m<sup>3</sup>/h del vidrio soluble más arriba mencionado y aproximadamente 680

30 l/h de un ácido sulfúrico (densidad 1,83 kg/l, 96% en peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). La adición dosificada del ácido sulfúrico se efectúa en la turbina de cizalladura y se regula de tal manera que en el medio de reacción predomine un índice AZ de 30,0 +/- 0,3. Ambas adiciones de materiales en bruto se detienen y la suspensión obtenida es agitada y cizallada intensamente durante 60 min a la temperatura alcanzada de 78 °C. Finalmente, mediando agitación y cizalladura que siguen siendo intensas se añaden dosificadamente durante 46 min 12,50 m<sup>3</sup>/h del vidrio soluble más arriba

35 mencionado y aproximadamente 930 l/h del ácido sulfúrico más arriba mencionado. La adición dosificada del ácido sulfúrico se regula de nuevo de tal manera que en el medio de reacción predomine un índice AZ de 30,0 +/- 0,3. Después de la adición, se alcanza una temperatura de 81 °C. La adición del vidrio soluble se detiene, y se continúa aportando el ácido sulfúrico con 930 l/h, hasta que se haya alcanzado un valor del pH de 9,0 (medido a la temperatura ambiente). La suspensión es agitada y calentada a 90 °C en el transcurso de 20 min con vapor abierto y

40 a esta temperatura es agitada y cizallada intensamente durante 60 min. Inmediatamente a continuación se reanuda

de nuevo la reacción de ácido sulfúrico con 930 l/h, hasta que se haya alcanzado un valor del pH de 7,0 (medido a la temperatura ambiente). Con una adición dosificada del ácido sulfúrico de 500 l/h se ajusta el valor final del pH de la suspensión de 3,9 (medido a la temperatura ambiente).

- 5 La suspensión obtenida es filtrada con una prensa de filtro de membrana y la torta del filtro es lavada con agua. La torta del filtro con un contenido de materiales sólidos de 23 % en peso es secada a continuación con un secador por rotación y evaporación súbita y es granulada con rodillos. La granulación con rodillos se efectúa con una prensa de rodillos del tipo WP 50N/75 de la entidad Alexanderwerk AG. En este caso, el producto en forma de polvo es ventilado y desaireado sin ninguna adición adicional de agentes aglutinantes o de líquidos a través de un sistema de alimentación horizontal con un tornillo sinfín sencillo (número de revoluciones 86 rpm) a través de un sistema de vacío (con una depresión de 0,3 bares) y al mismo tiempo incorporado entre los rodillos dispuestos verticalmente, apoyados por ambos lados. Con un número de revoluciones de 11 rpm y una presión de 14 bares, el polvo es prensado para dar un terrón y desmenuzado mediante una machacadora (con una anchura de mallas de 8 mm). La porción fina es separada por tamizado con un tamiz vibratorio (con una anchura de mallas 1,2 mm) y devuelta a la parte de alimentación del polvo.
- 10
- 15 Los datos físicos y químicos de una muestra representativa del producto granulado obtenido (Ejemplo 1b) se enumeran en la Tabla 1.

### Ejemplo 2

- En un reactor de envoltura doble (altura 1,60 m, diámetro interno 1,60 m) a base de un acero inoxidable con fondo abovedado, un sistema de agitación de paletas oblicuas de MIG y una turbina de cizalladura de Ekato, se disponen previamente 1.200 l de agua así como 172,4 kg de un vidrio soluble (densidad 1,348 kg/l, 27,0 % en peso de SiO<sub>2</sub>, 8,05 % en peso de Na<sub>2</sub>O). A continuación, se añaden dosificadamente al mismo tiempo mediando agitación y cizalladura intensas a una temperatura de 65 °C durante 35 min 5,85 kg/min del vidrio soluble más arriba mencionado y aproximadamente 0,65 kg/min de un ácido sulfúrico (densidad 1,83 kg/l, 96 % en peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). La adición dosificada del ácido sulfúrico se efectúa en una turbina de cizalladura y se regula de tal manera que en el medio de reacción predomine un índice AZ de 30,0 +/- 0,3. Ambas adiciones de materiales en bruto se detienen y la suspensión obtenida es agitada y cizallada intensamente durante 60 min a 65 °C. Finalmente, mediando agitación y cizalladura que siguen siendo intensas se añaden dosificadamente de manera simultánea a 65 °C durante 50 min 8,00 kg/min del vidrio soluble más arriba mencionado y aproximadamente 0,90 kg/min del ácido sulfúrico más arriba mencionado. La adición dosificada del ácido sulfúrico se regula de nuevo de tal manera que en el medio de reacción predomine un índice AZ de 30,0 +/- 0,3. La adición del vidrio soluble se detiene y el ácido sulfúrico se continúa aportando con 0,90 kg/min, hasta que se haya alcanzado un pH de 9,0 (medido a la temperatura ambiente). La suspensión es calentada a 90 °C en el transcurso de 40 min con vapor indirecto a través del sistema de calefacción de doble envoltura y a esta temperatura es agitada y cizallada intensamente durante 60 min. Inmediatamente a continuación se reanuda de nuevo la adición del ácido sulfúrico con 0,90 kg/min, hasta que se haya alcanzado un valor del pH de 7,0 (medido a la temperatura ambiente). Con una adición dosificada de ácido sulfúrico de 0,45 kg/min se ajusta el valor final del pH de la suspensión de 3,1 (medido a la temperatura ambiente).
- 20
- 25
- 30
- 35

- La suspensión obtenida se filtra con una prensa de filtro de membrana y la torta del filtro se lava con agua. La torta del filtro con un contenido de materiales sólidos de 23 % en peso se licua a continuación con agua y con el ácido sulfúrico más arriba mencionado y en un aparato disolvedor. La alimentación del ácido silícico con un contenido de materiales sólidos de 21 % en peso y un valor del pH de 4,5 es secada por atomización a continuación mediando adición dosificada de amoníaco, de tal manera que en el producto final se ajuste un valor del pH de 5,9, medido como una suspensión al 5 %, y de una manera análoga a la del Ejemplo 1 se granula con un número de revoluciones de 13 rpm y a una presión de 20 bares.
- 40

- Los datos físicos y químicos de unas muestras representativas del producto pulverulento (Ejemplo 2a) y del producto granulado (Ejemplo 2b) obtenidos se enumeran en la Tabla 1.
- 45

### Ejemplo 3

- En un reactor de doble envoltura (altura 1,60 m, diámetro interno 1,60 m) a base de un acero inoxidable con fondo abovedado, con un sistema de agitación de paletas oblicuas de MIG y una turbina de cizalladura de Ekato, se disponen previamente 1.205 l de agua así como 172,4 kg de un vidrio soluble (densidad 1,348 kg/l, 27,0 % en peso de SiO<sub>2</sub>, 8,05 % en peso de Na<sub>2</sub>O). A continuación, se añaden dosificadamente de manera simultánea mediando agitación y cizalladura intensas a una temperatura de 60 °C durante 45 min 5,85 kg/min del vidrio soluble más arriba mencionado y aproximadamente 0,65 kg/min de un ácido sulfúrico (densidad 1,83 kg/l, 96 % en peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). La adición dosificada del ácido sulfúrico se efectúa en una turbina de cizalladura y se regula de tal manera que en el medio de reacción predomine un índice AZ de 30,0 +/- 0,3. Ambas adiciones de materiales en bruto se detienen y la suspensión obtenida es agitada y cizallada intensamente durante 60 min a 60 °C. Finalmente, mediando agitación y cizalladura que siguen siendo intensas se añaden dosificadamente de manera simultánea a 60 °C durante 43 min 8,00 kg/min del vidrio soluble más arriba mencionado y aproximadamente 0,90 kg/min del ácido sulfúrico más arriba
- 50
- 55

mencionado. La adición dosificada del ácido sulfúrico se regula de nuevo de tal manera que en el medio de reacción predomine un índice AZ de 30,0 +/- 0,3. La adición del vidrio soluble se detiene y el ácido sulfúrico se continúa aportando con 0,90 kg/min, hasta que se haya alcanzado un pH de 9,0 (medido a la temperatura ambiente). La suspensión es calentada a 90 °C en el transcurso de 40 min con vapor indirecto a través del sistema de calefacción de doble envoltura y a esta temperatura es agitada y cizallada intensamente durante 60 min. Inmediatamente a continuación se reanuda de nuevo la adición del ácido sulfúrico con 0,90 kg/min, hasta que se haya alcanzado un valor del pH de 7,0 (medido a la temperatura ambiente). Con una adición dosificada de ácido sulfúrico de 0,45 kg/min se ajusta el valor final del pH de la suspensión de 3,2 (medido a la temperatura ambiente).

La suspensión obtenida se filtra con una prensa de filtro de membrana y la torta del filtro se lava con agua. La torta del filtro con un contenido de materiales sólidos de 21 % en peso se licua a continuación con agua y con el ácido sulfúrico más arriba mencionado y en un aparato disolvedor. La alimentación del ácido silícico con un contenido de materiales sólidos de 18 % en peso y un valor del pH de 4,1 es secada por atomización a continuación mediando adición dosificada de amoníaco, de tal manera que en el producto final se ajuste un valor del pH de 5,6, medido como una suspensión al 5 %, y de una manera análoga a la del Ejemplo 1 se granula con un número de revoluciones de 12 rpm y a una presión de 18 bares. Los datos físicos y químicos de unas muestras representativas del producto pulverulento (Ejemplo 3a) y del producto granulado (Ejemplo 3b) obtenidos se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1:

	Unidad	Ejemplo 1b	Ejemplo 2a	Ejemplo 2b	Ejemplo 3a	Ejemplo 3b
Forma de presentación		Granulado	Polvo	Granulado	Polvo	Granulado
Humedad	%	5,7	5,6	5,8	5,6	5,4
Valor del pH	-	7,2	5,9	5,9	5,6	5,8
Conductividad	μS/cm	400	280	260	570	580
Superficie según BET	m <sup>2</sup> /g	125	149	155	205	203
Superficie según CTAB	m <sup>2</sup> /g	113	133	134	171	173
Absorción de DBP	g/(100 g)	244	271	219	263	233
Número de Sears V <sub>2</sub>	ml/(5g)	26,3	26,7	27,1	-	29,6
Número de Sears V <sub>2</sub> /CTAB	ml/(5 m <sup>2</sup> )	0,233	0,201	0,202	-	0,171
BET/CTAB	-	1,11	1,12	1,16	1,20	1,17
Potencial zeta	mV	-17,3	-	-15,5	-	-16,3
Amplitud relativa γ de la distribución de tamaños de poros	(g nm)/ml	4,6	7,0	7,1	5,0	5,2
Residuo de tamiz (Ro-Tap, > 300 μm)	%	88,2	-	88,9	-	92,4
Fracción de tamiz (Ro-Tap, < 75 μm)	%	4,5	-	4,5	-	2,6

#### Ejemplos técnicos de usos

Ejemplos 1b, 2b, y 3b: Producción de las mezclas de cauchos y de los materiales vulcanizados

#### Receta general de realización

La receta utilizada para las mezclas de cauchos vulcanizados (Standard Green Tire = Cubierta Verde Patrón) se indica en la siguiente Tabla 2. En este caso la unidad "phr" significa partes en peso referidas a 100 partes del caucho en bruto empleado.

Tabla 2:

<b>Standard-Green-Tire</b>			
Sustancia	phr	Denominación del artículo	Entidad
<b>1ª Etapa Formar mezcla de base</b>			
Buna VSL 50125-	96	S-SBR extendido con aceite (véase el texto)	Lanxess Europe GmbH & Co. KG, 51369 Leverkusen, Alemania
Buna CB 24	30	cis-1,4-BR (véase el texto)	Lanxess Europe GmbH & Co. KG, 51369 Leverkusen, Alemania
Ácido silícico (KS) conforme al invento	80		
X 50-S	12,8	Si 69 (Bis(3-trietoxisilil-propilpropil)-tetrasulfano)/ Negro de Carbono del tipo N 330: 50 %/ 50 %	Degussa AG; Frankfurt am Main; Alemania
ZnO, RS RAL 844 C	3,0	ZnO	Amsperger Chemikalien GmbH; 50858 Köln, Alemania
EDENOR ST1 GS	2,0	Ácido palmitoesteárico; Estearina "Índice de yodo 1"	Caldic Deutschland GmbH & Co. KG; 40231, Düsseldorf Alemania
Naftolen ZD	10,0	Aceite plastificante aromático	Chemetal GmbH; 60487 Frankfurt a.M, Alemania
Vulkanox 4020/LG	1,5	N-(1,3-dimetil-butil)-N-fenil-p-fenilendiamina (6PPD)	Rhein Chemie Rheinau GmbH; 68219 Mannheim Rheinau, Alemania
Protektor G 3108	1,0	Mezcla de ceras hidrocarbonadas	Paramelt BV; 706875 Paramelt BV; NL 1704 RJ Heerhugowaart, Holanda
<b>2ª Etapa Pellizar/volver a moler (Zwicken/remill)</b>			
Tanda de la Etapa 1			
<b>3ª Etapa Terminar de mezclar</b>			
Tanda de la Etapa 2			
Vulkacit D	2,0	N,N'-Difenil-guanidina (DPG)	Rhein Chemie Rheinau GmbH; 68219 Mannheim Rheinau, Alemania
Vulkacit CZ/EG-C	1,5	N-Ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS)	Rhein Chemie Rheinau GmbH; 68219 Mannheim Rheinau, Alemania
Perkacit TBZTD	0,2	Disulfuro de tetrabenciltiuram (TBzTD)	Flexsys N.V./S.A Woluwe Garden B-1932 St.Stevens Woluwe; Bélgica
Mahlschwefel	1,5	Azufre finamente dividido Ph Eur, BP (Farmacopea Europea)	Merck KGaA; 64271 Darmstadt; Alemania

5 En el caso del polímero VSL 5025-1 se trata de un copolímero SBR polimerizado en solución de la entidad Bayer AG (actual Lanxess Europe GmbH & Co. KG) con un contenido de estireno (determinado mediante una espectroscopia de UV) de aproximadamente 25 +/- 2 % en peso y con un contenido de vinilo (determinado mediante espectroscopia de IR) de aproximadamente 50 +/- 4 % en peso. El copolímero contiene aproximadamente 27 % en peso de un aceite mineral aromático (25,8 - 28,8 % en peso) y tiene una viscosidad Mooney (norma ASTM D 1646) de aproximadamente 50 +/- 5 MU (= unidades Mooney)

10 En el caso del polímero Buna CB 24 se trata de un cis-1,4-polibutadieno (del tipo de titanio) de la entidad Bayer AG (actual Lanxess Europe GmbH & Co. KG) con un contenido de cis-1,4 (determinado mediante espectroscopia de IR)

de por lo menos 96 % en peso y una viscosidad Mooney (norma DIN 53523) de aproximadamente 45 MU (39 MU - 49 MU).

Tabla 3:

<b>Receta de mezclado</b>	
<b>1ª Etapa</b>	Mezclador interno GK 1.5N, grado de relleno 0,73, 70 rpm, temperatura de flujo de paso 70 °C, presión de la estampa 5,5 bares
0,0' - 0,5'	Polímeros
0,5' - 1,5'	1/3 del KS, X 50 S; a los 1,5' limpiar
1,5' - 2,5'	1/3 del KS; a los 2,5' limpiar
2,5' - 3,5'	1/3 del KS, los componentes restantes; a los 3,5' limpiar
3,5' - 5,0'	Mezclar, eventualmente se necesita una variación del número de revoluciones, con el fin de alcanzar la temperatura de expulsión
5,0'	Sacar la tanda (temperatura de la tanda 145 °C - 155 °C) y verterla sobre el rodillo Sacar la lámina en bruto
Almacenamiento intermedio durante 24 h a la temperatura ambiente hasta la Etapa 2	
<b>2ª Etapa</b>	Mezclador interno GK 1.5N, grado de relleno 0,71, 80 rpm, temperatura de flujo de paso 80 °C, presión de la estampa 5,5 bares
0,0' - 2,0'	Plastificar la tanda de la Etapa 1
2,0' - 5,0'	Mantener la temperatura de la tanda en 150 °C mediante variación del número de revoluciones
5,0'	Sacar la tanda (temperatura de la tanda 145 °C - 155 °C) y verterla sobre el rodillo Sacar la lámina en bruto
Almacenamiento intermedio durante 4 h a la temperatura ambiente hasta la Etapa 3	
<b>3ª Etapa</b>	Mezclador interno GK 1.5N, grado de relleno 0,69, 40 rpm, temperatura de flujo de paso 50 °C, presión de la estampa 5,5 bares
0,0' - 2,0'	Tanda de la Etapa 2, agente acelerador, azufre
2,0'	Sacar la tanda (temperatura de la tanda 90 °C - 110 °C) y verterla sobre el cilindro: Cortar 3* a la izquierda, 3* a la derecha, rebatir, Voltear 5* estrecho, 5* ancho, Sacar la lámina en bruto
Almacenamiento intermedio durante 12 h a la temperatura ambiente hasta el comienzo de los ensayos	

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

10 El período de tiempo de vulcanización para los cuerpos de ensayo es a 165°C en cada caso de 15 min para los Ejemplos 1b y 2b así como de 20 min para el Ejemplo 3b.

El ensayo técnico de cauchos vulcanizados se efectúa según las normas de ensayo indicadas en la Tabla 4.

# ES 2 391 569 T3

Tabla 4:

Ensayo físico	Norma / Condiciones
Comprobación en el vulcámetro, 165 °C, RPA, 1,6Hz, amplitud 42 % Dmax (dNM) Dmax - Dmin (dNM)	DIN 53529/3, ISO 6502
Comprobación en el vulcámetro, 165 °C, Desviación 0,5 ° Reómetro MDR t 90 %	DIN 53529/3, ISO 6502
Ensayo de tracción junto al anillo, 23 °C Valor de tensión (MPa)	DIN 53504, ISO 37
Dureza Shore A, 23 °C (SH)	DIN 53 505
Rebote de bola (Ball Rebound) (%), a 60 °C	DIN EN ISO 8307, Altura de caída 500 mm, Bola de acero, d= 19 mm, 28 g
Abrasión DIN, fuerza 10 N (mm <sup>3</sup> )	DIN 53 516
Coefficiente de dispersión (%)	Véase el texto
Propiedades viscoelásticas, fuerza preliminar 50 N y fuerza de amplitud 25 N, Tiempo de atemperamiento 5 min, Registro de los valores medidos después de un período de tiempo de ensayo de 30 s Módulo más complejo E* (MPa) Factor de pérdidas tan δ (-)	DIN 53 513, ISO 2856

5 En las Tablas seguidamente expuestas se representan los datos técnicos de uso de los Ejemplos 1b, 2b y 3b que habían sido formulados y ensayados de acuerdo con las Tablas 2 - 4.

Tabla 5:

		Ultrasil VN 2 GR	Ejemplo 1b
Dmax	dNm	44,9	48,1
Dmax - Dmin	dNm	38,6	40,8
t 90 %	min	6,6	5,0
t 80 % - t 20 %	min	2,4	1,7
Valor de tensión de 300 %	MPa	11,6	12,5
Dureza Shore A	SH	65	64
Abrasión DIN	mm <sup>3</sup>	116	113
Rebote de bola	%	58,6	66,0
E*, 60 °C, 16 Hz	MPa	9,7	9,1
tan δ, 60 °C, 16 Hz	-	0,124	0,103

**Tabla 6:**

		<b>Ultrasil 7000 GR</b>	<b>Ejemplo 2b</b>
Dmax	dNm	43,6	47,8
Dmax - Dmin	dNm	35,8	40,1
t 90 %	min	6,4	5,5
t 80 % - t 20 %	min	2,5	1,8
Valor de tensión de 300 %	MPa	10,1	12,4
Dureza Shore A	SH	65	66
Abrasión DIN	mm <sup>3</sup>	125	116
Rebote de bola	%	60,6	64,5
E*, 60 °C, 16 Hz	MPa	10,7	10,3
tan δ, 60 °C, 16 Hz	-	0,155	0,127

**Tabla 7:**

		<b>Ultrasil 7005</b>	<b>Ejemplo 3b</b>
Dmax	dNm	46,9	48,9
Dmax - Dmin	dNm	37,2	39,0
t 90 %	min	8,4	7,1
t 80 % - t 20 %	min	3,7	3,0
Valor de tensión de 300 %	MPa	10,8	12,6
Dureza Shore A	SH	68	69
Abrasión DIN	Mm <sup>3</sup>	107	103
Rebote de bola	%	58,8	58,9
E*, 60 °C, 16 Hz	MPa	10,9	11,8
tan δ, 60 °C, 16 Hz	-	0,138	0,133

5 En la receta de Standard Green Tire se utilizaron como referencia unos ácidos silícicos obtenibles comercialmente de la entidad Degussa AG, que están situados en el mismo intervalo de superficies específicas según CTAB (véase la Tabla 8), que el ácido silícico conforme al invento que en cada caso se ha de ensayar. Por consiguiente, se garantiza que los resultados técnicos de cauchos vulcanizados sean bien comparables.

10

**Tabla 8:**

	Unidad	Ultrasil VN 2 GR	Ultrasil 7000 GR	Ultrasil 7005
Superficie según BET	m <sup>2</sup> /g	127	172	180
Superficie según CTAB	m <sup>2</sup> /g	129	158	171
Amplitud relativa y de la distribución de tamaños de poros	(g nm)/ ml	3,8	3,4	3,5

15 En el caso de la comparación de los datos de mezclas en bruto en el MDR y en el RPA la totalidad de los tres ácidos silícicos conformes al invento se distinguen por un momento de torsión máximo fuertemente aumentado Dmax, que tiene como consecuencia una elevada densidad de reticulación (Dmax - Dmin). De esta manera se consiguen manifiestas ventajas en el refuerzo, que repercuten en un valor de tensión de 300 % aumentado y en una abrasión DIN disminuida, con una dureza Shore A comparable en cada caso. Por lo demás, las velocidades de reticulación t 80 % - t 20 % se aumentan de manera ventajosa en todos los Ejemplos en las Tablas 5 hasta 7. Las ventajas de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se pueden reconocer manifiestamente también en los datos dinámicos. Aquí se obtienen mejoramientos en lo que se refiere a la pérdida por histéresis, lo cual se puede reconocer en el valor de rebote de bola aumentado y en los valores de tan δ reducidos. Esto permite sacar la conclusión de que estos nuevos ácidos silícicos de precipitación incorporados en una composición para superficies de rodadura de cubiertas de neumáticos pueden presentar una mejorada resistencia a la rodadura y por consiguiente en el vehículo un más bajo consumo de combustible al mismo tiempo que un comportamiento de abrasión bueno o respectivamente mejorado.

20

25

Los coeficientes de dispersión se encuentran situados para los ácidos silícicos de precipitación investigados (Ejemplos 1b, 2b y 3b) en un valor igual o mayor que 90 % y por lo tanto se han de clasificar como ácidos silícicos altamente dispersables (HD, acrónimo de hoch dispersible) (Tabla 9).

**Tabla 9: Coeficiente de dispersión de acuerdo con Medalia**

Ejemplo 1b	Ejemplo 2b	Ejemplo 3b
98 %	95 %	90 %

5 El comportamiento técnico de cauchos vulcanizados que se ha descrito, ha de ser atribuido en particular a la amplitud  $\gamma$  de la distribución de tamaños de poros. Se presentan unas morfologías de los ácidos silícicos que son esencialmente más estables que las hasta ahora conocidas y por consiguiente se conservan a pesar de una buena dispersabilidad también después de la incorporación en la matriz del caucho. A partir de esto resultan unas intervalos con una alta densidad del ácido silícico y unos intervalos en los cuales predomina la matriz polimérica, conduciendo sobre todo los últimos intervalos a unas pérdidas por histéresis manifiestamente más pequeñas.

10 Sobre todo mediante el alto número de grupos silanoles y la alta densidad de grupos silanoles (número de Sears  $V_2/CTAB$ ) se sujeta a través del silano bifuncional más cantidad del polímero que lo que es usual comúnmente. Resulta un comportamiento de refuerzo muy bueno, lo cual es indicado por el alto valor de tensión de 300 % y por la baja abrasión DIN.

Mediante el bajo potencial zeta de los ácidos silícicos conformes al invento y la actividad superficial aumentada, vinculada con éste. se puede mejorar manifiestamente la interacción entre el polímero y el ácido silícico normalmente pequeña a causa de las diferentes polaridades, tal como se indica por el comportamiento de refuerzo aumentado así como por los valores de  $D_{max} - D_{min}$  aumentados.

15 Este comportamiento se apoya mediante una pequeña microporosidad, con lo cual se substraen del equilibrio de la reacción menos cantidades de compuestos de bajo peso molecular, tales como p.ej. agentes aceleradores o activadores. Esto contribuye a una vulcanización más efectiva, con lo cual se produce una densidad de reticulación más alta en unión con un refuerzo mejorado.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la producción de ácidos silícicos de precipitación, **caracterizado porque** consecutivamente
  - a) se dispone previamente una solución acuosa de un silicato de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo y/o de una base orgánica y/o inorgánica, teniendo la carga previa un índice de álcali de 20 a 40,
  - 5 b) en esta carga previa se añaden dosificadamente mediando agitación a 55 hasta 85 °C al mismo tiempo un silicato de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo y un agente de acidificación hasta llegar al aumento de la viscosidad,
  - c) se detiene la adición dosificada durante 35 hasta 85 minutos, preferiblemente mediando mantenimiento de la temperatura alcanzada al final de la etapa b),
  - 10 d) a continuación se añaden dosificadamente al mismo tiempo un silicato de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo y un agente de acidificación a una temperatura de 55 hasta 85 °C, de manera preferida a la misma temperatura que al final de la etapa b) o c), hasta que se haya alcanzado un contenido de materiales sólidos de 90 a 140 g/l,
  - 15 g) la suspensión obtenida se sigue agitando durante 1 a 120 minutos a 80 hasta 98 °C,
  - h) se acidifica con un agente de acidificación a un valor del pH de 2,5 a 5,0 y
  - i) se filtra y se seca.
  
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la velocidad de afluencia en la etapa d) es mayor que en la etapa b).
  
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** en la etapa b) el silicato de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo y el agente de acidificación se añaden dosificadamente de tal manera que el índice de álcali permanezca constante durante esta etapa.
  
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizado porque** en la etapa d) el silicato de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo y el agente de acidificación se añaden dosificadamente de tal manera que el índice de álcali permanezca constante durante esta etapa.
  
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, **caracterizado porque** el índice de álcali en las etapas a) hasta d) está situado entre 20 y 35, de manera preferida entre 25 y 35.
  
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, **caracterizado porque** después de la etapa d) el valor del pH en la etapa e) se ajusta a 3 hasta 11, de manera preferida a 7 hasta 10 mediante la adición de un ácido.
  
- 40 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** después de la etapa e) el valor del pH es aumentado a 8 hasta 14 en una etapa adicional f) mediante la adición de un compuesto de carácter básico.
  
- 45 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, **caracterizado porque** en por lo menos una de las etapas a) hasta h) la suspensión de precipitación es cizallada mediante un equipo de cizalladura adicional.
  
- 50 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8, **caracterizado porque** en las etapas b) y d) el ácido sulfúrico se añade dosificadamente de modo directo sobre la cabeza cizalladora del equipo de cizalladura adicional, de manera tal que se efectúan inmediatamente una incorporación y una mezcladura intensas del ácido en la suspensión de precipitación y por consiguiente una distribución lo más homogénea y rápida que sea posible.
  
- 55 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 9, **caracterizado porque** como base se utiliza un silicato de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo y/o un hidróxido de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo.
  
- 60 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 10, **caracterizado porque** durante las etapas a) hasta h) se efectúa una adición de una sal orgánica o inorgánica.
  
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 11, **caracterizado porque** para la desecación se emplea un aparato secador de corriente circulante, un aparato secador de atomización, un aparato secador de pisos, un aparato secador de cinta transportadora, un aparato secador de tubo rotatorio, un aparato secador de evaporación súbita, un aparato secador de rotación y evaporación súbita o un aparato secador de torre de toberas.

13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 12, **caracterizado porque** después de la desecación se lleva a cabo una granulación con un compactador de rodillos.
- 5 14. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 13, **caracterizado porque** el ácido silícico de precipitación se modifica con silanos, silazanos, compuestos de siloxanos y/o compuestos orgánicos de silicio lineales, cíclicos y/o ramificados.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado porque** se utiliza bis(3-trietoxisilil-propil)tetrasulfano o bis(3-trietoxisilil-propil)disulfano para la modificación del ácido silícico de precipitación.
- 10 16. Ácido silícico de precipitación **caracterizado por** los siguientes parámetros físico-químicos:
- |                                                                       |                                        |
|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Una amplitud relativa $\gamma$ de la distribución de tamaños de poros | de 4,0 - 10,0 (g nm)/ml                |
| Una superficie según BET                                              | de 90 - 320 m <sup>2</sup> /g,         |
| Una superficie según CTAB                                             | de 100 - 200 m <sup>2</sup> /g.        |
| Un número de Sears V <sub>2</sub>                                     | de 25 - 40 ml/(5 g),                   |
| Una relación del número de Sears V <sub>2</sub> /CTAB                 | de 0,16 - 0,28 ml/(5 m <sup>2</sup> ), |
| Un cociente de BET/CTAB                                               | de 0,90 a 1,30.                        |
17. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado porque** el potencial zeta a un pH de 5 es de -12 a -30 mV.
- 15 18. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 ó 17, **caracterizado porque** la capacidad de absorción de aceite, medida como índice de DBP, es de 200 a 330 g/(100 g).
19. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 hasta 18, **caracterizado porque** el contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es de 0,001 a 5 % en peso.
- 20 20. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 hasta 19, **caracterizado porque** se presenta en forma de un granulado y porque el residuo de tamiz (Ro-Tap) sobre un tamiz de 300  $\mu$ m es por lo menos de 80 % en peso.
- 25 21. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 hasta 20, **caracterizado porque** se presenta en forma de un granulado y porque la fracción de tamiz < 75  $\mu$ m (Ro-Tap) es como máximo de 10 % en peso.
- 30 22. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 hasta 21, **caracterizado porque** el contenido de carbono está situado entre 0,1 y 20,0 % en peso.
- 35 23. Utilización de ácidos silícicos de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 hasta 22, para la producción de mezclas de elastómeros, mezclas de cauchos vulcanizables y/o demás materiales vulcanizados, tales como cubiertas de neumáticos, superficies de rodadura de cubiertas de neumáticos, envolturas de cables, mangueras, correas de propulsión, cintas transportadoras, correas trapezoidales, revestimientos de cilindros, llantas, suelas de zapatos, juntas de estanqueidad y elementos de amortiguación.
- 40 24. Mezclas de cauchos vulcanizables y materiales vulcanizados que contienen por lo menos un ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 hasta 22 como un material de carga.
25. Cubiertas de neumáticos, que contienen por lo menos un ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 hasta 22.

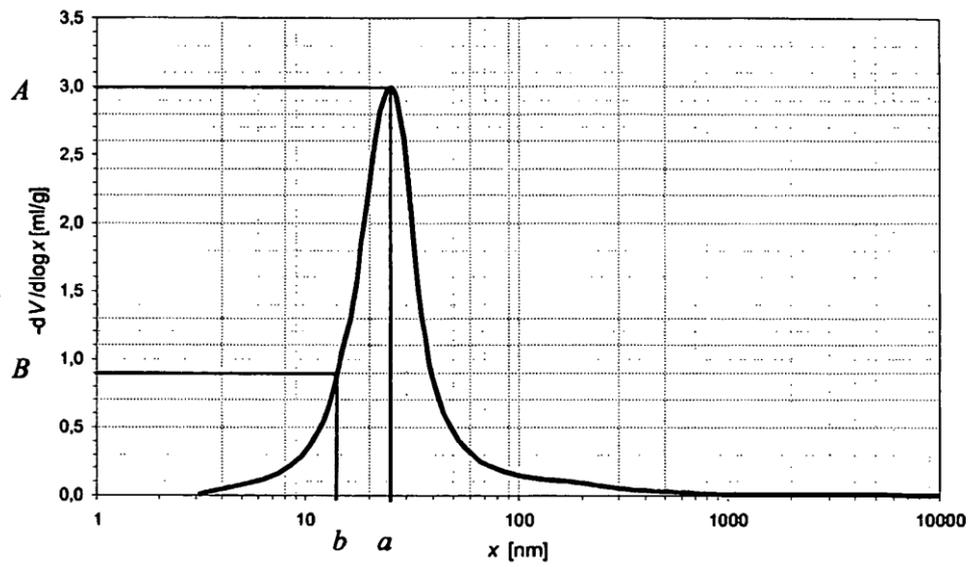


Figura 1: Evolución típica de una curva de la derivada logarítmica negativa del volumen de poros acumulados  $V$  en lo que se refiere al diámetro de poros  $x$  con las características  $a$ ,  $b$ ,  $A$  y  $B$ .

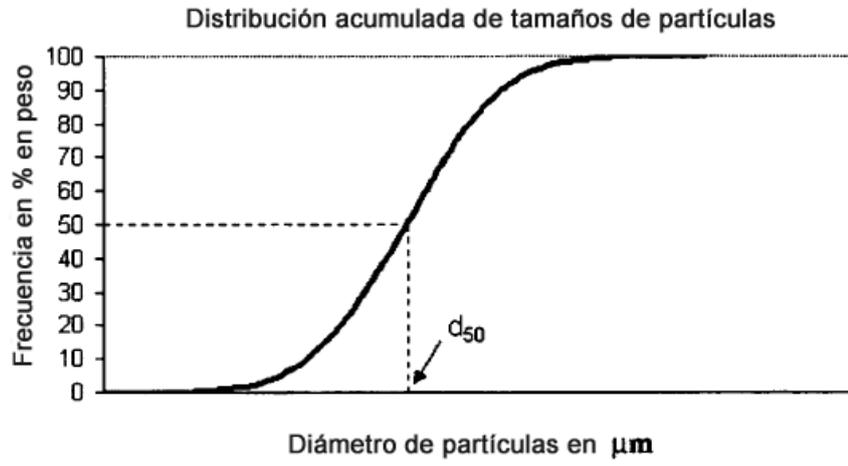


Figura 2