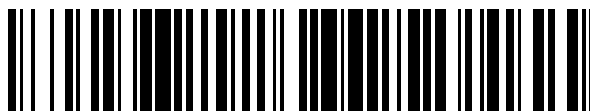


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 476 894**

51 Int. Cl.:

C01B 33/193 (2006.01)

C09C 1/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2009 E 09731187 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 2262730**

54 Título: **Ácidos silícicos precipitados como material de carga reforzador para mezclas de elastómeros**

30 Prioridad:

07.04.2008 DE 102008017747

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.07.2014

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**WEHMEIER, ANDRE;
STENZEL, OLEG;
WU, WEICHENG;
GÖTZ, CHRISTIAN;
NIEDERMEIER, WERNER;
HADDEMAN, MARINUS y
BLUME, ANKE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 476 894 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).

DESCRPCIÓN

Ácidos silícicos precipitados como material de carga reforzador para mezclas de elastómeros.

5 El presente invento se refiere a unos ácidos silícicos de precipitación, que presentan una distribución especialmente estrecha de tamaños de partículas en combinación con una especial distribución de tamaños de poros, a un procedimiento para su producción y a su utilización como un material de carga para mezclas de cauchos vulcanizados.

10 El empleo de ácidos silícicos de precipitación en mezclas de elastómeros, tales como, por ejemplo, mezclas para superficies de rodadura de cubiertas de neumáticos, es conocido desde hace mucho tiempo. Para la utilización de ácidos silícicos como material de carga reforzador en mezclas de cauchos, como las que encuentran utilización, entre otras finalidades, para la producción de cubiertas llenas de aire, se plantean unos altos requisitos. Ellos deben de poderse incorporar y dispersar 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 tomar parte en
15 una unión química con el caucho, que conduzca a un pretendido refuerzo alto y homogéneo de la mezcla de cauchos vulcanizados. En el caso de unas cubiertas de neumáticos de alto rendimiento (en inglés "High Performance") los ácidos silícicos se utilizan para conseguir unas buenas propiedades en lo que respecta al resbalamiento en húmedo, a la resistencia a la rodadura, a la manipulación (en inglés "handling") y al comportamiento de abrasión. En el caso de unos ácidos silícicos del estado de la técnica, p.ej. de acuerdo con los documentos de patentes europeas EP 0502862 B1, EP 0670813 B1 y EP 917519 B1, se intenta resolver el problema del comportamiento de abrasión mediante una dispersabilidad especialmente buena de los ácidos silícicos. Sin embargo, se ha puesto de manifiesto que una buena dispersabilidad por sí sola no es suficiente como para resolver satisfactoriamente el problema.

25 Por un experto en la especialidad es conocido el hecho de que unos compuestos de bajo peso molecular, tales como p.ej. unos compuestos orgánicos de silicio bifuncionales y unos agentes aceleradores de la vulcanización, pueden ser fisi- y quimisorbidos en los poros del ácido silícico y de esta manera ya no pueden ejercer, o solamente la pueden ejercer en un grado restringido, su función como agente mediador de adhesión para cauchos o respectivamente como agente acelerador de la vulcanización para la reticulación de cauchos.

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 químicos del refuerzo de un caucho por materiales de carga], Rubber Chem. Technol. 69, 325
35 (1996), debe de modificar del modo más homogéneo y cuantitativo que sea posible la superficie del ácido silícico que es eficaz para el caucho. La modificación puede efectuarse mediante un cubrimiento previo del ácido silícico en forma de sustancia o de solución/suspensión (ex-situ) (U. Görl, R. Panenka, "Silanisierete 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 el proceso de mezclado (in situ) (H.-D. Luginsland, "Processing of Silica/Silane-Filled Tread Compounds (Tratamiento de composiciones para bandas de rodadura rellenas con sílice/silanos), folleto nº 34, presentado en el ACS Meeting [Congreso del ACS], 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. 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)).

50 Los problemas del comportamiento de abrasión así como también de la sujeción del agente de acoplamiento al ácido silícico todavía no han sido resueltos óptimamente, igual que con anterioridad. Por lo tanto, subsiste una necesidad de unos nuevos ácidos silícicos reforzadores para mezclas de elastómeros, que no muestren las desventajas arriba mencionadas de los conocidos ácidos silícicos reforzadores, o sólo las muestren en una medida disminuida, y que al mismo tiempo sigan teniendo de manera óptima las ventajas de los ácidos silícicos reforzadores ya conocidos.

60 Por lo tanto, una misión del presente invento fue la de poner a disposición unos nuevos ácidos silícicos de precipitación, que puedan ser incorporados bien en unas mezclas de elastómeros, y que, en comparación con los ácidos silícicos de precipitación del estado de la técnica, manifiesten unas mejoradas propiedades técnicas de uso. Por lo demás, se debe de poner a disposición un procedimiento para la producción de los correspondientes ácidos silícicos.

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

De manera sorprendente, se encontró que el problema planteado por estas misiones se resuelve mediante los ácidos silícicos conformes al invento que son definidos con mayor detalle en la subsiguiente descripción así como en las reivindicaciones y en los Ejemplos. Los autores del invento han descubierto, en efecto, que condicionado por la producción de los ácidos silícicos según unos conocidos procedimientos discontinuos (por tandas), la uniformidad (homogeneidad) de la sílice resultante, que se puede constatar con ayuda de sus propiedades físicas y químicas, sólo es posible hasta un determinado grado. Ellos han encontrado por lo demás que el objetivo de un mejorado comportamiento de abrasión de unas mezclas reforzadas de cauchos vulcanizados sólo se puede alcanzar y resolver mediante un ácido silícico lo más homogéneo que sea posible. Se ha encontrado como cuestión especialmente importante que la distribución de tamaños de partículas de los ácidos silícicos ha de ser lo más estrecha y homogénea que sea posible y que, al mismo tiempo, la distribución de tamaños de poros ha de ser óptima.

Son objeto del presente invento, por lo tanto, unos ácidos silícicos de precipitación, que están caracterizados por que ellos tienen las siguientes propiedades físico-químicas:

Una superficie según CTAB	$\geq 150 \text{ m}^2/\text{g}$
Una superficie según BET	$\geq 150 \text{ m}^2/\text{g}$,
Un índice de DBP	180 - 350 g/(100 g)
Una anchura de valor mitad en el pico (half width / peak)	$\leq 0,95$
Un valor de d 25 % / d 75 %	de 1,00 a 1,80
Una anchura relativa γ (en estado prensado)	$\leq 2,8 \text{ (g nm)/ml}$
Un índice de finura F.V. (en estado prensado):	de 100 a 140 Å.

Otro objeto del presente invento son, además de ello, unos ácidos silícicos de precipitación fácilmente dispersables que estén caracterizados por un índice de morfología IM de 0,20 a 0,85 y/o por un número de Sears modificado Vol 2 de 13 a 28 ml / (5 g) y/o por una relación de los volúmenes de poros V_2 / V_1 (en estado prensado) de 0,20 a 0,75 y/o por un contenido de Al_2O_3 de 0,1 a 5,0 % en peso.

Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se pueden utilizar en forma de polvos o, de manera preferida, en forma de partículas aproximadamente con una forma esférica o de manera especialmente preferida en forma de granulados.

Otro objeto del presente invento es un procedimiento para la producción de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 - 19.

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

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

Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento tienen, en comparación con los ácidos silícicos de precipitación del estado de la técnica, una distribución especialmente homogénea y estrecha de los tamaños de partículas, que se determina por medio de una centrifugadora de discos, en combinación con una distribución especial de tamaños de poros, que se determina mediante una porosimetría de mercurio. Además, los ácidos silícicos conformes al invento son desde bien hasta muy bien dispersables. Los autores del invento son de la opinión de que, sin estar vinculados a una determinada teoría, precisamente esta combinación hace posible garantizar un refuerzo homogéneo a lo largo de toda la matriz de caucho vulcanizado, lo que da como resultado en particular un mejorado comportamiento de abrasión del artículo de caucho vulcanizado acabado.

La anchura de la distribución de tamaños de partículas es caracterizada por el parámetro de "anchura de valor mitad en el pico" (en inglés "half width/peak"), y la homogeneidad lo es por la relación "d 25 % / d 75 %" de la curva de distribución de pesos, que se determina según la metodología que se describe más abajo mediante una centrifugadora de discos. La distribución especial en la porosimetría de mercurio es representada por los parámetros de "anchura relativa γ (en estado prensado)" e "índice de finura F.V. (en estado prensado)", que se determinan según la metodología que se describe más abajo. El DBP suficientemente alto asegura la buena dispersabilidad.

En suma, estas propiedades de los ácidos silícicos conformes al invento conducen a un rendimiento muy equilibrado del caucho vulcanizado, con unas intensidades especiales en los valores de abrasión y en el comportamiento en el caso de una sollicitación dinámica.

Los autores del invento han descubierto que el efecto del ácido silícico, optimizado en cuanto a la homogeneidad puede ser apoyado por una superficie áspera del ácido silícico, que es cuantificable a través del índice de morfología IM. Sin estar vinculados a una teoría determinada, los autores del invento son de la opinión de que la sujeción de la superficie del ácido silícico para el caucho y sobre todo para los reactivos de acoplamiento, es mejorada por la superficie áspera. Por consiguiente, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento dan lugar no sólo a un mejorado comportamiento de abrasión, sino también a una mejorada y acelerada sujeción del agente de acoplamiento.

La combinación de las mencionadas características da lugar a que los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento sean sobresalientemente adecuados como un material de carga reforzador para elastómeros. Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se distinguen, en este caso, por un rendimiento global grandemente mejorado en comparación con el estado de la técnica. Esto se pone de manifiesto sobre todo en un mejorado comportamiento de abrasión y en un mejorado comportamiento dinámico. De esta manera, se pudo resolver el conflicto de objetivos de una mezcla para superficies de rodadura de cubiertas de neumáticos en el caso de presentarse un mejorado comportamiento de abrasión y un resbalamiento en húmedo equivalente o mejorado. Adicionalmente, se pone de manifiesto una aumentada rigidez dinámica a altas temperaturas, lo que da lugar a un mejorado comportamiento durante la marcha de una superficie de rodadura rellena con estos ácidos silícicos.

Los objetos del invento se describen con detalle en lo que sigue.

En el presente invento, los conceptos de "ácido silícico", "ácidos silícicos reforzadores" y "ácido silícico de precipitación" se utilizan como sinónimos.

Los ácidos silícicos conformes al invento tienen una especial estructura de poros, que es caracterizada mediante una porosimetría de mercurio. Puesto que los ácidos silícicos pueden presentarse en diversas formas de presentación - p.ej. en forma de polvos, o en la de partículas o granulados aproximadamente esféricas/os -, con el fin de obtener un valor de medición ampliamente independiente de la forma de presentación, se tiene que efectuar previamente un tratamiento mecánico a presión del ácido silícico. Los parámetros determinados mediante una porosimetría de mercurio y reivindicados en las reivindicaciones de "anchura relativa γ (en estado prensado)" e "índice de finura F.V. (en estado prensado)" son provistos por consiguiente de la añadidura de "en estado prensado" entre paréntesis, con el fin de poner en claro inequívocamente que estos parámetros fueron medidos en un ácido silícico que, antes de la realización de la porosimetría de mercurio - como se indica en la descripción de los métodos de medición - había sido sometido a un tratamiento a presión.

El tratamiento a presión, como ya se ha señalado anteriormente, es necesario para hacer que la magnitud de medición sea ampliamente independiente de la forma de presentación del ácido silícico, y por consiguiente para determinar el valor "real", relevante desde el punto de vista técnico de usos, del ácido silícico, y no el que ha sido falseado por la forma de presentación.

El índice de finura F.V. representa el radio promedio de los poros dentro de los conglomerados. El índice de finura se determina tal como se representa en detalle en la descripción de los métodos de medición así como en la Figura 3. Los autores del invento han encontrado de manera sorprendente, que para un refuerzo homogéneo es necesario un índice de finura F.V. (en estado prensado), que se sitúa en el intervalo de 100 a 140 Å, y de manera preferida de 100 a 130 Å.

Los ácidos silícicos conformes al invento tienen una estrecha distribución de tamaños de poros de los poros con un diámetro de poros más pequeño que el valor máximo de la derivada de la función de distribución del volumen de poros, que es determinada mediante una porosimetría de mercurio. Puesto que los ácidos silícicos se pueden presentar en diversas formas de presentación - p.ej. en forma de polvos, como unas partículas o como unos granulados aproximadamente esféricas/os - en este caso, con el fin de obtener un valor de medición ampliamente independiente de la forma de presentación, se tiene que efectuar previamente un tratamiento mecánico a presión del ácido silícico.

El volumen de poros determinado mediante una porosimetría de mercurio es evaluado en el intervalo de 3,5 nm a 5 μm . Para esto, en los datos de la derivada logarítmica negativa del volumen de poros acumulado se usa un algoritmo, que determina primeramente el más frecuente diámetro de poros característico. Éste se sitúa típicamente en el intervalo de 10 a 100 nm. Partiendo de este valor, la evaluación ulterior se efectúa de acuerdo con los datos expuestos en la parte experimental. Por consiguiente se obtiene una **anchura relativa γ** (en estado prensado) de la distribución de tamaños de poros, que toma en consideración unas distribuciones asimétricas de los tamaños de poros. Por lo tanto, la anchura relativa γ (en estado prensado) es una magnitud característica, ampliamente independiente de la forma de presentación y que se ha de determinar de una manera bien reproducible, que 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 unidas por crecimiento para formar conglomerados de ácidos silícicos, y permite establecer una afirmación acerca de su conglomeración. La anchura relativa γ (en estado prensado) de los ácidos silícicos conformes al invento es muy estrecha, de tal manera que sólo se pueden comprobar unas pequeñas fluctuaciones entre las

partículas. Sin estar vinculados a una determinada teoría, los autores del invento son de la opinión de que este hecho es una premisa esencial para tener un refuerzo homogéneo y uniforme, y por consiguiente una buena abrasión. La anchura relativa γ (en estado prensado) de la distribución de tamaños de poros se sitúa en $< 2,8$ (g nm)/ml, de manera preferida en el intervalo de 1,0 a 2,7 (g nm)/ml, de manera especialmente preferida de 1,3 a 2,6 (g nm)/ml y de manera muy especialmente preferida de 1,5 a 2,5 (g nm)/ml así como de 1,7 a 2,4 (g nm)/ml.

Se ha puesto de manifiesto, como otra premisa importante para obtener una abrasión mejorada, que los ácidos silícicos conformes al invento deban de tener una estrecha y homogénea distribución de tamaños de partículas. La anchura de la distribución de tamaños de partículas, determinada mediante una centrifugadora de discos, es caracterizada en este caso por la anchura de valor mitad normalizada en cuanto a la posición del pico (en inglés **half width / peak**) y la homogeneidad es caracterizada por el cociente $d\ 25\ \% / d\ 75\ \%$. La homogeneidad, que es en teoría muy altamente posible, debería presentarse por consiguiente en el caso de un valor de 1,0. Cuanto más se acerque esta relación al valor 1,0, tanto mejor, es decir más homogénea, será la sílice.

Los ácidos silícicos conformes al invento tienen, por lo tanto, una anchura de valor mitad del/ pico (half width / peak), normalizada en cuanto a la posición del pico, de $\leq 0,95$, de manera preferida $\leq 0,90$, de manera especialmente preferida de 0,50 a 0,90 y de manera especialmente preferida de 0,65 a 0,90.

Por lo demás, los ácidos silícicos conformes al invento tienen una relación de homogeneidades $d\ 25\ \% / d\ 75\ \%$ de 1,00 a 1,80, de manera preferida de 1,20 a 1,80, de manera especialmente preferida de 1,30 a 1,80, y de manera muy especialmente preferida de 1,40 a 1,75.

Una alta superficie específica **según CTAB** es la premisa fundamental para un potencial de refuerzo suficientemente bueno. Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento tienen, por lo tanto, una superficie según CTAB $\geq 150\ m^2 / g$, de manera preferida de 160 a 220 m^2 / g , de manera especialmente preferida de 160 a 190 m^2 / g , y de manera muy especialmente preferida de 165 a 185 m^2 / g .

La superficie específica **según BET** (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)) describe la influencia del ácido silícico sobre el comportamiento de incorporación en el caucho, las propiedades de las mezclas en bruto, así como la cinética de vulcanización. En otra forma especial de realización, los ácidos silícicos conformes al invento se distinguen por una superficie según BET $\geq 150\ m^2 / g$, de manera preferida de 150 a 220 m^2 / g , de manera especialmente preferida de 160 a 210 m^2 / g y de manera muy especialmente preferida de 165 a 195 m^2 / g .

Un valor de **DBP** suficientemente alto asegura la dispersabilidad suficientemente buena. Los ácidos silícicos conformes al invento tienen, por lo tanto, un índice de DBP de 180 a 350 g/(100 g), de manera preferida de 180 a 300 g/(100 g) y de 190 a 290 g/(100 g), de manera especialmente preferida de 200 a 280 g/(100 g), y de manera muy especialmente preferida de 210 a 270 g/(100 g). En una forma preferida de realización, el índice de DBP es de 200 a 350 g/(100 g), de manera especialmente preferida de 210 a 350 g/(100 g), de manera muy especialmente preferida de 220 a 350 g/(100 g), de manera particularmente preferida de 230 a 320 g/(100 g) y de manera muy especialmente preferida de 240 a 290 g/(100 g) para unos polvos y para unas partículas de forma aproximadamente esférica (microgranulados). En otra forma preferida de realización, el índice de DBP es de 180 a 300 g/(100 g), de manera especialmente preferida de 190 a 280 g/(100 g), de manera muy especialmente preferida de 200 a 260 g/(100 g), de manera particularmente preferida de 210 a 250 g/(100 g) y de manera muy particularmente preferida de 210 a 240 g/(100 g) para granulados.

La aspereza de la superficie de los ácidos silícicos conformes al invento es descrita por el **índice de morfología IM**. La cromatografía de gases inversa (con el acrónimo GCI), que se utiliza frecuentemente para la caracterización de los polvos de ácidos silícicos, puede servir también en unas condiciones diluidas infinitamente (GCI-DI, DI = del inglés at infinite dilute conditions), para determinar la aspereza de la superficie.

La GCI-DI requiere la medición de los períodos de tiempo de retención netos (el período de tiempo, que pasa una sustancia en la columna llena con ácido silícico, en comparación con el correspondiente período de tiempo de la muestra poco interactiva de metano) de unas sustancias disueltas, que son introducidas por inyección en cantidades muy pequeñas. En estas condiciones se pueden desprestigiar las interacciones intermoleculares de las sustancias.

La fluctuación de la energía libre de adsorción de la muestra (ΔG_a) está en la siguiente relación con el volumen de retención (V_G):

$$\Delta G_a (\text{muestra}) = -RT \cdot \ln(V_G)$$

(la energía libre de adsorción ΔG_a en [kJ/mol], la constante general de los gases $R = 8,31441$ [J/(K mol)], la temperatura en [K], \ln (el logaritmo natural), el valor del volumen de retención V_G en [ml])

V_G se calcula de la siguiente manera, en dependencia de la velocidad de circulación (D_c) del gas de vehículo (helio) y del período de tiempo de retención neto medido (t_N):

$$V_G = D_c \cdot t_N$$

(la velocidad de circulación en [ml/min], el período de tiempo de retención neto en [min])

La velocidad de circulación corregida D_c es determinada con ayuda del factor de corrección de la compresibilidad de los gases de James Martin (véase J. R. CONDER, C. L. YOUNG, "Physico-Chemical Measurement by Gas Chromatography", ["Medición físico-química por cromatografía de gases] Wiley, Nueva York, 26-32 (1979)) a partir de la velocidad de circulación de la fase móvil, que se mide normalmente junto a la salida de la columna.

Cuando la entalpía libre (ΔG_a) es registrada en función del número de átomos de carbono para una serie de n-alcanos, se puede comprobar una relación lineal, tal como se representa en la Figura 1. $\Delta G_a(\text{CH}_2)$ es la pendiente de la recta y representa la energía libre de adsorción de un grupo CH_2 individual, N_c es el número de los átomos de C. Esto es válido para unas columnas llenadas de una manera arbitraria en unas condiciones arbitrarias de funcionamiento.

La aspereza de la superficie fue estimada comparando los modos de comportamiento de unas muestras de alcanos ramificados y cíclicos con los de unos n-alcanos.

El método de determinación de la morfología superficial de materiales sólidos se basa en el concepto del índice de topología de moléculas (χ_τ) desarrollado por E. Brendle y E. Papirer (véase la cita bibliográfica de E. BRENDLE, E. PAPIRER, *J. Colloid Interface Sci.* 194, 207-216 (1997), "A new topological index for molecular probes used in inverse gas chromatography for the surface nanorugosity evaluation" [Un nuevo índice topológico para muestras moleculares usado en la cromatografía de gases para la evaluación de la nanorrugosidad de superficies]. Los índices de topología toman en cuenta la forma (geometría) de las moléculas y proporcionan informaciones sobre su volumen de Van-der-Waals. Los valores de χ_τ para algunas moléculas, que se emplean a modo de patrón en la IGC se indican en la Tabla 1.

Muestras	χ_τ
Alcanos lineales	
n-pentano	5
n-hexano	6
n-heptano	7
n-octano	8
n-nonano	9
n-decano	10
Alcanos ramificados	
2,2,4-trimetil-pentano	7,40
2,2-dimetil-hexano	7,58
Ciclooctano	8,32

Tabla 1: Valores de χ_τ para alcanos lineales o respectivamente ramificados.

El índice de morfología (IM) es el cociente entre el volumen de retención de una molécula de un alcano ramificado ($V_G(M)$) y el volumen de retención de un n-alcano con un igual valor de χ_τ ($V_G(C)$).

$$\text{IM (de muestra ramificada)} = \frac{V_G(M)}{V_G(C)}$$

La referencia para la accesibilidad a la superficie de un material sólido es la recta de los n-alcanos. La ecuación de estas rectas es la siguiente: $\Delta G_a(V_G) = \Delta G_a(\text{CH}_2) \cdot \chi_\tau + b$

Cuando la accesibilidad de los alcanos ramificados a la superficie del material sólido es idéntica a las de los n-alcanos, entonces los alcanos ramificados están situados en las rectas de los n-alcanos. Es decir, que ($V_G(C)$) es determinado de esta manera: $\Delta G_a(V_G(C)) = \Delta G_a(\text{CH}_2) \cdot \chi_\tau (\text{molécula de un alcano ramificado}) + b$.

Partiendo de la energía libre de adsorción, la relación es la siguiente:

$$\text{IM (muestra ramificada)} = \exp \frac{\Delta G_a(M)}{\Delta G_a(C)}$$

Este método proporciona una información acerca de la accesibilidad a la superficie de la muestra ramificada y pone de manifiesto unos posibles "efectos de exclusión de tamaños" (en inglés "size exclusion effects").

Al efectuar la comparación de las entalpías libres de adsorción de unos alcanos lineales y ramificados se pone de manifiesto que la accesibilidad de la muestra a la superficie en el caso de los alcanos ramificados (o cíclicos) es idéntica a la de los n-alcanos, cuando el punto representativo de un alcano ramificado (o cíclico) se encuentre en las rectas de los n-alcanos. Esto significa que, observada en el plano molecular, la superficie es lisa. Los n-alcanos y los alcanos ramificados tienen la misma accesibilidad a la superficie y el correspondiente valor de IM es 1.

Cuando el punto representativo de un alcano ramificado (o cíclico) se encuentra por debajo de la recta de los n-alcanos, la accesibilidad de esta muestra a la superficie del material sólido será más baja que la de los n-alcanos. La superficie es por consiguiente áspera. Esta aspereza superficial y la estructura más exigente estéricamente de los alcanos ramificados o cíclicos disminuyen su accesibilidad superficial. Por lo tanto, las interacciones entre la superficie y los alcanos ramificados o cíclicos son reducidas y los correspondientes valores de IM son más pequeños que 1.

En una forma preferida de realización, los ácidos silícicos conformes al invento se distinguen, tal como ya se ha explicado, por una aspereza especialmente alta de la superficie y por consiguiente por una sujeción especialmente buena del agente de acoplamiento. El índice de morfología (IM) de los ácidos silícicos conformes al invento se sitúa en 0,20 hasta 0,85, de manera preferida en 0,30 hasta 0,80, de manera especialmente preferida en 0,40 hasta 0,80 y de manera muy especialmente preferida en 0,50 hasta 0,80.

Se puede mejorar todavía más la capacidad de sujeción del agente de acoplamiento, cuando está presente un número suficientemente alto de grupos de silanoles sobre la superficie, puesto que los grupos de silanoles constituyen los sitios de sujeción para el agente de acoplamiento. En otra forma preferida de realización, los ácidos silícicos conformes al invento tienen por lo tanto un número de Sears modificado Vol 2 de 13 a 30 ml / (5 g), de manera preferida de 15 a 29 ml / (5 g), de manera especialmente preferida de 17 a 28 ml / (5 g) y de manera muy especialmente preferida de 23 a 27 ml / (5 g).

El volumen de poros V1 del mercurio corresponde al volumen de poros de los poros que tienen un diámetro < 400 Å, que - tal como se ha comprobado - tienen una influencia esencial sobre el refuerzo. En el caso de los ácidos silícicos conformes al invento se ha puesto de manifiesto que es ventajoso que una parte esencial de este volumen de poros (V2) esté formada por unos poros con un diámetro de 175 a 275 Å. Cuando se dé este caso y tal como se ha descrito precedentemente, la anchura relativa γ (en estado prensado) de los poros y el índice de finura F.V. (en estado prensado) se encuentren en los intervalos mencionados en la reivindicación 1, se encontraron unos valores de la abrasión especialmente buenos, de tal manera que los ácidos silícicos conformes al invento tienen de manera preferida una relación de volúmenes de poros V2/V1 (en estado prensado) de 0,20 a 0,75, de manera especialmente preferida de 0,25 a 0,6, de manera muy especialmente preferida de 0,30 a 0,60 y de manera particularmente preferida de 0,3 a 0,55.

En una forma especial de realización del presente invento, el ácido silícico conforme al invento contiene aluminio, estando situado el contenido de aluminio en forma de Al_2O_3 en el intervalo de 0,1 a 5 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 2 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,2 a 1 % en peso, y de manera muy especialmente preferida de 0,3 a 0,8 % en peso. Los autores del invento han encontrado, de manera sorprendente, que mediante el contenido aumentado de aluminio, son mejoradas las propiedades de mezcla en bruto de una mezcla de cauchos rellena con un tal ácido silícico. Así, se ponen de manifiesto un bajo valor mínimo del momento de torsión en el caso del ensayo MDR (isoterma de vulcanización) y un comportamiento de vulcanización más rápido y por lo tanto mejorado. Por consiguiente, a las ventajas de los ácidos silícicos conformes al invento, con menos que 0,1 % en peso de Al_2O_3 , mediante la adición de Al_2O_3 se les pueden añadir todavía otras ventajas en comparación con las de los ácidos silícicos del estado de la técnica.

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 μm , determinado mediante **difracción de rayos láser**. Las partículas pulverulentas (= en forma de polvos) pueden tener una forma exterior irregular pero también una forma exterior regular, es decir que ellas pueden tener por ejemplo también esencialmente una forma esférica. De manera preferida, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se presentan también en forma de partículas esencialmente esféricas (microgranulados) con un tamaño de partículas d_{50} de 80 μm a 1.000 μm , determinado mediante la **determinación del residuo de tamizado (de 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). De manera especialmente preferida, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se presentan en forma de granulados ($d_{50} > 1.000 \mu m$ (residuo de tamizado de Alpine)), y tienen después de la granulación una distribución de tamaños de partículas tal que mediante la **determinación del residuo de tamizado (Ro-Tap)** por lo menos 80 % en peso de las partículas son mayores que 300 μm y como máximo 10 % en peso son más pequeñas que 75 μm . De manera sorprendente se encontró que la forma de presentación como un granulado se adecua especialmente para conservar los efectos producidos por la superficie áspera de los ácidos silícicos conformes al invento, de tal manera que éstos no se pierdan por causa del transporte.

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

5 Los ácidos silícicos conformes al invento se pueden preparar según un procedimiento, que es asimismo un objeto del presente invento. Este procedimiento comprende las siguientes etapas:

- a) disponer previamente una solución acuosa de un silicato de metal alcalino o de metal alcalino-térreo y/o de una base orgánica y/o inorgánica,
- 10 b) añadir dosificadamente al mismo tiempo por lo menos un silicato de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo y por lo menos un agente de acidificación a esta carga previa mediando agitación a 75 hasta 88 °C durante 60 hasta 120, de manera preferida durante 70 hasta 90 minutos,
- c) proseguir la adición del agente de acidificación utilizado en la etapa b) y/o de otro agente de acidificación, con una velocidad de dosificación igual o modificada a como en la etapa b), durante tanto tiempo hasta que se haya alcanzado un valor del pH de la suspensión de precipitación de 7 a 10, y agitar posteriormente la suspensión obtenida durante 40 a 80 minutos en el caso de este valor del pH, a unas altas temperaturas de 15 80 a 98 °C.
- d) retroacidificar con por lo menos un agente de acidificación a un valor del pH de aproximadamente 5 a aproximadamente 8
- 20 e) retroacidificar con por lo menos un agente de acidificación a un valor del pH de 4 a 5, siendo la velocidad de dosificación del agente de acidificación más pequeña que en la etapa d).
- f) filtrar la suspensión de precipitación
- g) lavar la torta del filtro
- h) opcionalmente licuar la torta del filtro
- i) desecar
- 25 j) opcionalmente moler y/o granular

La carga previa en la etapa a) del procedimiento conforme al invento puede ser de aproximadamente 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). El valor del pH de la carga previa se sitúa entre 7 y 14, de manera preferida entre 10 y 11.

35 La adición del por lo menos un silicato de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo y del por lo menos un agente de acidificación durante la etapa b) se efectúa de manera preferida mediante el recurso de que la precipitación se efectúa en el caso un índice de álcali constante de 15 a 40, de manera especialmente preferida de 15 a 25.

40 Durante la adición simultánea del silicato de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo en la etapa b) se agita íntimamente la mezcla de reacción. En una forma especialmente preferida de realización del procedimiento conforme al invento, la solución de reacción en las etapas b) y/o c) no sólo es agitada sino que adicionalmente, por medio de un equipo de abrasión, se incorpora energía de abrasión con el fin de mejorar aún más la dispersabilidad de las partículas obtenidas.

45 A continuación de la etapa b), en el procedimiento conforme al invento se detiene la adición de los silicatos de metales alcalinos y/o de metales alcalino-térreos.

50 Durante una o varias de las etapas a) hasta j) se puede efectuar opcionalmente una adición adicional de sales orgánicas o inorgánicas. Esto se puede llevar a cabo en solución o como un material sólido, en cada caso de una manera continua a lo largo del período de tiempo de adición del vidrio soluble 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.

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:

55 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , H^+ , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HSO_4^- , PO_3^{3-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- , TiO_3^{2-} , ZrO_3^{2-} , ZrO_4^{4-} , AlO_2^- , $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$, BO_3^{3-} .

Como sales orgánicas son apropiadas las sales de los ácidos fórmico, acético y propiónico. Como un catión se han de mencionar los citados iones de metales alcalinos o alcalino-térreos. La concentración de estas sales en la solución de adición puede ser de 0,01 a 5 mol/l. De manera preferida, se utiliza Na_2SO_4 como sal inorgánica.

60 Es posible aportar los agentes de acidificación en las etapas b) hasta d) de igual o diferente modo, es decir con iguales o diferentes concentraciones y/o velocidades de afluencia.

65 Análogamente, el silicato de metal alcalino y/o alcalino-térreo se puede aportar a la reacción en las etapas a) y b) de igual o diferente modo.

Como silicato de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo, junto a un vidrio soluble (una solución de silicato de sodio) se pueden utilizar también otros silicatos tales como el silicato de potasio o calcio. Como agente de acidificación, junto al ácido sulfúrico, se pueden emplear también otros agentes de acidificación tales como HCl, HNO₃, H₃PO₄ o CO₂.

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 en las etapas f) hasta i) son procesos habituales para un experto en la especialidad y se pueden consultar p.ej. en los documentos mencionados en esta 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 µS/cm y especialmente < 1.300 µS/cm (en una suspensión al 4 % en peso en agua).

De manera preferida, la torta del filtro lavada según la etapa g) es licuada en la etapa h) mediante una adición de agua y/o por lo menos de un agente de acidificación y después de esto es secada. En el caso de esta licuación, en una forma especial de realización del presente invento, durante la licuación se puede añadir aluminio, de manera preferida en forma de un aluminato, de manera especialmente preferida en forma de aluminato de sodio. De esta manera se puede conseguir un contenido aumentado de aluminio en el ácido silícico de precipitación resultante.

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. Una desecación en una torre de toberas puede llevarse a cabo por ejemplo tal como se describe en el documento EP 0937755.

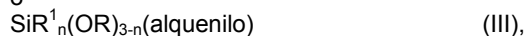
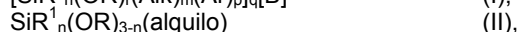
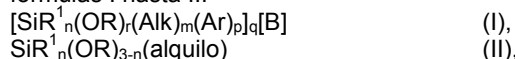
Después de la desecación se pueden llevar a cabo eventualmente una molienda y/o una granulación con un compactador de rodillos. De manera preferida, el ácido silícico de precipitación conforme al invento, después de la etapa de desecación o de la molienda, se presenta en forma de un polvo con un tamaño de partículas d₅₀ de 1 a 80 µm determinado mediante **difracción de rayos láser**. Las partículas en forma de polvos pueden tener una forma irregular, pero también una forma externa regular, es decir que ellas pueden ser p.ej. también unas partículas con una forma aproximadamente esférica. De manera especialmente preferida, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento, después de haber efectuado una desecación en una torre de toberas, se presentan en forma de una partícula (un microgranulado) aproximadamente esférica/o con un tamaño de partículas d₅₀ de 80 µm a 1.000 µm, determinado mediante la **determinación del residuo de tamizado (de Alpine)**. En el caso últimamente mencionado, los ácidos silícicos conformes al invento se producen preferiblemente mediante una 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). De manera muy especialmente preferida, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se presentan en forma de unos granulados (d₅₀ > 1.000 µm (residuo de tamizado de Alpine)), y tienen después de la granulación una distribución de tamaños de partículas tal que mediante la **determinación del residuo de tamizado (Ro-Tap)** por lo menos 80 % en peso de las partículas son mayores que 300 µm y como máximo 10 % en peso son más pequeñas que 75 µm.

Como muy especialmente adecuada para la producción de los ácidos silícicos de precipitación con una superficie áspera se ha puesto de manifiesto la desecación por rotación y evaporación súbita con una subsiguiente granulación con rodillos. La granulación se puede llevar a cabo, por ejemplo, en una prensa de rodillos del tipo WP 50N/75 de la entidad Alexanderwerk AG, de Remscheid. De manera preferida, en este caso el producto, en forma de polvo sin ninguna adición de una cantidad adicional de agentes aglutinantes ni de líquidos, se puede ventilar y desairear a través de un sistema de alimentación horizontal con un tornillo sinfín sencillo 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 pensado en este caso para formar una lámina y es llevado mediante una machacadora al tamaño máximo deseado de los granulados.

Otro objeto del presente invento es la utilización de los ácidos silícicos conformes al invento en y/o 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, recubrimientos de cilindros, llantas, suelas de zapatos, juntas de estanqueidad y elementos de amortiguación.

Otro objeto del presente invento son, por lo tanto unas mezclas de elastómeros, unas mezclas de cauchos vulcanizables y/o demás materiales vulcanizados, que contienen el ácido silícico conforme al invento, tales como, por ejemplo, unos cuerpos moldeados tales como cubiertas de neumáticos, superficies de rodadura de cubiertas de neumáticos, envolturas de cables, mangueras, correas de propulsión, cintas transportadoras, correas trapezoidales, cubiertas y llantas, suelas de zapatos, juntas de estanqueidad y elementos de amortiguación.

Opcionalmente, los ácidos silícicos conformes al invento pueden ser modificados con silanos u organosilanos de las fórmulas I hasta III



en las que significan

B: -SCN, -SH, -Cl, -NH₂, -OC(O)CHCH₂, -OC(O)C(CH₃)CH₂ (cuando **q** = 1) ó

-S_w- (cuando **q** = 2), estando **B** unido por un enlace químico con Alk,

R y R¹: un radical alifático, olefinico, aromático o arilaromático con 2 - 30 átomos de C, que opcionalmente puede estar sustituido con los siguientes grupos:

un grupo hidroxilo, amino, alcoholato, cianuro, tiocianuro, halógeno, de ácido sulfónico, de éster de ácido sulfónico, tiol, de ácido benzoico, de éster de ácido benzoico, de ácido carboxílico, de éster de ácido carboxílico, acrilato, metacrilato u organosilano, pudiendo tener **R** y **R¹** unos significados o unas sustituciones iguales o diferentes.

n: 0, 1 ó 2,

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

m: 0 ó 1,

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

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

q: 1 ó 2,

w: un número de 2 a 8,

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

alquilo: un radical hidrocarbilo monovalente, sin ramificar o ramificado, saturado, con 1 hasta 20 átomos de carbono, de manera preferida con 2 hasta 8 átomos de carbono,

alquenilo: un radical hidrocarbilo monovalente, sin ramificar o ramificado, insaturado, con 2 hasta 20 átomos de carbono, de manera preferida con 2 hasta 8 átomos de carbono.

También, el ácido silícico conforme al invento puede ser modificado con unos compuestos orgánicos de silicio que tienen la composición $\text{SiR}^2_{4-n}\text{X}_n$ (con **n** = 1, 2, 3, 4), $[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z$ (con $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $3 \leq z \leq 10$, con **x + y = 2**), $[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{N}]_z$ (con $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $3 \leq z \leq 10$, con **x + y = 2**), $\text{SiR}^2_n\text{X}_m\text{OSiR}^2_o\text{X}_p$ (con $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 3$; $0 \leq o \leq 3$, $0 \leq p \leq 3$, con **n + m = 3**, **o + p = 3**), $\text{SiR}^2_n\text{X}_m\text{NSiR}^2_o\text{X}_p$ (con $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 3$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 3$, con **n + m = 3**, **o + p = 3**), $\text{SiR}^2_n\text{X}_m[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$ (con $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 3$; $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 3$; $1 \leq z \leq 10.000$, con **n + m = 3**, **x + y = 2**, **o + p = 3**). En el caso de estos compuestos se puede tratar de unos compuestos de silanos, silazanos o siloxanos lineales, cíclicos y/o ramificados. En el caso de **R²** se puede tratar de unos radicales alquilo y/o arilo sustituidos o sin sustituir, con 1 - 20 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos con grupos funcionales tales como el grupo hidroxilo, el grupo amino, de unos poliéteres tales como óxido de etileno y/u óxido de propileno y unos grupos de halogenuros tales como fluoruro. **R²** puede contener también unos grupos tales como grupos alcoxi, alquenilo, alquinilo y arilo y grupos sulfurados. En el caso de **X** se puede tratar de unos grupos reactivos tales como grupos silanol, amino, tiol, halógeno, alcoxi y alquenilo, y de un radical de hidrógeno.

De manera preferida, se utilizan unos polisiloxanos lineales con la composición $\text{SiR}^2_n\text{X}_m[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$ (con $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 3$; $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 2$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 3$; $1 \leq z \leq 10.000$; con **n + m = 3**, **x + y = 2**, **o + p = 3**), en cuyo caso los **R²** son representados de manera preferida por metilo.

De manera especialmente preferida se utilizan unos polisiloxanos con la composición $\text{SiR}^2_n\text{X}_m[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$ (con $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 1$; $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 1$; $1 \leq z \leq 1.000$; con **n + m = 3**, **x + y = 2**, **o + p = 3**), en cuyo caso los **R²** son representados de manera preferida por metilo.

La modificación del ácido silícico de precipitación, opcionalmente granulado, sin granular, molido y/o sin moler, con uno o varios de los mencionados compuestos orgánicos de silicio, puede efectuarse en mezclas de 0,5 a 50 partes, referidas a 100 partes del ácido silícico de precipitación, en particular de 1 a 15 partes, referidas a 100 partes del ácido silícico de precipitación, efectuándose la reacción entre el ácido silícico de precipitación y un compuesto orgánico de silicio durante la preparación de la mezcla (= in situ) o fuera de ella mediante aplicación por atomización y subsiguiente atemperamiento de la mezcla, por mezcla del compuesto orgánico de silicio y de la suspensión de ácido silícico con una desecación y un atemperamiento subsiguientes (por ejemplo de acuerdo con los documentos de patentes alemanas DE 3437473 y DE 19609619) o de acuerdo con el procedimiento que se describe en los documentos DE 19609619 o DE-PS 4004781.

Como compuestos orgánicos de silicio se adecuan fundamentalmente todos los silanos bifuncionales, que pueden realizar por un lado un acoplamiento con el material de carga que contiene grupos silanoles, y por otra parte un acoplamiento con el polímero. Unas proporciones utilizadas usualmente de los compuestos orgánicos de silicio son las de 1 a 10 % en peso, referidas a la cantidad total del ácido silícico de precipitación.

Unos ejemplos de estos compuestos orgánicos de silicio son: bis(3-trietoxisilil-propil)tetrasulfano, bis(3-trietoxisilil-propil)disulfano, vinil-trimetoxi-silano, vinil-trietoxi-silano, 3-mercapto-propil-trimetoxi-silano, 3-mercapto-propil-trietoxi-silano, 3-amino-propil-trimetoxi-silano y 3-amino-propil-trietoxi-silano. Otros compuestos orgánicos de silicio se describen en los documentos WO 99/09036, EP 1108231, DE 10137809, DE 10163945 y DE 10223658. En una forma preferida de realización del invento, como silano se puede emplear el bis(trietoxisilil-propil)tetrasulfano.

El ácido silícico conforme al invento se puede incorporar en mezclas de elastómeros, en cubiertas o en 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 una partícula o de un granulado de forma por ejemplo esférica, tanto con una modificación con un silano como también sin una modificación con un silano.

Las mezclas de cauchos y de 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 los mencionados compuestos orgánicos de silicio como materiales de carga, las mezclas de elastómeros o de cauchos pueden estar rellenas adicionalmente con uno o varios materiales de carga más o menos reforzadores.

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

- Negros de carbono: Los negros de carbono que se han de utilizar en este caso son producidos de acuerdo con el procedimiento del negro de carbono de llama, del negro de carbono de horno o del negro de carbono de gas y poseen unas superficies según BET de 20 a 200 m²/g, tales como p.ej. los negros de carbono SAF, ISAF, HSAF, HAF, FEF o GPF. Los negros de carbono pueden contener eventualmente también unos heteroátomos tales como por ejemplo silicio.
- unos ácidos silícicos pirógenos altamente dispersos, producidos por ejemplo mediante una hidrólisis a la llama (ígnea) de halogenuros de silicio. Los ácidos silícicos pueden presentarse eventualmente también como unos óxidos mixtos con otros óxidos metálicos, tales como los óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn y titanio.
- otros ácidos silícicos comerciales.
- unos silicatos sintéticos, tales como silicato de aluminio, unos silicatos de metales alcalino-térreos tales como silicato de magnesio o silicato de calcio, con unas superficies según BET de 20 a 400 m²/g y unos diámetros de las partículas primarias de 10 a 400 nm.
- unos óxidos e hidróxidos de aluminio sintéticos o naturales,
- unos silicatos naturales, tales como caolín y otros compuestos de dióxido de silicio que se presentan en la naturaleza.
- Fibras de vidrio y productos de fibras de vidrio (esterillas, cordones) o microesferas de vidrio.
- Almidones y tipos de almidones modificados.
- Materiales de carga naturales, tales como por ejemplo arcillas y greda silíceas.

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

En una forma de realización especialmente preferida, se pueden emplear de 10 a 150 partes en peso de unos 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 20 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.

Junto a los ácidos silícicos conformes al invento, los compuestos orgánicos de silicio y otros materiales de carga, los elastómeros constituyen otro importante componente de la mezcla de cauchos. Habrían de mencionarse en este contexto unos 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 unas mezclas de estos cauchos.

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

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

5 Para la producción de las cubiertas presentan interés especialmente unos cauchos de L-SBR polimerizados aniómicamente (SBR en solución) con una temperatura de transición vítrea situada por encima de -50 °C así como sus mezclas con cauchos diénicos.

10 Los ácidos silícicos conformes al invento, con o sin un compuesto orgánico de silicio, pueden encontrar empleo en todos los usos de los cauchos vulcanizados, tal como, por ejemplo, en cuerpos moldeados, cubiertas, superficies de rodadura de cubiertas de neumáticos, correas de transporte, cintas transportadoras, juntas de estanqueidad, correas de propulsión, mangueras, suelas de zapatos, envolturas de cables, revestimientos de cilindros, elementos de amortiguación, etc.

15 La incorporación de este ácido silícico y la preparación de las mezclas que contienen este ácido silícico, se efectúan del modo que es usual en la industria de los cauchos vulcanizados, en un mezclador interno o en un dispositivo laminador preferiblemente a 80 - 200 °C. La forma de presentación o respectivamente de empleo de los ácidos silícicos puede efectuarse tanto en forma de un polvo, como en unas partículas aproximadamente esféricas o como un granulado. También aquí, los ácidos silícicos conformes al invento no se diferencian de los conocidos materiales de carga de color claro.

20 Los materiales vulcanizados de cauchos conformes al invento pueden contener otros materiales auxiliares para cauchos en las dosificaciones usuales, tales como agentes aceleradores de la reacción, agentes protectores contra el envejecimiento, agentes estabilizadores frente al calor (termoestabilizadores), agentes protectores frente a la luz (fotoprotectores), agentes protectores frente al ozono, agentes auxiliares de elaboración, agentes plastificantes, 25 agentes conferidores de adhesión (en inglés 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.

30 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 empleado. Como agentes reticulantes se pueden emplear azufre o unas sustancias donantes de azufre. Las mezclas de cauchos conformes al invento pueden contener, además de esto, unos agentes 35 aceleradores de la vulcanización. Ejemplos de apropiados agentes aceleradores principales son mercaptobenzotiazoles, sulfenamidas, tiurames o ditiocarbamatos en unas proporciones de 0,1 a 3 % en peso. Ejemplos de agentes aceleradores concomitantes son guanidinas, tioureas y tiocarbonatos en unas proporciones de 0,1 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.

40 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.

45 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.

50 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 componentes de subestructuras de cubiertas, envolturas de cables, mangueras, correas de propulsión, cintas transportadoras, 55 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 (tanto en el caso de cubiertas para el verano, como también para el invierno y para todo el año) 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.

60 Además, las mezclas de cauchos conformes al invento son apropiadas, 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 65 mechanism" (Nuevos conocimientos en el mecanismo de desgarramiento) y las referencias aquí citadas, presentadas en la Tire Tech 2003 en Hamburgo del Dr. W. Niedermeier).

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.

5 **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.

10 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 cm³. La muestra se seca a 105 ± 2 °C en un armario de desecación hasta obtener la constancia del peso. A continuación, la muestra se enfría a la temperatura ambiente en un armario de desecación con gel de sílice como agente de desecación. El pesaje de salida A se determina gravimétricamente.

15 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.

20 **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.

25 100,0 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 de filtro. A continuación, la torta de 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 ± 2 °C en un armario de desecación hasta obtener la constancia del peso. Después de haber enfriado a la temperatura ambiente, se determina el peso del ácido silícico secado (m_{muestra}).

Se determina el contenido de materiales sólidos según:

30 Contenido de materiales sólidos en g/l = (m_{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.

35 En una cubeta tarada de aluminio se introducen y llenan 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).

40 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

Contenido de material sólido en % = 100 % - disminución del peso en %.

Determinación del índice de álcali

45 Como determinación del índice de álcali (índice AZ) se entiende el consumo de ácido clorhídrico en ml (en el caso de un volumen de la muestra de 50 ml, de 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.

50 El aparato medidor del pH (de la entidad Knick, tipo: 766, medidor del pH Calimatic con un sensor de la temperatura) y el electrodo de pH (cadena de medición de una sola varilla de la entidad Schott, tipo N7680) se calibran con ayuda de dos soluciones tamponadoras (pH = 7,00 y pH = 10,00) a la temperatura ambiente. La cadena de medición de una sola varilla se sumerge en la solución o respectivamente suspensión de medición atemperada a 40 °C, que se compone de 50,0 ml de la suspensión de precipitación y de 50,0 ml de agua desionizada. A continuación, se añade 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.

60

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).

65

Determinación de la conductividad eléctrica

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).

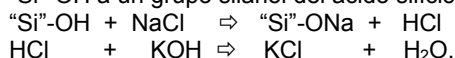
Determinación de la humedad

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 del número de Sears modificado Vol 2 de ácidos silícicos

Mediante la valoración de un ácido silícico con una solución de hidróxido de potasio en el intervalo de desde pH 6 hasta pH 9 se puede determinar el número de Sears modificado Vol 2 como medida del número de grupos hidroxilo libres.

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

**Realización**

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

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

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

A continuación, los volúmenes V_1' y respectivamente V_2' se normalizan primeramente para el pesaje de entrada teórico de 1 g y se amplían con 5, a partir de lo cual se establecen VOL 1 y el número de Sears VOL 2 en las unidades ml/(5 g).

Determinación de la absorción de DBP

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

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

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

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

con

- 5 DBP = absorción de DBP en g/(100 g)
 V = consumo de DBP en ml
 D = densidad de DBP en g/ml (1,047 g/ml a 20 °C)
 E = pesaje de entrada del ácido silícico
 10 K = valor de corrección según la tabla de corrección de la humedad en g/(100 g)

15 La absorción de DBP es definida para el ácido silícico anhidro secado. En el caso de la utilización de ácidos silícicos de precipitación húmedos, el valor de corrección K ha de ser tomado en cuenta 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 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 es determinada según el método "Determinación de la humedad o respectivamente de la pérdida por desecación".

Tabla 1: Tabla de correcciones de la humedad para la absorción de ftalato de dibutilo (anhidro)

% 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

20 **Determinación de la superficie según BET**

La superficie específica con nitrógeno (en lo sucesivo denominada superficie según BET) del ácido silícico pulverulento, que contiene partículas de forma aproximadamente esférica o granular, se determina apoyándose en la norma ISO 5794-1/anejo D con el aparato TRISTAR 3000 (de la entidad Micromeritics) después de la determinación de múltiples puntos (en inglés "Multipoint) según la norma DIN ISO 9277.

25 **Determinación de la superficie según CTAB**

El método se basa en la adsorción de CTAB (bromuro de N-hexadecil-N,N,N-trimetil-amonio) junto a la superficie "externa" del ácido silícico apoyándose en la norma ASTM 3765, o respectivamente NFT 45-007 (capítulo 5.12.1.3).

30 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:



35 **Aparatos:**

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

Un vaso para valoración, con una capacidad de 100 ml, a base de un polipropileno

Un recipiente de vidrio para valoración, con una capacidad de 150 ml, provisto de una tapa

Un aparato de filtración a presión, con una capacidad de cabida de 100 ml

45 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

Las soluciones de CTAB ($C_{CTAB} = 0,015 \text{ mol/l}$ en agua desionizada) y de NDSS (concentración = $0,00423 \text{ mol/l}$ 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 con la concentración de $0,015 \text{ mol/l}$; nº de encargo 6057.4700 de la solución de NDSS $0,00423 \text{ mol/l}$), se conservan a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y se consumen en el transcurso de un mes.

Realización

1. Valoración a ciegas

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

10,0 g del ácido silícico pulverulento, que contiene partículas de forma aproximadamente 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 60 segundos con un molino (de la entidad IKA, modelo M20 con un batidor de acero inoxidable M 21). 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 1 min con un agitador Ultra Turrax T 25 (árbol de agitación KV-18G, diámetro 18 mm) a 18.000 rpm hasta la mojadura completa. El recipiente para valoración se atornilla al Titroprozessor DL 70 y el valor del pH de la suspensión se ajusta con KOH ($0,1 \text{ mol/l}$) 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

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 valoración ha de comprobarse como una determinación en triplicado.

Cálculo

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

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

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

C_{CTAB} = concentración de la solución de CTAB en mol/l

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

T_1 = cantidad añadida de solución de CTAB en l

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

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.

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

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

Determinación de la distribución de tamaños de partículas

5 En lo sucesivo, el concepto de la distribución de tamaños de partículas se utiliza como un sinónimo de “distribución de tamaños de partículas”. Se determina la distribución de tamaños de partículas del ácido silícico. La muestra, que debe de ser investigada se muele, a continuación se dispersa en una solución acuosa y se separa en una centrifugadora de discos según su tamaño de partículas: cuanto más grandes - y por consiguiente más pesadas - sean las partículas, tanto más rápidamente se moverán ellas en el campo de gravedad de la centrifugadora. Ellas atraviesan allí una barrera luminosa; se mide la absorción en función del tiempo. A partir de estos datos se calcula la
10 distribución de tamaños de partículas, es decir la frecuencia como una función del diámetro de las partículas.

Aparatos utilizados:

15 Una centrifugadora de discos de CPS Instruments Inc., tipo DC24000
un dedo de ultrasonidos de Hielscher tipo UP200S con un Sonotrode S14
un molino universal tipo IKA M20 con un batidor de acero inoxidable M21
un baño de refrigeración Lauda tipo RM6 con un termostato de frío RMS
una báscula analítica
20 jeringas: con una capacidad de 1,0 ml y 2,0 ml
vidrio de lanzamiento de borde rodante, de color blanco; 30 ml; 75 mm x 28 mm;
fabricante: la entidad Scherf, número de artículo: 47407, suministrador: J. Fleischhacker GmbH & Co. KG número de artículo: 125623075

Agentes químicos:

25 Etanol p. A., de la entidad Merck
Agua, desionizada
Sacarosa, de la entidad Acros
Dodecano, de la entidad Merck
30 Patrón de referencia de PVC; el pico máximo de la referencia utilizada debería estar situado entre 500 y 600 nm.

Preparación previa de la centrifugadora de discos

35 La centrifugadora de discos en funcionamiento es cargada con un gradiente de densidades a base de unas soluciones de sacarosa y es provista de una capa de cubrimiento de dodecano. Modo de proceder:
Se preparan unas soluciones de azúcar con diferentes concentraciones. Las proporciones másicas de las soluciones de azúcar se sitúan en este caso entre $w = 8,0 \%$ y $w = 24,0 \%$. El gradiente de densidades se establece en nueve etapas: $24,0 \%$ / $22,0 \%$ / $20,0 \%$ / $18,0 \%$ / $16,0 \%$ / $14,0 \%$ / $12,0 \%$ / $10,0 \%$ / $8,0 \%$
40 Se inyectan en cada caso 1,6 ml de las diferentes soluciones de azúcar por cada escalón de densidad, comenzándose con la concentración más alta. Al final se inyectan 0,5 ml de dodecano.

Preparación previa de las muestras

45 Antes del dispersamiento, la muestra de ácido silícico es molida. Para esto se muelen 15 g ($\pm 0,5$ g) del material de muestra en el molino universal IKA durante 60 segundos. A partir de este material molido se pesan inicialmente 0,75 g ($\pm 0,05$ g) en un vidrio de lanzamiento de borde rodante con una capacidad de 30 ml y se mezclan con 15 ml de agua desionizada. El vidrio de lanzamiento de borde rodante llenado se fija con ayuda de una pinza de trípode en el baño de refrigeración, que es atemperado a aproximadamente $5 \text{ }^\circ\text{C}$. El dedo de ultrasonidos se posiciona de tal manera que el Sonotrode se sumerja en una profundidad de 5,5 cm (no obstante, por lo menos 5 cm) en la botellita
50 - medida desde el borde superior de la botellita de vidrio de lanzamiento de borde rodante. La muestra se somete a ondas sonoras durante 15 minutos con una anchura de 100% y un pulso de 100% (ciclo = 1).

Realización

55 Antes del comienzo de las mediciones se deja que la centrifugadora funcione en caliente durante por lo menos 30 min a la velocidad ajustada previamente (20.000 rpm). Todas las mediciones se realizan asimismo con una velocidad de rotación de 20.000 rpm . En el software del aparato se moviliza el proceso de medición. Para las mediciones se deben de ajustar los siguientes parámetros:

60 Sample Parameters (parámetros de la muestra):
Maximum Diameter (diámetro máximo): 5,10 micrómetros
Minimum Diameter (diámetro mínimo): 0,01 micrómetros
Particle Density (densidad de las partículas): 2,0 g/ml
65 Particle Refractive Index (índice de refracción de las partículas): 1,44
Particle Absorption (absorción de las partículas): 0,001 K

Non-Sphericity Factor (factor de ausencia de esfericidad): 1,1
 Calibration Standard Parameters (parámetros típicos de calibración) (dependientes del patrón de calibración utilizado):

Ejemplo:

5 Peak Diameter (diámetro del pico): 0,585 micrómetros
 Half Height Peak Width (anchura del pico a la altura mitad): 0,2 micrómetros
 Particle Density (densidad de las partículas): 1,385 g/ml

Fluid Parameters (parámetros del fluido):

10 Fluid Density (densidad del fluido): 1,045 g/ml
 Fluid Refractive Index (índice de refracción del fluido): 1,344
 Fluid viscosity (viscosidad del fluido): 1,2 cps

En el menú subordinado "System Configuration" (Configuración del sistema) la longitud de onda de medición se ajusta a 470 nm.

En el menú subordinado "Runtime Options" (Opciones del tiempo de funcionamiento)

15 Force Baseline (Línea de base de la fuerza): Yes (sí)
 Correct for Non-Stokes (Corregido para no de Stokes): No (no)
 Extra Software Noise Filtration (Filtración adicional del ruido por el software): No extra Filter (ningún filtro adicional)
 Baseline Drift Display (Presentación visual de la desviación de la línea de base): Do Not Show (no se muestra)
 Calibration method (Método de calibración): External (externo)
 20 Samples per calibration (muestras por calibración): 1

Para la medición de la dispersión de la muestra se cambia en el menú subordinado "Operate Analyser" (poner en funcionamiento el analizador). Las etapas necesarias para la medición se consultan sucesivamente en la línea de "Instructions" (instrucciones). Antes de cada medición se ha de registrar un patrón de calibración. Se inyectan en cada caso 0,1 ml del patrón o respectivamente de la dispersión de la muestra. De cada muestra que se debe de investigar se lleva a cabo una determinación doble (inclusive el dispersamiento mediante ultrasonidos). Las mediciones en las dispersiones de ácidos silícicos, que deben de ser analizadas, son interrumpidas manualmente en el momento en el que la absorción, después del registro del pico que debe de ser analizado, que por regla general debería estar situado entre 30 nm y 250 nm, alcanza de nuevo el nivel de partida, por regla general 0.

Resultado

A partir de la curva de datos en bruto (corregida en cuanto al dispersamiento de la luz) se determina la distribución de pesos (en inglés "weight distribution") por medio del software (programa lógico) del aparato (CPS Disc Centrifuge Operating Software; versión 9,5b; Released February 2006 = puesta en circulación en Febrero de 2006). Los resultados se establecen en cada caso a partir de los valores promediados de la doble determinación.

Se indican:

40 **Peak (Mode)**, (Pico, [modo]) unidad μm , el tamaño de partículas más frecuente, corresponde al valor de las abscisas del máximo de la función de distribución. Este valor es calculado por el software del aparato.

Anchura del valor mitad ("Half Width"), unidad en μm , corresponde a la anchura de la función de distribución a un 50 % de su valor máximo. Este valor es calculado por el software del aparato.

45 **Oversize percentiles (Percentiles de magnitud mayor)** unidad en μm , corresponde a la proporción indicada (1 %, 5 %, 10 %, 25 %, 50 %, 75 %, 90 %, 95 %, 99 %) de las partículas, que son mayores que el indicado diámetro de partículas de la distribución de pesos. Estos valores son calculados por el software del aparato.

50 **Quartile ratio (Relación entre cuartiles) 25 % / 75 %**, sin ninguna unidad, otra medida para la anchura de la distribución, formada a partir de la relación de los tamaños de partículas a 25 % o respectivamente 75 %, que se puede deducir de los parámetros "Oversize Percentiles". Este valor tiene que ser calculado manualmente.

Half Width / Peak (Anchura de valor mitad del pico), sin unidad, el cociente de los datos de la anchura de valor mitad y del pico tiene que ser calculado manualmente.

55 Determinación del tamaño de partículas mediante difracción de rayos láser

60 El uso de la difracción de rayos láser para la determinación de los 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 dispersamiento.

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.

65

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 pequeño volumen más (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.

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: B. 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, periodo de tiempo de medición 60 s, número de mediciones 1, sin datos PIDS, con distribución de tamaños. La velocidad de bombeo es ajustada en el aparato a 30 %.

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 (de Alpine)

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 μm . 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.

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 más pequeña que/igual a como el de 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.

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, anchura 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.

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 anchura de mallas nominal 300 μm , en g

y E = pesaje de entrada en g.

Determinación del contenido de óxido de aluminio

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.

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.

5 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 (slit) S: 0,7 nm, corriente gaseosa: acetileno/N₂O).

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.

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

10 Determinación de la distribución de tamaños de poros

Tratamiento previo de los ácidos silícicos antes de la porosimetría de mercurio

15 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" [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 es regulada de modo posterior. La regulación posterior se efectúa de tal manera que en el caso de la disminución de la presión, la cual se puede reconocer en la indicación decreciente de la carga por debajo de 1 t, el operador tiene que acumular de nuevo la presión durante la fase de prensado, que dura cinco segundos, y de esta manera prensar con una carga que permanezca lo más constante que sea posible. La regulación posterior tiene que efectuarse inmediatamente tan pronto como el indicador de la presión haya descendido por debajo de 1 t. A continuación, la muestra es descomprimida y secada durante 4 h a 105 ± 2 °C en un armario de desecación con aire circulante.

25 Realización de la medición por porosimetría de mercurio

30 El método está basado en la intrusión de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133, utilizándose un aparato Autopore IV 9500 de la entidad Micromeritics. El pesaje de entrada del ácido silícico en el penetrómetro del tipo 10 (el número de artículo del penetrómetro de la entidad Micromeritics es 950-61710-00) se efectúa con una exactitud de 0,001 g. A continuación, el penetrómetro se pone en vacío lentamente hasta llegar a 50 mm 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 intervalo de 15 - 150 MPa: 40 puntos, en el intervalo de 150 - 420 MPa: 13 puntos). Eventualmente, el programa lógico añade más puntos de medición, cuando el volumen de intrusión incremental es > 0,04 ml/g. Se obtiene una curva de intrusión, reproduciendo la curva de intrusión la representación de una función V(d), que para cada diámetro (d) tiene como valor la cantidad específica de mercurio (V) introducida hasta llegar a este diámetro. Las unidades de V(d) son ml/g. El alisamiento de la curva de intrusión se efectúa mediante la función "diferencial lisa" [smooth differentials] del programa lógico del aparato.

45 Determinación del índice de finura F.V. (con un tratamiento previo de prensado),

Unidad Å

45 El índice de finura F.V. representa el radio promedio de los poros dentro de conglomerados, es decir el radio de los poros, al que corresponde el área de superficie de poros S₀/2, medida mediante una porosimetría de mercurio tal como se ha indicado más arriba (S₀ es la superficie, que es aportada por todos los poros, cuyo diámetro está situado por encima de, o es igual a, 100 Å. Para el cálculo del índice de finura F.V. (en estado prensado) (Finness Value; en estado prensado) se procede de la siguiente manera. Se calcula una curva A(r) de la distribución superficial de poros, calculada tal como se expone en la norma DIN 66133 (en vigencia desde 1993), a través del radio de poros r, que es determinado a partir de la ecuación de WASHBURN. En este caso, para los cálculos se suponen un ángulo de contacto de 140° y una tensión superficial de 484 mN/m.

55 B(r) es la integral de la distribución superficial de poros desde r hasta ∞. Significando ∞ en este contexto que la presión inicial para la medición de la porosimetría de mercurio se sitúa en 4,2 kPa de presión absoluta. La Figura 3 es una representación gráfica de las relaciones arriba descritas.

Son válidas las ecuaciones 1-3.

$$B(r) = \int_r^{\infty} A(R)dR \quad (1)$$

$$S_0 = B(5 \text{ nm}) \quad (2)$$

$$\frac{S_0}{2} = B(F.V.) \quad (3)$$

La relación entre **A(r)** y **B(r)** es establecida por la ecuación 1 y se representa gráficamente en la Figura 3 para $r = 5 \text{ nm}$. La superficie sombreada situada bajo la curva **A(r)** corresponde al valor de $S_0 = B(r)$ con $r = 5 \text{ nm}$ (diámetro de 100 Å). Las flechas indican que los valores, para la curva **A(r)** o **B(r)** más cercana a la flecha, se pueden leer en el eje hacia el que apunta la flecha.

S_0 es la integral de la distribución superficial de poros por encima del radio r para los poros con un diámetro mayor que o igual a 100 Å (10 nm) (ecuación 2):

El índice de finura F.V. (en estado prensado) (Finess Value; en estado prensado) es entonces el radio más grande en cuyo caso la integral de la distribución superficial de poros adopta el valor $S_0/2$ por encima del radio (ecuación 3).

Determinación de la relación de volúmenes de poros V2/V1 (con un tratamiento previo por presión)

Relación de volúmenes de poros V2/V1, sin ninguna unidad

Para el cálculo se suponen un ángulo de contacto de 130 ° y una tensión superficial de 484 mN/m. El volumen de poros V1 se establece a partir del volumen de poros acumulado en el intervalo de diámetros de poros de 5,5 - 40 nm. El volumen de poros V2 se establece a partir del volumen de poros acumulado en el intervalo de diámetros de poros de 17,5 - 27,5 nm. La proporción de los poros situados en el intervalo V2 se establece a partir del cociente $V2 / V1$.

Determinación de la anchura relativa γ de la distribución de tamaños de poros (con un tratamiento previo por presión)

Anchura relativa γ , unidad (g nm) /ml

Para el cálculo se suponen un ángulo de contacto de 140° y una tensión superficial de 480 mN/m. Con el fin de determinar la anchura relativa γ 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 μm se usa el siguiente algoritmo: 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 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 más pequeño que "a", con el que se alcanza por primera vez el valor B. Finalmente, la anchura relativa " γ " 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 γ la unidad de (g nm)/ml. 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 2.

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 índice de morfología

Las mediciones se llevaron a cabo mediando uso de un aparato FISIONS HRGC Mega 2, provisto de un detector de la ionización por la llama (FID, acrónimo del inglés "flame ionisation detector").

El ácido silícico se prensó durante 2 minutos a una carga de 2 toneladas con una prensa hidráulica de laboratorio de ICL (International Crystal Laboratories), con el fin de producir un único gránulo esférico con un diámetro de 13 mm y una altura de 5 mm.

Este gránulo es triturado luego manualmente durante 30 segundos con una machacadora en un mortero de ágata (con una capacidad de 30 ml y un diámetro interno de 65 mm). El material triturado se tamiza luego manualmente a través de 2 tamices de acero inoxidable con un diámetro de 100 mm y una altura de 45 mm de la entidad Bioblok Scientific. Las mallas de los tamices son de 0,425 (Mesh 40) y de 0,106 mm (Mesh 140). Los tamices están dispuestos en un orden de sucesión de una anchura de mallas decreciente. Por debajo del último tamiz se encuentra una cubeta de recogida.

Este proceso se repite con varios gránulos hasta que esté presente una cantidad suficiente de material como para llenar la columna. El material, que permanece sobre el tamiz con la anchura de mallas de 0,106 mm (fracción del tamiz desde 0,425 hasta 0,106 mm) se utiliza para llenar la columna.

La columna cromatográfica se prepara previamente de la siguiente manera: un tubo de acero inoxidable con un diámetro de 1/8" se corta a la longitud requerida. La longitud de la columna depende de la superficie específica del material sólido que debe de ser investigado. En este caso es válido que: La cantidad de material sólido en la columna tiene que tener un área de superficie de 20 a 40 m². El fabricante de estos tubos es Interchrom.

El polvo preparado previamente (véase la descripción dada más arriba) se introduce y llena homogéneamente en la columna cromatográfica a través de un embudo cónico. Se tiene que prestar atención a que no se forme ninguna cavidad en la carga.

El detector de la ionización por la llama se hace funcionar a 150 °C, y el inyector a 120 °C. Antes de la investigación, se calienta la columna mediante el recurso de que ella es calentada a 160 °C con un caudal de helio de 15 ml/min durante 15 horas. La determinación de las rectas de los n-alcanos y de la nanoaspereza de la superficie se lleva a cabo a 110 °C bajo un caudal de helio de 20 ml/min. Para el detector de la ionización por la llama se escoge el ajuste más sensible del detector.

Los alcanos lineales, que habían sido aprovechados para la determinación de las rectas, son n-heptano, n-octano, n-nonano y n-decano (véase la Figura 2). Se llevaron a cabo por lo menos 3 inyecciones para cada solución, se determinaron los períodos de tiempo de retención netos y se promediaron los valores.

El período de tiempo de retención neto de cada solución se establece a partir de la diferencia entre el período de tiempo de retención empírico y el tiempo muerto. Para el tiempo muerto se presenta como fundamento el período de tiempo empírico de retención del metano. Los períodos de tiempo empíricos de retención corresponden al período de tiempo de retención del centro de gravedad del pico cromatográfico (no de la punta del pico).

En este caso es importante que los períodos de tiempo de retención netos sean independientes de la cantidad inyectada (esto constituye la demostración, de que se mide en las condiciones de la dilución infinita).

Las muestras de alcanos ramificados y cíclicos para la determinación de la nanoaspereza son de 2,2,4-trimetil-pentano, 2,2-dimetil-hexano y ciclooctano. El índice de morfología (IM) se calcula a partir de la relación entre el volumen de retención $V_g(M)$ del respectivo alcano ramificado o cíclico y el volumen de retención de un n-alcano $V_g(C)$, que tiene la misma accesibilidad a la superficie de la sílice.

$$IM = V_g(M) / V_g(C)$$

De esta manera se determina en cada caso un IM para 2,2,4-trimetil-pentano, 2,2-dimetil-hexano y ciclooctano. El IM indicado en las reivindicaciones y en la descripción corresponde al valor promedio de los tres índices de morfología precedentemente determinados para 2,2,4-trimetil-pentano, 2,2-dimetil-hexano y ciclooctano.

Todas las soluciones inyectadas tienen una calidad cromatográfica. Pasan a emplearse los siguientes productos:

n-heptano, para HPLC (cromatografía de fase líquida de alto rendimiento), ≥ 99,5 % (CG = acrónimo de cromatografía de gases), de FLUKA

n-octano, puriss. p.a., patrón para CG, ≥ 99,8 % (CG), de FLUKA

n-nonano, puriss. p.a., patrón para CG, ≥ 99,8 % (CG), de FLUKA

n-decano, puriss. purum, patrón para ≥ 98,0 % (CG), de FLUKA

ciclooctano, purum, ≥ 99,0 % (CG), de FLUKA

2,2,4-trimetil-pentano, para HPLC, ≥ 99,5 % (CG), de FLUKA

2,2-dimetil-hexano, purum, ~ 98,0 (CG), de FLUKA

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

Ejemplo 1

En un reactor de doble envoltura (altura 1,60 m, diámetro interno 1,60 m) hecho a base de un acero inoxidable con un fondo toro esférico y un sistema de agitación de paletas oblicuas MIG se disponen previamente 1.552 l de agua así como 141,3 kg de un vidrio soluble (densidad 1,348 kg/l, 27,0 % en peso de SiO₂, 8,05 % en peso de Na₂O). A continuación mediando agitación a una temperatura de 83 °C durante 80 min, se añaden dosificadamente de manera simultánea 5,53 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 H₂SO₄). La adición dosificada del ácido sulfúrico se regula de tal manera que en el medio de reacción predomine a lo largo de toda la duración de la adición dosificada un índice AZ de 20,0 +/- 0,2. Se detiene la adición del vidrio soluble y el ácido sulfúrico se sigue aportando con un caudal de 0,6 kg/min, hasta que se alcance un pH de 9,0 (medido a la temperatura ambiente). En conexión directa con esto, la suspensión se calienta a 90 °C y se agita durante 60 min a esta temperatura. Se reanuda de nuevo la adición de ácido sulfúrico con un caudal de 0,60 kg/min hasta que se haya alcanzado un pH de 7,0 (medido a la temperatura ambiente). Con una adición de ácido sulfúrico de 0,3 kg/min se ajusta el valor del pH final de la suspensión de 4,0 (medido a la temperatura ambiente).

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 22,5 % en peso, es secada a continuación por rotación y evaporación súbita. 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 sin otra adición de agentes aglutinantes o de líquidos a través de un sistema de alimentación horizontal con un tornillo sinfín sencillo (con un número de revoluciones de 120 rpm) es ventilado y desaireado por medio de un sistema de vacío (con una depresión de 0,65 bares) y es incorporado uniformemente entre los rodillos dispuestos verticalmente, que están apoyados por ambos lados. En el caso de un número de revoluciones de 13 rpm y de una presión de 9 bares, el polvo es prensado para dar una lámina y es desmenuzado por medio de una machacadora (con una anchura de mallas de 8 mm), La porción fina (aproximadamente 20 % en peso) es separada por tamizado con un clasificador en zigzag y devuelta a la parte de alimentación del polvo.

Los datos físicos y químicos de una muestra representativa del producto granulado (Ejemplo 1) se enumeran en la Tabla 2.

Ejemplo 2

En un reactor de doble envoltura (altura 1,60 m, diámetro interno 1,60 m) hecho a base de un acero inoxidable con un fondo toro esférico y un sistema de agitación de paletas oblicuas MIG se disponen previamente 1.552 l de agua así como 141,3 kg de un vidrio soluble (densidad 1,348 kg/l, 27,0 % en peso de SiO₂, 8,05 % en peso de Na₂O). A continuación, mediando agitación y una cizalladura adicional mediante una turbina de cizalladura de Ekato Fluid, a una temperatura de 83 °C, durante 80 min, se añaden dosificadamente de manera simultánea 5,53 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 H₂SO₄). La adición dosificada del ácido sulfúrico se efectúa en el disco de la turbina y se regula de tal manera que en el medio de reacción durante la duración completa de la adición dosificada predomine un índice AZ de 20,0 +/- 0,2. Se interrumpe la adición del vidrio soluble y el ácido sulfúrico se sigue aportando con 0,60 kg/min, hasta que se haya alcanzado un pH de 9,0 (medido a la temperatura ambiente). En conexión directa con esto, la suspensión se calienta a 90 °C y se agita durante 60 min a esta temperatura. La turbina se desconecta y se reanuda de nuevo la adición de ácido sulfúrico con 0,60 kg/min hasta que se haya alcanzado un pH de 7,0 (medido a la temperatura ambiente). Con una adición de ácido sulfúrico de 0,3 kg/min se ajusta el valor del pH final de la suspensión de 4,0 (medido a la temperatura ambiente).

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 22,5 % en peso es secada a continuación por rotación y evaporación súbita. 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, sin ninguna adición adicional de agentes aglutinantes o de líquidos a través de un sistema de alimentación horizontal con un tornillo sinfín sencillo (con un número de revoluciones de 120 rpm) es ventilado y desaireado a través de un sistema de vacío (con una depresión de 0,65 bares) y es incorporado uniformemente entre los rodillos dispuestos verticalmente, apoyados por ambos lados. En el caso de un número de revoluciones de 13 rpm y de una presión de 9 bares, el polvo es prensado para dar una lámina y es desmenuzado mediante una machacadora (con una anchura de mallas de 8 mm). La porción fina (aproximadamente 20 % en peso) es separada por tamizado con un clasificador en zigzag y devuelta a la parte de alimentación del polvo.

Los datos físicos y químicos de una muestra representativa del polvo obtenido (Ejemplo 2b) y del granulado (Ejemplo 2a) se enumeran en la Tabla 2.

Ejemplo 3

5 En un reactor de doble envoltura (altura 1,60 m, diámetro interno 1,60 m) hecho a base de un acero inoxidable con un fondo toro esférico y un sistema de agitación de paletas oblicuas MIG se disponen previamente 1.552 l de agua así como 141,3 kg de un vidrio soluble (densidad 1,348 kg/l, 27,0 % en peso de SiO₂, 8,05 % en peso de Na₂O). A
10 continuación, mediando agitación, a una temperatura de 84 °C durante 80 min, se añaden dosificadamente de manera simultánea 5,53 kg 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 H₂SO₄). La adición dosificada del ácido sulfúrico se regula de tal manera que en el medio de reacción y durante la duración completa de la adición dosificada predomine un índice AZ de 20,0 +/- 0,2. Se detiene la adición de vidrio soluble y el ácido sulfúrico se sigue aportando con 0,60 kg/min, hasta
15 que se haya alcanzado un pH de 9,0 (medido a la temperatura ambiente). En conexión directa con esto, la suspensión se calienta a 90 °C y se agita durante 60 minutos a esta temperatura. Se reanuda de nuevo una adición dosificada de ácido sulfúrico con 0,60 kg/min hasta que se haya alcanzado un pH de 7,0 (medido a la temperatura ambiente). Con una adición de ácido sulfúrico de 0,3 kg/min se ajusta el valor de pH final de la suspensión de 3,0 (medido a la temperatura ambiente).

20 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 24,5 % en peso es secada a continuación por rotación y evaporación súbita. 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 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 120 rpm) es ventilado y desaireado través de un sistema de vacío (con una depresión de 0,67 bares) y es incorporado uniformemente entre los rodillos dispuestos verticalmente, apoyados por ambos lados. Con un número de revoluciones de 13 rpm y una presión de 12 bares, el polvo es prensado para dar una lámina y es desmenuzado mediante una machacadora (con una anchura de mallas de 8 mm). La porción fina (aproximadamente
25 20 % en peso) es separada con un clasificador en zigzag y es devuelta a la parte de alimentación del polvo.

Los datos físicos y químicos de una muestra representativa del granulado (Ejemplo 3) se enumeran en la Tabla 2.

30 Los datos físicos de los ácidos silícicos arriba mencionados se recopilan en la siguiente Tabla 2. Como valores de referencia se representan los datos de los dos ácidos silícicos precipitados Ultrasil 7000 GR (de Evonik Degussa GmbH; referencia 1) y Zeosil 1165 MP (de Rhodia Deutschland GmbH; referencia 2).

Tabla 2:
Datos físicos y químicos de los ácidos silícicos conformes al invento así como de los ácidos silícicos comparativos

	Referencia 1	Referencia 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2a	Ejemplo 2b	Ejemplo 3
BET	173	152	185	185	183	170
	m ² /g					
CTAB	157	159	177	174	176	162
	m ² /g					
DBP	235	240	221	216	261	222
	g/(100 g)					
Número de Sears modificado Vol 2	15,9	20,2	25,8	25,2	25,1	26,3
	ml/(5 g)					
CPS Disc Centrifuge (Centrifugadora de discos CPS)						
half width/peak	1,07	0,91	0,82	0,79	0,84	0,78
(anchura de valor mitad /del pico)						
Relación d 25 % /d75 %	1,86	1,70	1,63	1,58	1,63	1,57
Porosimetría de Hg con un tratamiento previo a presión						
Anchura relativa Y (en estado prensado)	3,20	3,09	2,06	1,89	1,89	2,27
	nm g/ml					
V2/V1 (en estado prensado)	0,65	0,68	0,46	0,36	0,39	0,71
Índice de finura F.V. (en estado prensado)	123	129	105	101	102	128
	A					
Porosimetría de Hg sin ningún tratamiento previo a presión						
Anchura relativa Y	3,61	4,60	2,43	1,93	2,39	2,07
	nm g/ml					
V2/V1	0,57	0,55	0,61	0,64	0,65	0,72
Índice de finura F.V.	145	148	119	119	130	137
	A					
Índice de morfología IM (valor promedio)	0,85	0,86	0,66	0,63	0,62	0,69

Ejemplo 4:
Ensayos técnicos de usos

Para la producción de las mezclas de caucho y materiales vulcanizados se utilizan los Ejemplos 1, 2a y 3.

5

Prescripción general de realización:

La receta utilizada para las mezclas de cauchos vulcanizados (Green Tire Compound = Composición en bruto para cubiertas) se indica en la siguiente Tabla 3. En este caso la unidad [phr] significa partes en peso referidas a 100 partes del caucho en bruto empleado.

10

Tabla 3:

Receta de una mezcla Green Tire =

Sustancia	phr	Denominación del artículo	Entidad
1ª Etapa Formar la mezcla de base			
Buna VSL 5025-2	75,7	S-SBR; extendido con aceite (véase el texto)	Lanxess Deutschland GmbH, 51369 Leverkusen; Alemania
SMR 10 (ML 1 + 4 = 60 hasta 70)	15,0	caucho natural degradado	Wurfbain Nordmann GmbH; 20459 Hamburg; Alemania
Buna CB 24	30,0	cis-1,4-BR (véase el texto)	Lanxess Deutschland GmbH, 51369 Leverkusen; Alemania
Ácido silícico (KS)	80,0		
Si 266	5,8	disulfuro de bis(3-trietoxisilil)propilo	Evonik Degussa GmbH; Frankfurt am Main; Alemania
ZnO, RS RAL 844 C	2,5	óxido de zinc	Arnsperger 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
Vivatec 500	12,3	TDAE aceite plastificante	Hansen und Rosenthal, 20457 Hamburg, 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 refinadas	Paramelt BV; 706875 Paramelt BV; NL 1704 RJ Heerhugowaart; Holanda
2ª Etapa Etapa de pellizcar/volver a moler			
Tanda de la Etapa 1			
3ª Etapa Terminar de mezclar			
Tanda de la Etapa 2			
Vulkacit D	2,0	N,N'-difeníl-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 5025-2 se trata de un copolímero SBR polimerizado en solución de la entidad Lanxess Deutschland GmbH con un contenido de estireno de 25 % en peso y con un contenido de butadieno de 75 % en peso. El copolímero contiene 37,5 phr de TDAE (aceite) y tiene una viscosidad Mooney (ML 1+4/100 °C) de aproximadamente 47. En el caso del polímero Buna CB 24 se trata de un cis-1,4-polibutadieno (del tipo de titanio) de la entidad Lanxess Deutschland GmbH con una viscosidad Mooney (ML 1+4/100 °C) situada entre 44 y 50. El TESP (disulfuro de bis(3-trietoxi-silil)propilo es vendido bajo el nombre comercial Si 266 por la entidad Evonik Degussa GmbH. Como agente plastificante se utilizó Vivatex 550 (TDAE; aceite). En el caso de Vulkanox 4020 se trata de 6PPD de la entidad Rhein Chemie, y Protektor G 3108 es una cera protectora contra el ozono de la entidad Paramelt B.V. . Vulkacit D (DPG) y Vulkacit CZ (CBS) son unos productos comerciales de la entidad Rhein Chemie. 10 Perkacit TBZTD es un producto comercial de la entidad Flexsys B.V.

La mezcla de cauchos se produce en tres etapas en un mezclador interno correspondiente a la siguiente exposición en forma de tabla (Tabla 4):

15 Tabla 4:

1ª Etapa	Mezclador interno GK 1.5N, grado de relleno 0,74, 70 rpm, temperatura de flujo de paso 70 °C, fricción 1 : 1,11 presión de la estampa 5,5 bares
0,0' - 0,5'	Polímeros
0,5' - 1,5'	1/2 del KS, silano, ZnO, ácido esteárico, aceite
1,5'	Limpiar
1,5' - 3,5'	1/2 del KS, Vulkanox 4020, Protektor
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	
2ª Etapa	Mezclador interno GK 1.5N, grado de relleno 0,71, 80 rpm, temperatura de flujo de paso 80 °C, fricción 1 : 1,11 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	
3ª Etapa	Mezclador interno GK 1.5N, grado de relleno 0,68, 40 rpm, temperatura de flujo de paso 50 °C, fricción 1 : 1,11 presión de la estampa 5,5 bares
0,0' - 0,5'	Tanda de la Etapa 2,
0,5' - 2,0'	Componentes de la 3ª etapa
2,0'	Sacar la tanda (temperatura de la tanda 90 °C - 110 °C) y verterla sobre un cilindro de laboratorio; Cortar 3* a la izquierda, 3* a la derecha, rebatir, Voltear 2* con una ranura del rodillo de 3 mm Sacar la lámina en bruto en el espesor necesario para la producción del cuerpo de ensayo
Almacenamiento intermedio durante 12 h a la temperatura ambiente hasta la vulcanización de los cuerpos de ensayo	

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. Hoffman, editorial Hanser 1994.

El período de tiempo de vulcanización para los cuerpos de ensayo es a 160 °C en cada caso de 18 min. El ensayo técnico de los cauchos se efectúa según los métodos de ensayo indicados en la Tabla 5.

5 **Tabla 5:**
Ensayos físicos

Ensayo físico	Norma / Condiciones
Comprobación en el vulcámetro, 160 °C, 0,5° Reómetro MDR M _L (dNm) M _H (dNm) Delta par de torsión (dNM) t80 % - t20 % (min)	DIN 53529/3, ISO 6502
Ensayo de tracción junto a la barra S 1, 23 °C (valor de la mediana de 3 barras) Resistencia a la tracción (Tensile Strength) (MPa) Módulo de 300 % (Mpa) Elongación en la rotura (%)	DIN 53504, ISO 37
Dureza Shore A, 23 °C (SH)	DIN 53 505
Rebote de bola (Ball Rebound) (%), a 23 °C	DIN EN ISO 8307, Altura de caída 500 mm, Bola de acero, d= 19 mm, 28 g
Abrasión DIN, a 23 °C, fuerza 10 N (mm³)	DIN 53 516
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)	DIN 53 513, ISO 2856

10 En la Tabla 6 seguidamente expuesta se representan los datos técnicos de uso de los Ejemplos 1, 2a y 3 que habían sido formulados y ensayados de acuerdo con las Tablas 3 - 5. Como referencias se emplearon los ácidos silícicos de precipitación Ultrasil 7000 Gr (de Evonik Degussa GmbH; Referencia 1) y Zeosil 1165 MP (de Rhodia Deutschland GmbH; Referencia 2).

Tabla 6:

Datos técnicos de uso

		Referencia 1	Referencia 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2a	Ejemplo 3
MDR: 160 °C, 0,5°						
M _L	dNm	2,6	2,3	2,8	2,8	2,4
M _H	dNm	18,4	18,8	20,8	20,5	19,2
Delta par de torsión	dNm	15,8	16,5	18,0	17,7	16,8
t80 % - t20 %	min	2,9	2,3	3,0	2,7	2,5
Tiempo de vulcanización (160 °C)	min	18	18	18	18	18
Resistencia a la tracción (dumb-bell 1)	MPa	15,2	16,3	15,3	17,5	18,5
Módulo de 300 %	MPa	7,4	7,9	7,4	7,4	7,7
Elongación en la rotura (%)	%	494	482	481	513	546
Dureza Shore A	SH	61	64	66	64	64
Abrasión DIN, 10 N	mm ³	93	94	80	91	66
Rebote de bola, a 23 °C	%	39,6	38,3	37,5	36,6	36,8
E*, 60 °C	MPa	7,4	8,2	9,6	9,1	8,6

5 En comparación con las referencias, los Ejemplos ofrecen un superior cuadro de valores de la técnica de cauchos, lo que se refleja en particular en el rendimiento global. Así, se pone de manifiesto un refuerzo muy bueno en los casos de unas durezas comparables con las referencias. La superioridad de los ácidos silícicos conformes al invento frente al estado de la técnica se pone de manifiesto sobre todo en un mejorado nivel de abrasión, la abrasión DIN, y en un mejorado comportamiento dinámico. Éste es indicado por un más bajo rebote de bola (Ball-Rebound) a 23 °C, que indica un mejorado comportamiento de resbalamiento en húmedo de una superficie de rodadura de cubiertas de neumáticos rellena con los ácidos silícicos conformes al invento. El alto módulo E^* complejo dinámico a 60 °C da lugar, además de ello, a más alta una estabilidad durante la marcha. Por consiguiente, se puede mostrar que los ácidos silícicos de acuerdo con los Ejemplos 1 hasta 3 ofrecen un rendimiento global, que no era alcanzable hasta ahora según el estado de la técnica.

10

REIVINDICACIONES

1. Ácido silícico de precipitación, que tiene las siguientes propiedades físico-químicas:

Una superficie según CTAB	$\geq 150 \text{ m}^2/\text{g}$
Una superficie según BET	$\geq 150 \text{ m}^2/\text{g}$,
Un índice de DBP	180 - 350 g/(100 g)
Una anchura media del pico d 25 % / d 75 %	$\leq 0,95$ de 1,00 a 1,80
Una anchura relativa γ , 5s (en estado prensado con 1 t)	$\leq 2,8$
Un índice de finura F.V., 5 s (en estado prensado con 1 t):	de 100 a 140 Å.

- 5
2. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que tiene un índice de morfología IM de 0,20 a 0,85.
- 10
3. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que tiene una relación de volúmenes de poros V2/V1, 5s (en estado prensado con 1 t), de 0,2 a 0,75.
- 15
4. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que tiene un contenido de Al₂O₃ de 0,1 a 5,0 % en peso.
- 20
5. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que tiene un índice de finura F.V. en el estado en estado prensado, 5s (en estado prensado con 1 t), de 100 a 130 Å.
- 25
6. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por que tiene una anchura relativa γ , 5s (en estado prensado con 1 t), de la distribución de tamaños de poros de 1,5 a 2,5 (g nm)/ml.
- 30
7. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de la reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado por que tiene una anchura de valor mitad del pico, normalizada en cuanto a la posición del pico, (half width / peak) de 0,65 a 0,9.
- 35
8. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado por que tiene una relación d 25 % / d 75 % de 1,20 a 1,80.
- 40
9. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado por que tiene una relación d 25 % / d 75 % de 1,4 a 1,75.
- 45
10. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado por que tiene una superficie según BET de 160 a 210 m²/g y/o una superficie según CTAB de 160 a 190 m²/g y un índice de morfología IM de 0,50 a 0,80 y/o una relación de volúmenes de poros V2/V1, 5s en estado prensado con 1 t, de 0,3 a 0,6 y/o un contenido de Al₂O₃ de 0,1 a 2 % en peso y/o un número de Sears modificado Vol 2 de 23 a 27 ml/(5 g).
- 50
11. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizado por que se trata de un granulado con una distribución de tamaños de partículas eue concebida de tal manera, que mediante la determinación del residuo de tamizado (Ro-Tap) por lo menos un 80 % en peso de las partículas sean mayores que 300 μm y como máximo un 10 % en peso sean más pequeñas que 75 μm , o se trata de un polvo con un tamaño medio de partículas d50, determinado mediante difracción de rayos láser, de 15 a 80 μm , o se trata de unas partículas esféricas con un tamaño de partículas d50, determinado mediante la determinación del residuo de tamizado (Alpine), de 80 μm a 1.000 μm .
- 55
12. Procedimiento para la producción de ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las etapas de
- a) disponer previamente una solución acuosa de un silicato de metal alcalino o de metal alcalino-térreo y/o de una base orgánica y/o inorgánica,

- b) añadir dosificadamente al mismo tiempo por lo menos un silicato de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo y por lo menos un agente de acidificación a esta carga previa mediando agitación a 75 hasta 88 °C, durante 60 hasta 120, de manera preferida durante 70 hasta 90 minutos,
- 5 c) proseguir la adición del agente de acidificación utilizado en la etapa b) y/o de otro agente de acidificación, con una velocidad de dosificación igual o modificada a como en la etapa b), durante tanto tiempo hasta que se haya alcanzado un valor del pH de la suspensión de precipitación de 7 a 10, y agitar posteriormente la suspensión obtenida durante 40 a 80 minutos a este valor del pH, a unas altas temperaturas de 80 a 98 °C.
- d) retroacidificar por lo menos un agente de acidificación a un valor del pH de aproximadamente 5 a aproximadamente 8
- 10 e) retroacidificar con por lo menos un agente de acidificación a un valor del pH de 4 a 5, siendo la velocidad de adición dosificada del agente de acidificación más pequeña que en la etapa d).
- f) filtrar la suspensión de precipitación
- g) lavar la torta del filtro
- h) opcionalmente licuar la torta del filtro
- 15 i) desecar
- j) opcionalmente moler y/o granular.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado por que

20 entre las etapas g) e i) se lleva a cabo una etapa

h) de licuar la torta del filtro.

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que

25 durante la licuación se añade aluminio, de manera preferida en forma de un aluminato, de manera especialmente preferida en forma de aluminato de sodio.

15. Procedimiento de acuerdo una de las reivindicaciones 12 hasta 14, caracterizado por que

30 después de la etapa i) se lleva a cabo una etapa de

j) moler y/o granular.

16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado por que

35 la granulación se lleva a cabo con un compactador de rodillos.

17. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 hasta 16, caracterizado por que

40 como base se utiliza un silicato de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo y/o un hidróxido de metal alcalino y/o alcalino-térreo.

18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 hasta 17, caracterizado por que

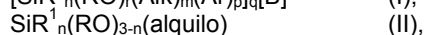
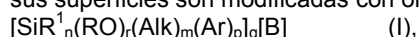
45 durante una de las etapas a) hasta j) se efectúa una adición de una sal orgánica o inorgánica.

19. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 hasta 18, caracterizado por que

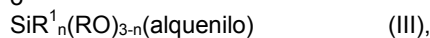
50 para la desecación se emplea un secador rotatorio por evaporación súbita o una torre de toberas.

20. Ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 11 o producidos de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 hasta 19, caracterizados por que

55 sus superficies son modificadas con organosilanos de las fórmulas I hasta III:



ó



60 en las que significan

B: -SCN, -SH, -Cl, -NH₂, -OC(O)CHCH₂, -OC(O)C(CH₃)CH₂ (cuando **q** = 1) ó

-S_w- (cuando **q** = 2), estando **B** unido con Alk por un enlace químico,

R y **R**¹: un radical alifático, olefínico, aromático o arilaromático, con 2 - 30 átomos de C, que puede estar sustituido opcionalmente con los siguientes grupos:

65 un grupo hidroxilo, amino, alcoholato, cianuro, tiocianuro, halógeno, de ácido sulfónico, de éster de ácido sulfónico, tiol, de ácido benzoico, de éster de ácido benzoico, de ácido carboxílico, de éster de ácido

carboxílico, acrilato, metacrilato, organosilano, pudiendo tener **R** y **R**¹ el mismo o un diferente significado o la misma o una diferente sustitución.

n: 0, 1 ó 2,

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

m: 0 ó 1,

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

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

q: 1 ó 2,

w: un número de 2 a 8,

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

alquilo: un radical hidrocarbilo monovalente, sin ramificar o ramificado, saturado, con 1 hasta 20 átomos de carbono, de manera preferida con 2 hasta 8 átomos de carbono,

alqueno: un radical hidrocarbilo monovalente, sin ramificar o ramificado, insaturado, con 2 hasta 20 átomos de carbono, de manera preferida con 2 hasta 8 átomos de carbono.

21. Ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 11 o producidos de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 hasta 19, caracterizado por que

sus superficies son modificadas con unos compuestos orgánicos de silicio con la composición $\text{SiR}^2_{4-n}\text{X}_n$ (con **n** = 1, 2, 3, 4),

$[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z$ (con $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $3 \leq z \leq 10$, con $x + y = 2$),

$[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{N}]_z$ (con $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $3 \leq z \leq 10$, con $x + y = 2$),

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

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

y/o

$\text{SiR}^2_n\text{X}_m[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$ (con $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 3$; $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 2$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 3$; $1 \leq z \leq 10.000$; con $n + m = 3$, $x + y = 2$, $o + p = 3$,

significando

R²: unos radicales alquilo y/o arilo sustituidos y/o sin sustituir con 1 - 20 átomos de carbono y/o unos grupos alcoxi y/o alqueno y/o alquino y/o unos grupos sulfurados

X: un radical silanol, amino, tiol, halógeno, alcoxi, alqueno y un átomo de hidrógeno.

22. Procedimiento para la producción de ácidos silícicos de acuerdo con una de las reivindicaciones 20 o 21, caracterizado por que

los ácidos silícicos de precipitación son modificados con compuestos orgánicos de silicio en unas mezclas de 0,5 a 50 partes, referidas a 100 partes del ácido silícico de precipitación, en particular de 1 a 15 partes, referidas a 100 partes del ácido silícico de precipitación, efectuándose la reacción entre el ácido silícico de precipitación y el compuesto orgánico de silicio durante la preparación de la mezcla (in situ) o fuera de ella, mediante una aplicación por atomización y un subsiguiente atemperamiento de la mezcla, por mezclado del agente de modificación y de la suspensión del ácido silícico con una desecación y un atemperamiento subsiguientes.

23. Utilización de los ácidos silícicos de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 11 en mezclas de elastómeros, en mezclas de cauchos vulcanizables y/o en otros materiales vulcanizados.

24. Mezclas de elastómeros, mezclas de cauchos vulcanizables u otros materiales vulcanizados así como unas cubiertas de neumáticos, que contienen los ácidos silícicos conformes a las reivindicaciones 1 - 11.

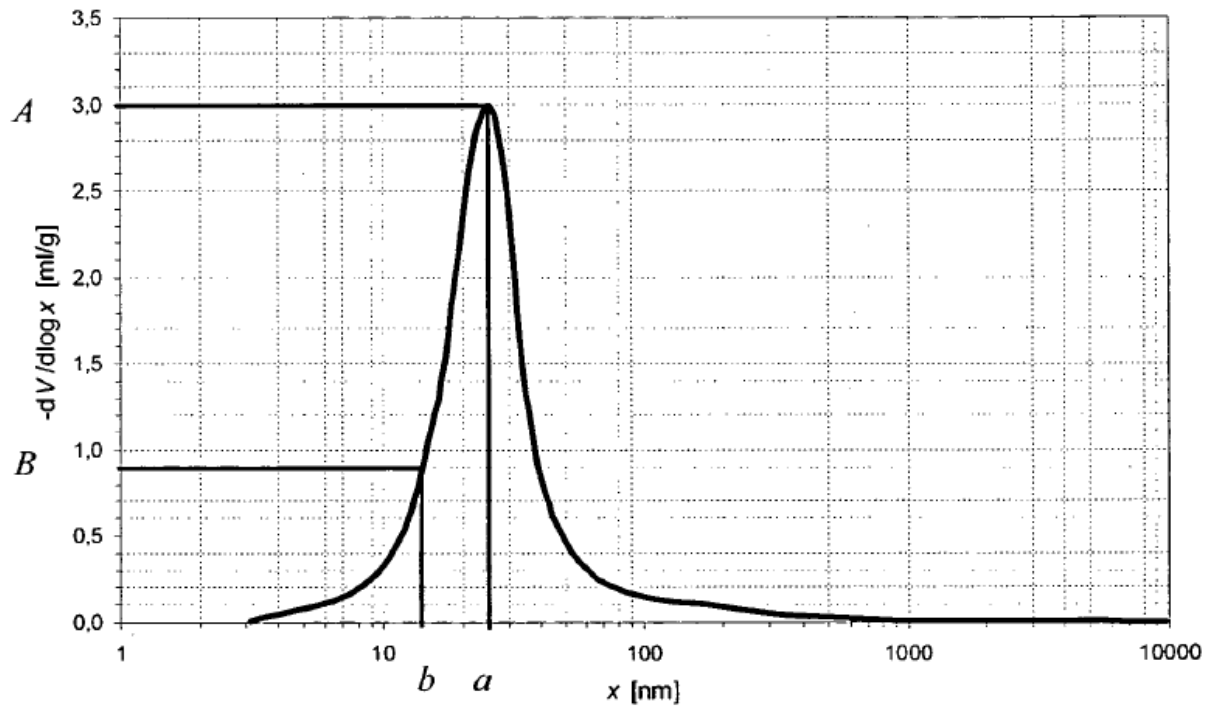


Figura 1:

Transcurso típico de la curva de la derivada logarítmica negativa del volumen de poros acumulado V en lo que respecta al diámetro de poros x con las características a , b , A y B .

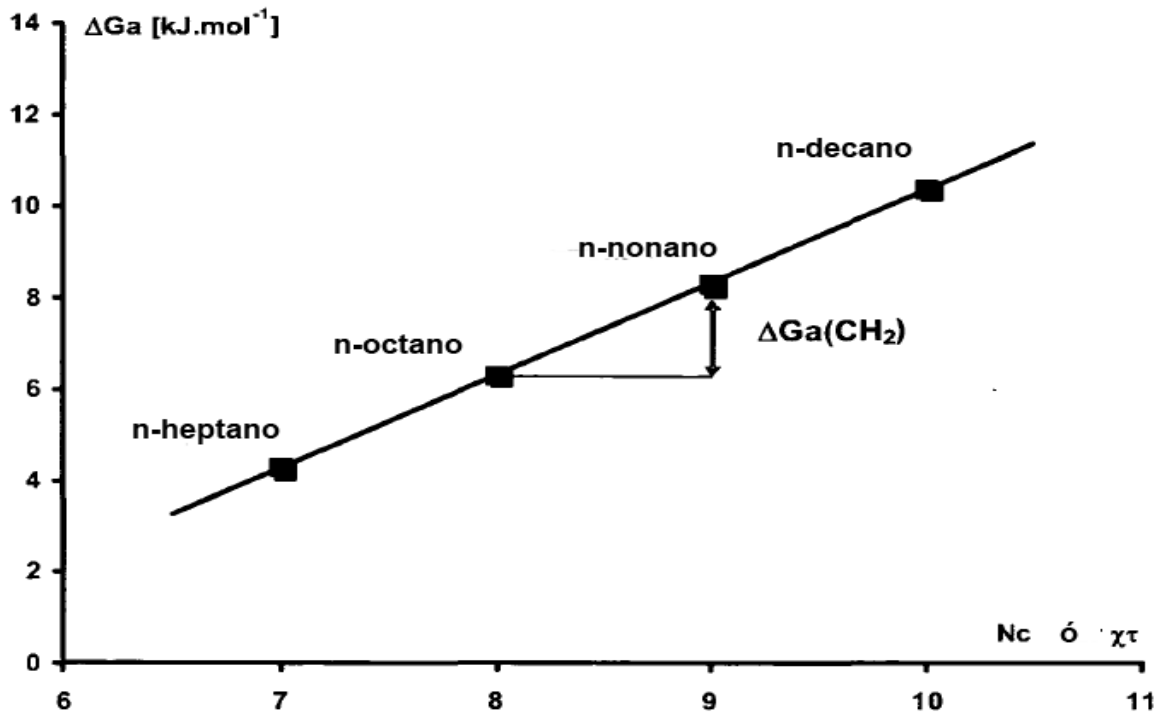


Figura 2.:

Ejemplo de la recta de los n-alcenos para la determinación del índice de morfología.

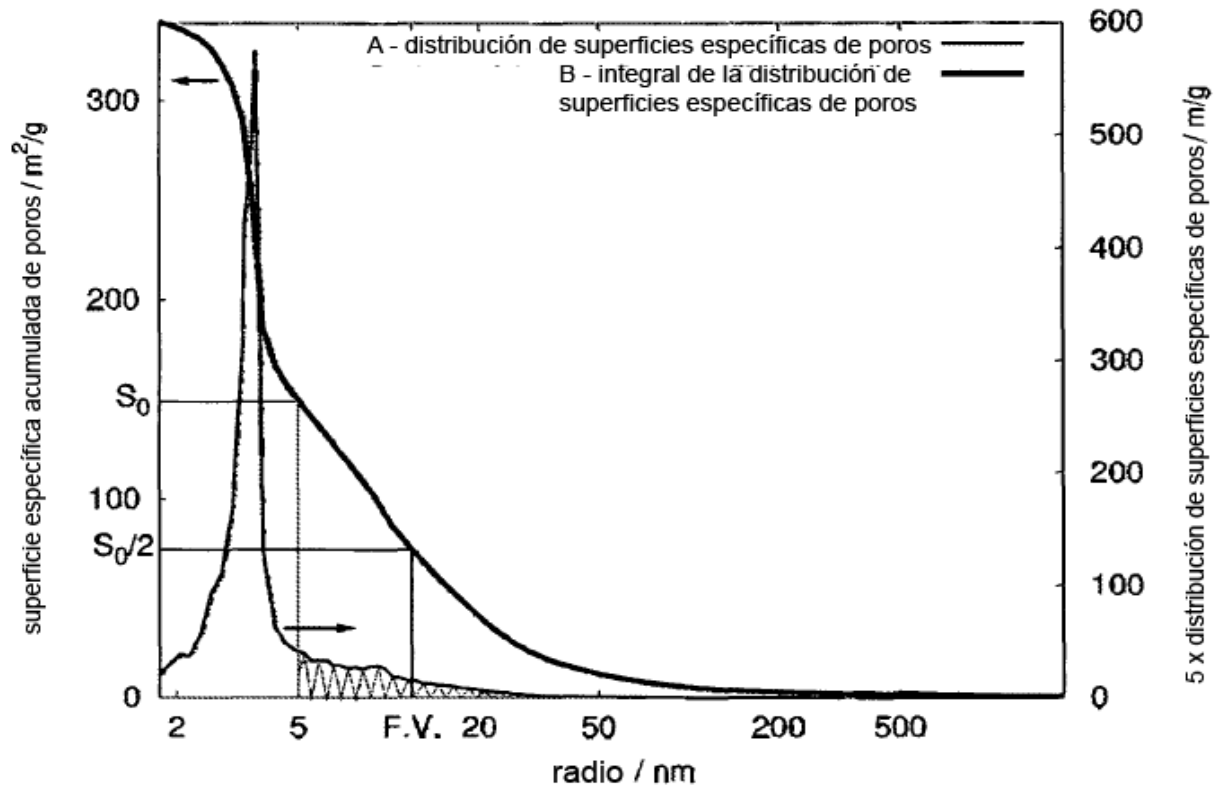


Figura 3:
Se representan la distribución de las superficies específicas de poros **A(r)** y su integral, **B(r)**.