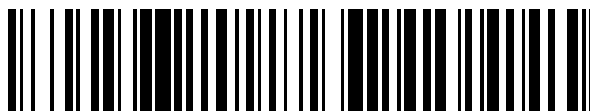


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 713**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/193** (2006.01)

**C08L 83/04** (2006.01)

**C08K 3/36** (2006.01)

**C09C 1/30** (2006.01)

**C09D 183/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.07.2009 PCT/CN2009/000754**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.01.2011 WO11000133**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2009 E 09846662 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2016 EP 2448865**

54 Título: **Sílice hidrófila como carga para formulaciones de caucho de silicona**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.03.2017**

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

72 Inventor/es:  
**LINDNER, GOTTLIEB-GEORG y**  
**KEMPF, MICHAEL**

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

ES 2 606 713 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Sílice hidrófila como carga para formulaciones de caucho de silicona

La presente invención se refiere a sílices precipitadas hidrófilas las cuales son adecuadas para el uso en formulaciones de caucho de silicona (RTV-1, RTV-2, HTV y LSR), particularmente muy adecuadas para el uso en formulaciones de caucho de silicona de HTV, a un procedimiento para la preparación de las mismas y al uso de las mismas para espesar y reforzar formulaciones de caucho de silicona.

Los cauchos de silicona son materiales los cuales se pueden convertir en el estado elastomérico y contienen, como polímeros base, polidiorganosiloxanos los cuales tienen grupos accesibles a reacciones de reticulación. Predominantemente adecuados como tales son los átomos de H, grupos OH y grupos vinilo los cuales están presentes en los extremos de cadena pero también se pueden incorporar en la cadena. Las cargas, tales como, por ejemplo, sílices precipitadas hidrófilas, se incorporan como agentes de refuerzo en este sistema, el tipo y cantidad de las cuales sustancialmente influyen en el comportamiento mecánico y químico de los vulcanizados. Los cauchos de silicona se pueden colorear por pigmentos inorgánicos. Se hace una distinción entre tipos de caucho de silicona de vulcanizado a alta temperatura y vulcanizado a temperatura ambiente (HTV y RTV). En el caso de los tipos de caucho de silicona de vulcanizado a alta temperatura, se puede hacer una distinción además entre el caucho de silicona de HTV y el caucho de silicona líquido (LSR).

En el caso de los materiales de caucho de silicona de RTV o curado a alta temperatura, se puede hacer una distinción entre sistemas de un componente y sistemas de dos componentes. El primer grupo (RTV-1C) se polimeriza lentamente a temperatura ambiente bajo la influencia de humedad atmosférica, teniendo lugar la reticulación mediante condensación de los grupos SiOH con formación de enlaces de Si-O. Los grupos SiOH se forman por hidrólisis de grupos SiX de una especie formada como un intermedio de un polímero que tiene grupos OH terminales y un denominado agente de reticulación R-SiX<sub>3</sub> (por ejemplo, X = -O-CO-CH<sub>3</sub>, -NHR). En el caso de cauchos de dos componentes (RTV-2C), por ejemplo, las mezclas de ésteres de ácido silícico (por ejemplo, silicato de etilo) y compuestos de organoestaño se usan como agentes de reticulación, teniendo lugar como reacción de reticulación la formación de un puente Si-O-Si de ≡Si-OR y ≡Si-OH (- = grupo metilo; R = radical orgánico) por eliminación de alcohol.

Entre otros, las sílices se usan para espesar y reforzar caucho de silicona de RTV-1C. Debido a la sensibilidad de los compuestos de sellado de silicona a hidrólisis, deben introducir tan poca humedad como sea posible en el sistema. Hasta la fecha, para esta aplicación se han usado por lo tanto virtualmente sílices exclusivamente pirolizadas. Sin embargo, la EP 1860066 también describe nuevas sílices precipitadas hidrófilas que tienen un carácter de superficie especial, las cuales son adecuadas para espesar formulaciones de RTV-1C. Además, los documentos US 5.395.605, US 2008/0019898 y WO 2003/055801 describen diversas sílices precipitadas para formulaciones de caucho de silicona, cuyas sílices se distinguen en cada caso por una baja absorción de agua. Las sílices precipitadas que tienen una baja absorción de agua requieren métodos de preparación muy especiales y complicados. Además, la preparación y transporte requieren un esfuerzo considerable.

Mientras debido a la reticulación del agua, las formulaciones de caucho de silicona de RTV-1C son muy sensibles a cualquier introducción de agua y por lo tanto establecen requisitos especiales para las cargas con respecto a la introducción de agua; este problema no ocurre en este grado en el caso de formulaciones de caucho de silicona de HTV. Aquí, en particular se deben asegurar una buena procesabilidad de la formulación después de la introducción de la carga y una alta capacidad de carga mecánica del producto de caucho de silicona, en particular capacidad de carga a largo plazo. Además, particularmente en el caso de formulaciones de caucho de siliconas transparentes, las cargas deberían conducir a una decoloración tan poca como sea posible y permitir una transparencia elevada.

En el caso de las formulaciones de caucho de silicona de RTV-2C y caucho de silicona líquido, también, la introducción de agua en el sistema no es de gran importancia puesto que los productores de caucho de silicona especialmente pre-tratan o post-tratan la carga, por ejemplo sílices precipitadas hidrófilas. Por consiguiente, por ejemplo, las sílices se vuelven repelentes de agua durante la composición in situ de modo que la humedad introducida por la sílice escapa o se reduce durante este procedimiento de preparación.

El documento EP 1557446 describe formulaciones de caucho de silicona de HTV las cuales no se espuman durante la extrusión. Aquí también, se propone como disolución una reducción de la absorción de agua de la sílice precipitada.

El documento US 2003/003040 A1 describe sílice precipitada con una BET de 180-210 m<sup>2</sup>/g y una CTAB de 130-200 m<sup>2</sup>/g. Las sílices tienen una conductividad elevada.

El documento US 4273589 A describe sílice hidrófoba con una BET de 150 ± 30 m<sup>2</sup>/g y una conductividad de < 500 μS/cm.

El documento DE 2716225 A1 describe sílices que contienen boro.

El documento CN 1903720 B describe un procedimiento para la preparación de sílices precipitadas controlando la relación en moles instantánea de ácido sulfúrico y silicato de sodio que se añaden simultáneamente a la reacción.

El documento US 4003981 A describe ácido silícico amorfo superfino preparando al cizallar la disolución de silicato de metal alcalino durante la fase alcalina.

- 5 Por lo tanto, aún existe una necesidad de cargas para formulaciones de caucho de silicona, en particular formulaciones de HTV, las cuales se puedan usar aún en el caso de un contenido de agua relativamente alto y exhiban buenas propiedades de procesamiento.

10 Por lo tanto, un objeto de la presente invención fue proporcionar nuevas sílices precipitadas las cuales no tienen al menos algunas de las desventajas de las sílices precipitadas de la técnica anterior, o las tienen solamente en un grado reducido. Además, se propone proporcionar un procedimiento para la preparación de las nuevas sílices precipitadas.

15 Un objeto específico de la presente invención fue proporcionar sílices precipitadas las cuales se pueden incorporar y dispersar fácilmente en formulaciones de caucho de silicona, en particular formulaciones de HTV, e impartir buenas propiedades mecánicas, en particular buena capacidad de carga a largo plazo, a las mismas. Además, un objeto específico de la presente invención fue proporcionar sílices precipitadas las cuales permiten la preparación de formulaciones de HTV (compuestos y vulcanizados) que tienen transparencias muy altas, preferiblemente en combinación con muy poca decoloración.

Otros objetos no explícitamente mencionados surgen del contexto general de la descripción, ejemplos y reivindicaciones siguientes.

- 20 Los objetos mencionados anteriormente se logran por las sílices precipitadas definidas con más detalle en la descripción, los ejemplos y las reivindicaciones siguientes y por el procedimiento definido con más detalle aquí.

La presente invención, por lo tanto, se refiere a sílices precipitadas hidrófilas las cuales se caracterizan por que tienen

una superficie específica de BET de	185 a 260 m <sup>2</sup> /g
una superficie específica de CTAB de	100 a 160 m <sup>2</sup> /g
una relación BET/CTAB de	1,2 a 2,6
una conductividad de	< 250 (μS)/cm
un tamaño medio de partículas d <sub>50</sub> de	5 a 25 μm y
una densidad apisonada de	50 a 150 g/l.

- 25 La presente invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de las sílices precipitadas según la invención, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- a) preparación de una mezcla inicialmente introducida que tiene un valor Y de 10 a 30,  
 b) dosificación simultánea de silicato de metal alcalino y/o silicato de metal alcalino-térreo y agente acidificante en esta mezcla inicialmente introducida, con agitación a 80 a 95°C durante 60 a 90 min.,  
 c) reacidificación de la suspensión de precipitación,  
 30 d) envejecimiento de la suspensión durante 5 a 50 min.,  
 e) filtración, lavado y secado,

35 y el cual se caracteriza por que el silicato de metal alcalino y/o silicato de metal alcalino-térreo usado en las etapas a) y/o b) tiene un contenido de óxido de metal alcalino u óxido de metal alcalino-térreo en el intervalo de 4 a 7% en peso y un contenido de dióxido de silicio en el intervalo de 12 a 28% en peso, por que el agente acidificante usado en la etapa b) y/o c) es un agente acidificante seleccionado del grupo que consiste en ácidos minerales concentrados y ácido carbónico (o gas CO<sub>2</sub>) e hidrogenosulfito de sodio (o gas SO<sub>2</sub>) en las concentraciones correspondientemente posibles, y por que el valor Y de la suspensión de precipitación se mantiene constante a un valor entre 10 y 30 durante la precipitación, queriendo decir "manteniendo constante" que el valor Y varía en no más de 3% alrededor del valor Y de partida, es decir, el valor directamente antes del comienzo de la adición simultánea  
 40 de agente acidificante y silicato de metal alcalino o silicato de metal alcalino-térreo, en el transcurso de la adición simultánea de agente acidificante y silicato de metal alcalino o silicato de metal alcalino-térreo.

La presente invención también se refiere a formulaciones de caucho de silicona, en particular formulaciones de caucho de silicona de HTV, que contienen las sílices precipitadas según la invención, y al uso de las sílices precipitadas según la invención como una carga de refuerzo para formulaciones de caucho de silicona.

5 Los inventores han encontrado sorprendentemente que las sílices precipitadas según la invención pueden ser muy fácilmente incorporadas en formulaciones de caucho de silicona, es decir, tienen cortos tiempos de incorporación. Por consiguiente, es posible lograr buena dispersabilidad y altas cargas con las sílices precipitadas según la invención, es decir, incorporar una gran cantidad de carga de refuerzo en la formulación de caucho de silicona.

10 Además, las sílices precipitadas según la invención imparten buenas propiedades mecánicas a las formulaciones de caucho de silicona. Particularmente en el caso de una carga alta, las sílices precipitadas según la invención conducen a una buena capacidad a largo plazo de las formulaciones de caucho de silicona.

15 Una ventaja adicional de las sílices precipitadas según la invención es que los compuestos de caucho de silicona, es decir, cuando aún son mezclas no curadas y vulcanizados no curados, que contienen las sílices precipitadas según la invención tienen una alta transparencia (translucidez). Las sílices precipitadas según la invención, por lo tanto, se pueden incorporar en particular en formulaciones altamente transparentes. Especialmente en las realizaciones particularmente preferidas, conducen a muy poca decoloración aquí.

Los objetos de la presente invención se describen con detalle más abajo.

20 Las sílices precipitadas según la invención tienen una alta superficie específica de BET de 185 a 260 m<sup>2</sup>/g. En una realización preferida de la presente invención, la superficie específica de BET preferiblemente está en el intervalo de 185 a 210 m<sup>2</sup>/g y particularmente de forma preferible 190 a 205 m<sup>2</sup>/g. En otra realización preferida, la superficie específica de BET está en el intervalo de 210 a 260 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente 211 a 260 m<sup>2</sup>/g, particularmente de forma preferible 215 a 250 m<sup>2</sup>/g y muy particularmente de forma preferible 220 a 250 m<sup>2</sup>/g. La superficie específica de BET influye en el potencial de refuerzo de la sílice precipitada. Cuanto mayor es la superficie específica de BET, mayor es el refuerzo. Sin embargo, una alta superficie específica de BET también conduce a un deterioro de la posibilidad de incorporar la sílice precipitada en la formulación de caucho de silicona. Los inventores ahora han encontrado que esta desventaja no ocurre, es decir, se pueden lograr muy buenas propiedades de incorporación, si las sílices precipitadas tienen una superficie específica de CTAB bastante baja y una alta relación de superficie específica de BET a CTAB además de la alta superficie específica de BET.

30 Las sílices precipitadas según la invención, por lo tanto, se distinguen por una superficie específica de CTAB de 100 a 160 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente 110 a 150 m<sup>2</sup>/g, particularmente de forma preferible 120 - 150 m<sup>2</sup>/g y muy particularmente de forma preferible 126 a 145 m<sup>2</sup>/g, y una relación de BET/CTAB de 1,2 a 2,6, preferiblemente 1,25 - 2,3, particularmente de forma preferible 1,3 a 2, y muy particularmente de forma preferible 1,4 a 1,9. La relación de BET/CTAB es un parámetro independiente, es decir, una característica independiente de las sílices precipitadas según la invención. A partir del subconjunto de las relaciones las cuales se pueden calcular de los intervalos generalmente establecidos para la BET y CTAB, es decir, las cuales se pueden calcular teóricamente de los mismos, aquellas que tienen estos parámetros iniciales se distinguen según la invención por la relación de BET/CTAB. En otras palabras, una sílice precipitada según la invención la cual tiene una CTAB de 160 m<sup>2</sup>/g debe tener al menos una BET de 200 m<sup>2</sup>/g. La superficie específica de CTAB caracteriza la superficie de caucho accesible. Sin estar atados a una teoría específica, los inventores son de la opinión de que la relación de BET/CTAB también influye en el índice de refracción de la sílice precipitada, índice de refracción el cual refleja las propiedades en la región de interfaces, que a su vez son dependientes de las superficies específicas determinadas diferentemente de la sílice usada, y por lo tanto contribuye a la buena transparencia de las sílices precipitadas según la invención.

45 Una característica importante adicional de las sílices precipitadas según la invención es el tamaño mediano de partículas d<sub>50</sub>. Por consiguiente, se ha encontrado que las partículas que son demasiado pequeñas son difíciles de incorporar en las formulaciones de caucho de silicona puesto que flotan en la formulación de caucho de silicona y no se hunden. En consecuencia, el tiempo de incorporación aumenta. Las partículas que son demasiado grandes, por otra parte, pueden tener problemas en la dispersión de la sílice en la mezcla de caucho de silicona.

50 En una variante específica de la presente invención, el tamaño mediano de las partículas d<sub>50</sub>, medido por medio de difracción por láser, está en el intervalo de 5 a 25 μm, preferiblemente 8 a 24 μm, particularmente de forma preferible 10 a 20 μm y muy particularmente de forma preferible 12 a 18 μm. Particularmente de forma preferible, la proporción de partículas muy finas, expresada por el valor d<sub>5</sub>, en esta variante es 4 a 10 μm, en particular 4,3 a 6 μm. Como ya se indicó anteriormente, las partículas que son demasiado pequeñas conducen a desventajas en la incorporación en la formulación de caucho de silicona. El valor d<sub>5</sub> se puede mantener correspondientemente alto por molienda adecuada.

55 Una característica sustancial adicional de las sílices precipitadas según la invención es la baja conductividad de las mismas, es decir, el bajo contenido de sales, tales como, por ejemplo, sulfatos, cloruros y nitratos. Esto promueve las buenas propiedades de incorporación; en particular, se previenen la decoloración del compuesto y vulcanizado y un incremento indeseado de la viscosidad después de la preparación de las formulaciones de caucho de silicona.

Las sílices precipitadas según la invención tienen una conductividad de menos de 250 ( $\mu\text{S}$ )/cm, preferiblemente menos de 200 ( $\mu\text{S}$ )/cm, particularmente de forma preferible 1 a 200 ( $\mu\text{S}$ )/cm, muy particularmente de forma preferible 5 a 150 ( $\mu\text{S}$ )/cm, especialmente de forma preferible 5 a 100 ( $\mu\text{S}$ )/cm, y muy especialmente de forma preferible 10 a 50 ( $\mu\text{S}$ )/cm.

- 5 Las propiedades positivas de las sílices precipitadas según la invención se pueden mejorar adicionalmente si tienen una baja densidad apisonada. Sin estar atados a una teoría específica, los inventores son de la opinión de que la densidad apisonada conduce a una dispersabilidad particularmente buena.

10 En una realización preferida de la presente invención en la cual el tamaño mediano de las partículas  $d_{50}$ , medido por medio de difracción por láser, está en el intervalo de 5 a 25  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 8 a 24  $\mu\text{m}$ , particularmente de forma preferible 10 a 20  $\mu\text{m}$ , y muy particularmente de forma preferible 12 a 18  $\mu\text{m}$ , y preferiblemente al mismo tiempo la proporción de partículas muy finas, expresada por el valor  $d_5$ , es 4 a 10  $\mu\text{m}$ , en particular 4,3 a 6  $\mu\text{m}$ , la densidad apisonada de las sílices precipitadas según la invención es 50 a 150 g/l, preferiblemente 80 a 150 g/l, particularmente de forma preferible 90 a 140 g/l y especialmente de forma preferible 100 a 130 g/l.

15 Preferiblemente, las sílices precipitadas según la invención tienen un contenido de humedad de menos de 7% en peso. En una variante especial de la presente invención, las sílices precipitadas según la invención tienen un contenido de humedad de 5 a 7% en peso, particularmente de forma preferible 5,5 a 7% en peso. En efecto, se ha encontrado que las sílices precipitadas según la invención se pueden incorporar fácilmente en formulaciones de caucho de silicona de HTV extruibles, a pesar del contenido de humedad relativamente alto de 5 a 7% en peso. Esto es sorprendente puesto que se hacen esfuerzos considerables en la técnica anterior para preparar sílices precipitadas que tienen un bajo contenido de humedad y baja absorción de agua. Dada la combinación de parámetros especiales, las sílices precipitadas según la invención se pueden usar fácilmente como carga de refuerzo para mezclas de elastómero aún en el caso de un alto contenido de humedad. Esto conduce a reducciones de coste considerables en la preparación, transporte y almacenamiento de las sílices precipitadas.

20

25 Las sílices precipitadas según la invención preferiblemente tienen una absorción de DBP de 240 a 300 g/100 g, particularmente de forma preferible 250 a 300 g/100 g, y muy particularmente de forma preferible 260 a 290 g/100 g. Las sílices precipitadas que tienen esta absorción de DBP poseen particularmente buena dispersabilidad.

El pH de las sílices precipitadas según la invención preferiblemente está en el intervalo de 5 a 8, particularmente de forma preferible 6 a 7.

30 Las sílices precipitadas según la invención se pueden preparar por un procedimiento el cual comprende las siguientes etapas:

- a) preparación de una mezcla inicialmente introducida que tiene un valor Y de 10 a 30,
- b) dosificación simultánea de silicato de metal alcalino y/o silicato de metal alcalino-térreo y agente acidificante en esta mezcla inicialmente introducida, con agitación a 80 a 95°C durante 60 a 90 min.,
- c) reacidificación de la suspensión de precipitación,
- 35 d) envejecimiento de la suspensión durante 5 a 50 min.,
- e) filtración, lavado y secado,

40 y el cual se caracteriza por que el silicato de metal alcalino y/o silicato de metal alcalino-térreo usado en las etapas a) y/o b) tiene un contenido de óxido de metal alcalino u óxido de metal alcalino-térreo en el intervalo de 4 a 7% en peso y un contenido de dióxido de silicio en el intervalo de 12 a 28% en peso, por que el agente acidificante usado en la etapa b) y/o c) es un agente acidificante seleccionado del grupo que consiste en ácidos minerales concentrados y ácido carbónico (o gas  $\text{CO}_2$ ) e hidrogenosulfito de sodio (o gas  $\text{SO}_2$ ) en las concentraciones correspondientemente posibles, y por que el valor Y de la suspensión de precipitación se mantiene constante a un valor entre 10 y 30 durante la precipitación, queriendo decir "manteniendo constante" que el valor Y varía en no más de 3% alrededor del valor Y de partida, es decir, el valor directamente antes del comienzo de la adición simultánea de agente acidificante y silicato de metal alcalino o silicato de metal alcalino-térreo, en el transcurso de la adición simultánea de agente acidificante y silicato de metal alcalino o silicato de metal alcalino-térreo.

45

Las expresiones sílice precipitada y sílice se usan de manera sinónima en el contexto de la presente invención. Además, las expresiones disolución de silicato y disolución de silicato de metal alcalino y/o disolución de silicato de metal alcalino-térreo se usan de manera sinónima. El contenido de óxido de metal alcalino u óxido de metal alcalino-térreo en la disolución de silicato usada según la invención está en el intervalo de 4 a 7% en peso, preferiblemente en el intervalo de 5 a 6,5% en peso, particularmente de forma preferible de 5,5 a 6,5% en peso. Específicamente, la disolución de silicato usada en el procedimiento según la invención es disolución de silicato de sodio (vidrio soluble) o disolución de silicato de potasio. En una realización particularmente preferida de la presente invención, se usa disolución de silicato altamente pura. La disolución de silicato altamente pura se caracteriza por un contenido de  $\text{Fe}^{2+}$  menor que o igual a 200 mg/kg, preferiblemente menor que o igual a 180 mg/kg, particularmente de forma

50

55

preferible menor que o igual a 150 mg/kg, y un contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  menor que o igual a 0,55% en peso, preferiblemente menor que o igual a 0,45% en peso, particularmente de forma preferible menor que o igual a 0,25% en peso.

5 El contenido de dióxido de silicio en la disolución de silicato usada según la invención es 12 a 23% en peso, preferiblemente 13 a 23% en peso, particularmente de forma preferible 14 a 18% en peso. El módulo, es decir, la relación en peso de dióxido de silicio a óxido de metal alcalino u óxido de metal alcalino-térreo en la disolución de silicato usada según la invención es preferiblemente 2,0 a 5,75, particularmente de forma preferible 2,5 a 4,5, muy particularmente de forma preferible 3 a 4, y especialmente de forma preferible 3,2 a 3,7.

10 En el procedimiento según la invención, los ácidos minerales concentrados, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido fosfórico, o  $\text{CO}_2$  preferiblemente se usan como el agente acidificante. Ácido mineral concentrado significa una concentración de 36 a 47,2% en peso, preferiblemente 40 a 47% en peso, en el caso de ácido clorhídrico, una concentración de 90 a 98,5% en peso, preferiblemente 93 a 98,5% en peso, y muy particularmente de forma preferible 96 a 98% en peso, en el caso de ácido sulfúrico, una concentración de 60 a 68% en peso en el caso de ácido nítrico, y una concentración de 80 a 100% en peso, preferiblemente 80 a 90% en peso, particularmente de forma preferible 80 a 85% en peso, en el caso de ácido fosfórico.

15 Además, se ha demostrado que es ventajoso si se usa agua desmineralizada, preferiblemente agua purificada por destilación u ósmosis inversa, como agua en al menos una etapa del procedimiento según la invención, preferiblemente al menos durante el procedimiento de lavado.

20 La mezcla inicialmente introducida en la etapa a) consiste en agua a la cual se añade una base, o una disolución acuosa de una base; preferiblemente comprende al menos un silicato de metal alcalino y/o silicato de metal alcalino-térreo. Se ha demostrado que es ventajoso si la mezcla inicialmente introducida se calienta a una temperatura de 40 a 90°C antes del comienzo de la precipitación, es decir, la adición conjunta de agente acidificante y disolución de silicato. Al añadir la disolución de silicato o una base, el valor Y de la mezcla inicialmente introducida se ajusta al valor a mantener durante la precipitación. El ajuste del valor Y de la mezcla inicialmente introducida se efectúa preferiblemente con la disolución de silicato, la cual también se usa para la precipitación.

25 Los inventores han encontrado además que es esencial para el procedimiento según la invención que el valor Y permanezca constante en el transcurso de la adición simultánea de agente acidificante y silicato de metal alcalino o silicato de metal alcalino-térreo, es decir, que varíe en no más de 3% alrededor del valor Y de partida, es decir, el valor directamente antes del comienzo de la adición simultánea de agente acidificante y silicato de metal alcalino o silicato de metal alcalino-térreo. El valor Y expresa la concentración de iones de metal alcalino en la disolución de reacción. El valor Y, por lo tanto, refleja las reacciones químicas durante la precipitación, en particular la incorporación de iones en el esqueleto de la sílice. Las inferencias a cerca de la estructura fundamental de la sílice se pueden extraer de ésta, y en consecuencia se pueden hacer afirmaciones sobre la calidad y reproducibilidad de la producción relevante antes del análisis fisicoquímico del producto final. En el procedimiento según la invención, el valor Y se mantiene constante en el intervalo de 10 a 30, preferiblemente de 15 a 25 y muy particularmente de forma preferible de 18 a 22 durante la precipitación.

35 La precipitación se realiza a una temperatura de 80 a 95°C, preferiblemente 85 a 90°C. El tiempo de precipitación puro, es decir, la duración de la adición conjunta de disolución de silicato y agente acidificante - sin tener en cuenta los tiempos de interrupción - es 60 a 90 min., preferiblemente 65 a 85 min., muy particularmente de forma preferible 70 a 80 min. Los caudales del agente acidificante y de la disolución de silicato se escogen de modo que se puede mantener el tiempo de precipitación deseado, pero al mismo tiempo también la variación de valor Y deseada de la suspensión de precipitación.

40 Puede ser particularmente ventajoso para el procedimiento según la invención si fuerzas de cizallamiento elevadas actúan en las partículas de sílice precipitadas en una de las etapas del procedimiento según la invención, preferiblemente durante las etapas de precipitación o fluidización, por ejemplo por medio de una unidad de cizallamiento interna o externa.

45 En la etapa c), se efectúa la reacidificación de la suspensión de precipitación, preferiblemente a un pH de 1 a 7, particularmente de forma preferible 2 a 5, muy particularmente de forma preferible 3 a 4. Como resultado de esta etapa, la reacción de precipitación se detiene y el vidrio soluble residual en la suspensión de precipitación se hace reaccionar con el agente acidificante.

50 Después de detener la reacción de precipitación en la etapa c), el envejecimiento de la suspensión de la precipitación durante 5 a 50 min., preferiblemente 10 a 40 min., particularmente de forma preferible 10 a 30 min., y muy particularmente de forma preferible 15 a 25 min., tiene lugar en la etapa d). Esta etapa de envejecimiento tiene, entre otros, una influencia en el establecimiento de superficies específicas de BET y CTAB.

55 Para las sílices precipitadas según la invención, no es dañino si la suspensión se almacena durante hasta 48 horas después de la etapa c), por ejemplo en un tanque de suspensión. Esto permite una mayor flexibilidad de producción.

Las suspensiones de sílice precipitada preparadas por el procedimiento según la invención se filtran en la etapa e), y la torta de filtro se lava con agua. Se puede realizar una pluralidad de etapas de lavado. Como ya se mencionó, es particularmente ventajoso si se usa agua desmineralizada en al menos una etapa de lavado. Por consiguiente, el lavado se puede efectuar preferiblemente con el agua normal primero y con agua desmineralizada solamente en las últimas etapas o la última etapa. Esto reduce los costes de preparación.

La filtración, fluidización (por ejemplo, según el documento DE 2447613) y secado a largo o corto plazo de las sílices según la invención son familiares para la persona experta en la técnica, y se describen, por ejemplo, en los documentos mencionados en esta descripción. La filtración y el lavado de la sílice preferiblemente tienen lugar de tal manera que la conductividad del producto final es menor que 250 (μS)/cm, preferiblemente menor que 200 (μS)/cm, particularmente de forma preferible 1 a 200 (μS)/cm, muy particularmente de forma preferible 5 a 150 (μS)/cm, especialmente de forma preferible 5 a 100 (μS)/cm, y muy especialmente de forma preferible 10 a 50 (μS)/cm.

Preferiblemente, la sílice según la invención se seca en un secador neumático, secador por pulverización, secador de bastidor, secador de banda, secador Büttner, secador de tubo rotatorio, secador instantáneo, secador de giro instantáneo o secador de torre de boquilla. Estas variantes de secado incluyen la operación con un atomizador, una boquilla de un fluido o dos fluidos o un lecho fluidizado integrado. Se prefiere particularmente el secado por pulverización, en particular con un atomizador. Este se puede realizar, por ejemplo, según el documento US 4094771. Particularmente de forma preferible, el secado por pulverización se realiza con una alimentación que tiene un contenido de sólidos de 15 a 20% en peso y un pH de 4 a 7, preferiblemente 5 a 6. Las partículas secadas por pulverización pueden tener diámetros medianos de más de 15 μm, preferiblemente 25 - 95 μm, particularmente de forma preferible 30 - 80 μm, muy particularmente de forma preferible 30 - 75 μm, y especialmente de forma preferible 40 a 75 μm, medidos por medio de difracción por láser. Los contenidos de los documentos US 4094771 y EP 0937755 se incorporan aquí explícitamente en el contenido de la presente solicitud.

En una variante preferida del procedimiento según la invención, las sílices precipitadas secas se muelen.

Las técnicas para moler las sílices precipitadas según la invención son conocidas por una persona experta en la técnica y se describen, por ejemplo, en Ullmann, 5ª edición, B2, 5-20. Los molinos de impacto o molinos de chorros opuestos o molinos mecánicos se usan preferiblemente para moler las sílices según la invención. Los parámetros de molienda se escogen preferiblemente de modo que el tamaño mediano de las partículas  $d_{50}$  de las sílices precipitadas según la invención, medido por medio de difracción por láser, está en el intervalo de 5 a 25 μm, preferiblemente 8 a 25 μm, particularmente de forma preferible 10 a 20 μm, muy particularmente de forma preferible 12 a 18 μm, y/o el valor  $d_5$  está en el intervalo de 4 a 10 μm, en particular 4,3 a 6 μm.

Las sílices precipitadas según la invención preferiblemente se usan como cargas en formulaciones de caucho de silicona de los sistemas RTV-1C, RTV-2C y LSR, en particular en formulaciones de caucho de silicona de HTV.

Los organopolisiloxanos que se pueden usar son todos polisiloxanos que se han usado hasta la fecha, o que ha sido posible usar hasta la fecha, como la base para los elastómeros de organopolisiloxano en el caso de materiales vulcanizables o de vulcanización a temperatura ambiente (RTV), materiales vulcanizables o de vulcanización solamente a temperatura ligeramente elevada (LTV) o materiales vulcanizables o de vulcanización a alta temperatura (HTV). Se pueden describir, por ejemplo, por la fórmula general



en la cual los radicales Z y R pueden ser idénticos o diferentes, o los propios radicales R y Z sin embargo también pueden ser idénticos o diferentes, y en la cual los radicales se definen como sigue:

R = radicales alquilo, alcoxi, arilo, hidroxilo, hidruro o alqueniilo que tienen 1-50 átomos de carbono, no sustituidos o sustituidos con O, S, F, Cl, Br, I, en cada caso idénticos o diferentes, y/o radicales poliestireno, acetato de polivinilo, poliacrilato, polimetacrilato y poliacrilonitrilo que tienen 50-10000 unidades repetidas.

Z = radicales H, OH, Cl, Br, amino, aminoxi, alqueniilo, arilo, o fosfato, siendo posible que los radicales orgánicos porten hasta 20 átomos de carbono, y siendo dichos radicales orgánicos idénticos o diferentes en cada caso.

n = 1-3

X = 100 - 15000, preferiblemente 100 - 11000, particularmente de forma preferible 100 - 8000.

Los polisiloxanos especialmente adecuados para formulaciones de caucho de silicona de RTV-1C pueden tener, por ejemplo, la siguiente estructura



en la que

- R = radicales alquilo, acetoxi, oxima, alcoxi, amido, arilo o alqueniilo que tienen 1 a 50 átomos de carbono, no sustituidos o sustituidos con O, S, F, Cl, Br, I, en cada caso idénticos o diferentes, y/o radicales poliestireno, acetato de polivinilo, poliacrilato, polimetacrilato y poliacrilonitrilo que tienen 50 - 10000 unidades que se repiten.
- 5 Z = radicales OH, Cl, Br, acetoxi, amino, amido, aminoxi, oxima, alcoxi, alqueniilo, acrililo o fosfato, siendo posible que los radicales orgánicos porten hasta 20 átomos de carbono, y siendo dichos radicales orgánicos idénticos o diferentes en cada caso.
- Z' = radicales oxima, alcoxi, amido o acetoxi.
- n = 1-3
- 10 X = 100 - 15000, preferiblemente 100 - 11000, particularmente de forma preferible 100 - 8000.

Dentro o a lo largo de la cadena de siloxano en las fórmulas mencionadas anteriormente, otras unidades de siloxano, generalmente presentes solamente como impurezas, también pueden estar presentes como unidades de diorganosiloxano, por ejemplo aquellas de las fórmulas  $\text{RSiO}_{3/2}$ ,  $\text{R}_3\text{O}_{1/2}$  y  $\text{SiO}_{4/2}$ , en las cuales R en cada caso tiene los significados señalados anteriormente para ellos. La cantidad de estas otras unidades de siloxano no deberá exceder 10% en moles.

Los ejemplos de R que tienen el significado de radical alquilo son, por ejemplo, radicales metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo y octilo; los radicales vinilo, alilo, etilalilo y butadienilo se pueden usar como radicales alqueniilo; y los radicales fenilo y toliilo se pueden usar como radicales arilo.

Los ejemplos de radicales de hidrocarburos sustituidos R son en particular radicales de hidrocarburos halogenados tales como el radical 3,3,3-trifluoropropilo, radical clorofenilo y bromotolilo; y radicales cianoalquilo, tal como el radical cianoetilo.

Los ejemplos de polímeros como radical R son radicales poliestireno, acetato de polivinilo, poliacrilato, polimetacrilato y poliacrilonitrilo enlazados a silicio vía carbono.

Debido a la accesibilidad más fácil, la parte predominante de los radicales R consiste preferiblemente en grupos metilo. Los otros radicales R son en particular grupos vinilo y/o fenilo.

Particularmente en el caso de la presencia de formulaciones las cuales son almacenables en la ausencia de agua y se curan en admisión de agua a temperatura ambiente para producir elastómeros, Z son grupos hidrolizables. Los ejemplos de tales grupos son grupos amino, aminoxi, alqueniilo (por ejemplo,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\text{CO}-$ ), aciloxi y fosfato. Especialmente debido a la accesibilidad más fácil, los grupos aciloxi, en particular grupos acetoxi, son preferidos como Z. Los ejemplos de átomos hidrolizables Z son átomos de halógeno e hidrógeno. Los ejemplos de grupos alqueniilo Z son en particular grupos vinilo.

Preferiblemente, la viscosidad de los organopolisiloxanos usados en la invención no excede 500000 cP a 25°C, particularmente de forma preferible 150000 cP a 25°C. Por consiguiente, el valor x preferiblemente no excede 40000. También es posible usar mezclas de diferentes organopolisiloxanos.

El mezclado de estos organopolisiloxanos con las sílices según la invención y opcionalmente los constituyentes adicionales de la formulación según la invención se puede efectuar en cualquier manera conocida, por ejemplo en aparatos de mezclado mecánico. Tiene lugar muy rápidamente y fácilmente, independientemente de la secuencia en la que se realiza la adición de los constituyentes de la mezcla.

Preferiblemente, las sílices usadas según la invención se emplean en cantidades de 0,5 a 60% en peso, preferiblemente 5% a 60% en peso, particularmente de forma preferible 10% a 40% en peso y muy particularmente de forma preferible 20 a 30% en peso, basado en el peso total de los materiales curables para producir elastómeros. En el caso de elastómeros de organopolisiloxano de HTV, igualmente se puede usar hasta 60% en peso.

La proporción de los organopolisiloxanos mencionados anteriormente es preferiblemente 30 - 99,5% en peso, basado en el peso total del material curable para producir elastómeros.

Si tales grupos hidroxilo enlazados a Si están presentes como las únicas unidades terminales reactivas en las unidades terminales que contienen diorganopolisiloxanos reactivos, estos diorganopolisiloxanos se deben hacer reaccionar de una manera conocida con agentes de reticulación, opcionalmente en presencia de un catalizador de condensación, para curarlos de una manera conocida per se o para convertirlos en compuestos que curan por el agua presente en el aire, opcionalmente con adición de agua adicional, para producir elastómeros. En el caso de elastómeros de diorganopolisiloxano de HTV, se pueden usar peróxidos orgánicos, tales como, por ejemplo, 2,5-dimetil-2,5-(di-terc-butilperoxi)hexano, peróxido de bis-2,4-diclorobenzóilo, peróxido de benzóilo, perbenzoato de terc-butilo o peracetato de terc-butilo en una cantidad de 0,5 - 5,0% en peso a temperaturas correspondientemente ventajosas.



Los organosiloxanos de vulcanización a alta temperatura preferiblemente usados son aquellos en los cuales los sustituyentes orgánicos consisten en radicales metilo, etilo, fenilo, trifluorometilfenilo [ $F_3CC_6H_4$ ] o trimetilsilmetileno [ $(CH_3)_3SiCH_2-$ ], por ejemplo dimetil-, dietil-, fenilmetil-, feniletil-, etilmetil-, trimetilsilmetilenmetil-, trimetilsilmetilenetil-, trifluorometilfenilmetil- o trifluorometilfeniletil-siloxanos o copolímeros de tales compuestos. Además, los polímeros preferiblemente pueden contener cantidades limitadas de unidades de difenilsiloxano, bistrimetsilmetilensiloxano, o bistrifluorometilfenilsiloxano, y también siloxanos que tienen unidades de la fórmula  $RSiO_{1,5}$  y  $R_3SiO_{0,5}$ , en la cual R representa uno de los radicales anteriores.

Las formulaciones según la invención se pueden reticular por adición de silanos. Las formulaciones de caucho de silicona, por lo tanto pueden contener adicionalmente 0,01 a 20% en peso, preferiblemente 0,5-5% en peso, de un agente de reticulación que tiene la fórmula general



en la que

$R'$  = radicales alquilo, alcoxi, arilo o alqueno que tienen 1 a 50 átomos de carbono, no sustituidos o sustituidos con O, S, F, Cl, Br, I, en cada caso idénticos o diferentes, y/o radicales poliestireno, acetato de polivinilo, poliacrilato, polimetacrilato y poliacrilonitrilo que tienen 5 - 5000 unidades que se repiten.

$Z'$  = radicales H, OH, Cl, Br, amino, aminoxi, alquenoiloxi, ariloxi o fosfato, siendo posible que los radicales orgánicos porten hasta 20 átomos de carbono y sean en cada caso idénticos o diferentes.

$t$  = 3 o 4.

Los ejemplos de silanos de la fórmula mencionada anteriormente son metiltriacetoxisilano, etiltriacetoxisilano, isopropiltriacetoxisilano, isopropoxitriacetoxisilano, viniltriacetoxisilano, metiltrisdietilaminooxisilano, metiltris(ciclohexilamino)silano, metiltris(dietilfosfato)silano y metiltris(metiletilcetoximo)silano.

Además es posible que las formulaciones de caucho de silicona según la invención contengan adicionalmente 0,5 a 99,5% en peso, preferiblemente 2,0 a 30,0% en peso, de un polisiloxano no funcionalizado, además del organopolisiloxano y el agente de reticulación.

Los polisiloxanos usados aquí pueden tener una viscosidad de hasta 500000 cP (500 Pa.s). Por ejemplo, en particular Baysilone MS 10 (viscosidad 10 - 20 mPa.s) o el aceite distribuidor Si 200 (viscosidad de aproximadamente 28 mPa.s), ambos disponibles de Momentive Performance Materials, son adecuados para los cauchos de silicona de HTV según la invención. Para cauchos de silicona de RTV-2C, por ejemplo, se puede usar el aceite M 100 (viscosidad de aproximadamente 100 mPa.s) del mismo fabricante.

Además de los organopolisiloxanos, las sílices según la invención, agentes de reticulación y catalizadores de reticulación, las formulaciones según la invención pueden por supuesto contener opcionalmente y de forma convencional cargas usadas general o frecuentemente en materiales curables para producir elastómeros. Los ejemplos de tales sustancias son cargas que tienen una superficie específica por debajo de 50 m<sup>2</sup>/g, tal como polvo de cuarzo, caolín, filosilicatos, minerales tau, tierra de diatomeas, además silicato de circonio y carbonato de calcio, además dióxido de silicio pirogénicamente producido no tratado, resinas orgánicas, tales como polvo de cloruro de polivinilo, resinas de organopolisiloxano, cargas fibrosas, tales como asbestos, fibras de vidrio, y pigmentos orgánicos, tintes solubles, fragancias, inhibidores de corrosión, composiciones que estabilizan materiales para la influencia del agua, tales como anhídrido acético, composiciones que retardan el curado, tales como benzotriazol, y plastificantes, tales como dimetilpolisiloxanos de extremos encaperuzados con grupos trimetilsiloxi. Los ejemplos adicionales de constituyentes y aditivos de formulación son negros de humo para establecer propiedades antiestáticas o conductividades eléctricas específicas, estabilizadores UV, composiciones anti-decoloración, tales como, por ejemplo, el producto TSF-484 (Momentive Performance Materials) o KF 99 (Shin-Etsu Silicones).

Además, las formulaciones de caucho de silicona adicionalmente pueden contener 0,01 a 6% en peso de compuestos orgánicos o inorgánicos de los metales Pt, Sn, Ti y/o Zn como un catalizador, y/o 0,01 a 6% en peso de inhibidores y/o 0,01 - 6% en peso de fungicidas o bactericidas y/o 0,01 a 6% en peso de promotores de la adhesión.

Las formulaciones de caucho de silicona de RTV-1C opcionalmente pueden contener 0,1 - 20, preferiblemente 0,1 - 15, particularmente de forma preferible 0,1 - 10% en peso (en base a la cantidad total de la formulación) de sustancia con capacidad de unión al agua. Las sustancias adecuadas para este fin son, por ejemplo, anhídridos carboxílicos, por ejemplo anhídrido acético o anhídrido maleico, y/o ésteres de ácido carbónico, tales como, por ejemplo, carbonato de dietilo, carbonato de etileno, y/o compuestos alquenoiloxi y/o cetales, tales como, por ejemplo, dimetildioxolano. Es posible usar una o más de estas sustancias.

Los intervalos de cantidad descritos anteriormente no serán considerados como aditivos. La persona experta en la técnica entiende que debe escoger los componentes dentro de los intervalos de cantidad mencionados anteriormente de modo que llegue al 100% en peso conjuntamente.

Las formulaciones de caucho de silicona adicional o modificaciones de las formulaciones de caucho de silicona mencionadas anteriormente son conocidas por la persona experta en la técnica. Los ejemplos de estas se describen, por ejemplo, en el documento EP 1557446 A1. Las sílices precipitadas según la invención también se pueden usar en estas formulaciones.

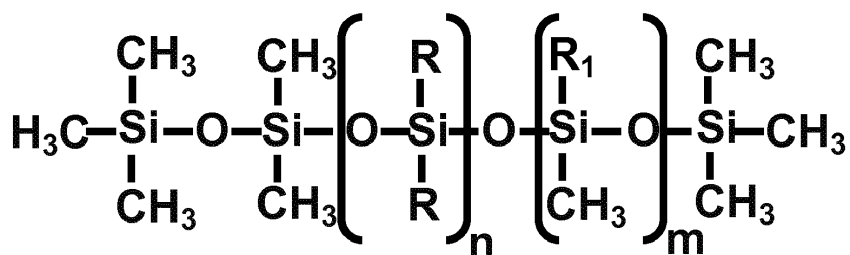
- 5 En el contexto de la presente invención, se ha de entender que una formulación de caucho de silicona de HTV particularmente preferida significa los siguientes constituyentes de la formulación:

1<sup>er</sup> constituyente de la formulación:

10 100 partes de polímero de silicona de HTV, polisiloxano de funcionalizado con vinilo (contenido de vinilo de aproximadamente 0,15%) y que tiene un peso molecular de 600000 g/mol, definible por la siguiente fórmula estructural.

R = grupo metilo, grupo fenilo

R<sub>1</sub> = grupo vinilo



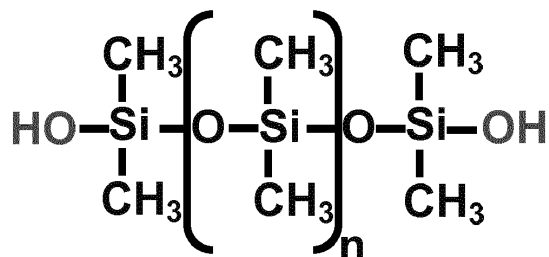
Nombre de producto: Dongjue 110-2, Fabricante: Nanjing Dongjue, China.

- 15 2<sup>o</sup> constituyente de la formulación:

40 partes de las sílices precipitadas según la invención.

3<sup>er</sup> constituyente de la formulación:

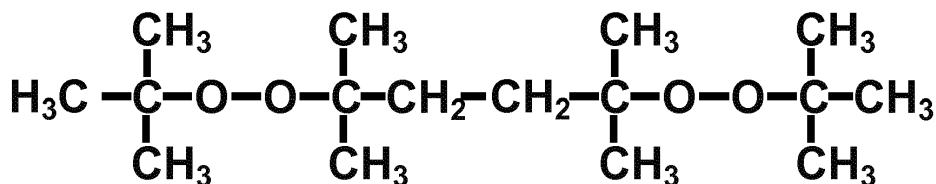
20 3,2 partes de auxiliar de procesamiento, aceite de silicona funcionalizado con OH de cadena corta ( $\alpha,\omega$ -dihidroxisiloxano) que tiene una concentración de OH de aproximadamente 8%, definible por la siguiente fórmula estructural.



Fabricante: Shanghai HuaRun Chemical Co., Ltd., China.

4<sup>o</sup> constituyente de la formulación:

25 1% de agente de reticulación, peróxido orgánico, (2,5-dimetil-2,5-di-terc-butilperoxi)hexano, definible por la siguiente fórmula estructural.



Nombre de producto: DHBP-C8BS (pasta de DHBP con una concentración de peróxido de 45%),

Fabricante: Qiangsheng Chemical Co., Ltd., China.

## ES 2 606 713 T3

Los parámetros fisicoquímicos de las sílices precipitadas según la invención y los parámetros de procedimiento se determinan como sigue.

Determinación del valor Y:

El valor Y se determina por medio de ácido sulfúrico como disolución patrón y fenolftaleína como un indicador.

### 5 Reactivos

- disolución de fenolftaleína en etanol que tiene una concentración de 10 g/l
- disolución de ácido sulfúrico que tiene una concentración de 1 mol/l

Procedimiento

10 100 ml de la muestra a investigar, por ejemplo una suspensión de precipitación, se introducen en un vaso de precipitados de 500 ml y se añaden aproximadamente 10 ml de agua y 3-5 gotas de disolución de fenolftaleína. La mezcla se agita por medio de un agitador magnético, y la disolución de ácido sulfúrico se añade por medio de una bureta hasta que el color de la fenolftaleína cambia de rojo a rosa pálido. Se añaden 3-5 gotas adicionales de fenolftaleína, y se continúa la valoración. Este procedimiento se repite hasta que ya no es detectable un cambio de color.

15 El valor Y se calcula como sigue:

$$Y = C * V * N$$

en la que:

C = concentración del ácido sulfúrico en mol/l

V = volumen del ácido sulfúrico consumido en la valoración, en ml

20 N = normalidad del ácido

Determinación del pH de la mezcla inicialmente introducida o suspensión de precipitación

Se toma una muestra de 50-100 ml de la mezcla inicialmente introducida o la suspensión de precipitación, y el pH se determina a 60°C.

Determinación del contenido de sólidos de la alimentación de sílice previo al secado

25 10 g de muestra (peso E tomado) se secan en una placa de porcelana (45 mm de diámetro) bajo una lámpara de secado infrarroja a 120 - 140°C hasta peso constante. Después, la muestra se enfría a temperatura ambiente en una cabina desecadora con gel de sílice como agente secante. El peso final A se determina gravimétricamente.

$$\text{El contenido de sólidos (SC) en \% se determina según } SC = A / E * 100\%$$

en la que A = peso final en g, y E = peso tomado en g.

30 Determinación del pH de la sílice (producto final)

La determinación del pH de la sílice se efectúa como una suspensión acuosa de 5% de concentración a temperatura ambiente sobre la base de DIN EN ISO 787-9. Los pesos tomados se cambiaron en comparación con las especificaciones de este estándar (5,00 g de sílice por 100 ml de agua desionizada).

Determinación del contenido de humedad

35 El contenido de humedad de sílice se determina según ISO 787-2 después de secar durante 2 horas en un horno de secado por circulación a 105°C. Esta pérdida en el secado consiste predominantemente en humedad de agua.

Determinación de la superficie específica de BET

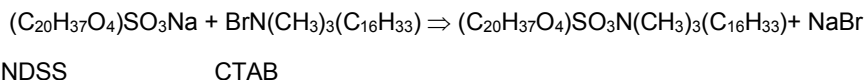
40 La superficie específica de nitrógeno específica (referida posteriormente como superficie específica de BET) de la sílice pulverulenta, esférica o granular se determina según ISO 5794-1/Anexo D usando un AREA Meter (de Ströhlein, JUWE).

Determinación de la superficie específica de CTAB

El método se basa en la adsorción de CTAB (bromuro de N-hexadecil-N,N,N-trimetilamonio) en la superficie "externa" de la sílice, según ASTM 3765 o NFT 45-007 (sección 5.12.1.3).

## ES 2 606 713 T3

La adsorción de CTAB tiene lugar en disolución acuosa con agitación y tratamiento ultrasónico. El CTAB no adsorbido, en exceso, se determina por retrovaloración con NDSS (disolución de dioctil sulfosuccinato de sodio, disolución "Aerosol OT") usando un titroprocesador, dándose el punto final por el máximo de la turbidez de la disolución, y determinándose usando un fototrodo. La temperatura durante todas las operaciones realizadas es 23 - 25°C, para prevenir que el CTAB cristalice. La retrovaloración se basa en la siguiente ecuación:



### Aparatos

10 Titroprocesador METTLER Toledo tipo DL 55 y titroprocesador METTLER Toledo tipo DL 70, equipado en cada caso con: electrodo de pH, marca Mettler, tipo DG 111 y fototrodo, marca Mettler, tipo DP 550

Vaso de precipitados de valoración de polipropileno de 100 ml

Recipiente de vidrio de valoración de 150 ml con tapa

Aparato de filtración a presión, capacidad de 100 ml

15 Filtro de membrana que comprende nitrato de celulosa, tamaño de poros de 0,1 µm, 47 mm de diámetro, por ejemplo Whatman (Nº de Pedido 7181-004).

### Reactivos

20 Las disoluciones de CTAB ( $C_{\text{CTAB}} = 0,015$  mol/l en agua desionizada) y NDSS (concentración = 0,00423 mol/l en agua desionizada) se obtienen en forma lista para usar (de Bernd Kraft GmbH, 47167 Duisburg: Nº de Pedido 6056.4700 disolución de CTAB de concentración 0,015 mol/l; Nº de Pedido 6057.4700 disolución de NDSS 0,00423 mol/l), almacenadas a 25°C y usadas dentro de un mes.

### Procedimiento

#### 1. Valoración de disolución testigo

25 El consumo de disolución de NDSS para la valoración de 5 ml de disolución de CTAB se deberá verificar una vez al día antes de cada serie de medida. Para este fin, el fototrodo se ajusta a  $1000 \pm 20$  mV antes del comienzo de la valoración (correspondiente a una transparencia de 100%).

30 Se pipetea exactamente 5,00 ml de disolución de CTAB en un vaso de precipitado de valoración y se añaden 50,0 ml de agua desionizada. Mientras se agita, la valoración con disolución de NDSS se efectúa por el método de medida familiar para aquellos expertos en la técnica, usando el titroprocesador DL 55, hasta máxima turbidez de la disolución. El consumo  $V_A$  de disolución de NDSS se determina en ml. Cada valoración se deberá realizar como una determinación triple.

#### 2. Adsorción

35 10,0 g de la sílice pulverulenta, esférica o granular que tiene un contenido de humedad de  $5 \pm 2\%$  (el contenido de humedad se ajusta opcionalmente por secado a 105°C en un horno de secado o humectación uniforme) se trituran usando un molino (de Krups, Modelo KM 75, artículo nº 2030-70) durante 30 segundos. Exactamente 500,0 mg de la muestra triturada (peso E tomado) se transfieren a un recipiente de valoración de 150 ml con varilla de agitación magnética, y se le dosifican exactamente 100,0 ml de disolución de CTAB ( $T_1$ ). El recipiente de valoración se cierra con una cubierta y se agita con un agitador Ultra Turrax T 25 (eje de agitador KV-18G, 18 mm de diámetro) a 18000 rpm durante no más de 1 min. hasta que se completa la humectación. El recipiente de valoración se enrosca al titroprocesador DL 70, y el pH de la suspensión se ajusta a un valor de  $9 \pm 0,05$  con KOH (0,1 mol/l).

40 El tratamiento ultrasónico de la suspensión durante 4 minutos se efectúa en el recipiente de valoración en un baño ultrasónico (de Bandelin, Sonorex RK 106 S, 35 kHz, potencia efectiva 100 W o potencia pico 200 W) a 25°C. Después, se efectúa la filtración inmediata a presión a través de un filtro de membrana a una presión de nitrógeno de 1,2 bares. El primer licor de 5 ml se descarta.

#### 3. valoración

45 Se pipetea 5,00 ml del filtrado remanente en un vaso de precipitados de valoración de 100 ml y se completan hasta 50,00 ml con agua desionizada. El vaso de precipitado de valoración se enrosca al titroprocesador DL 55, y la valoración con disolución de NDSS se efectúa con agitación hasta máxima turbidez. Se determina el consumo  $V_B$  de disolución de NDSS en ml.

Cada valoración se deberá realizar como una determinación triple.

Cálculo

$$\text{CTAB (sin corregir la humedad)} = \frac{V_A \cdot V_B \cdot C_{\text{CTAB}} \cdot M_{\text{CTAB}} \cdot T_1 \cdot P}{V_A \cdot E}$$

$V_A$  = consumo de disolución de NDSS en ml en la valoración de la muestra de disolución testigo

$V_B$  = consumo de disolución de NDSS en ml en uso del filtrado

5  $C_{\text{CTAB}}$  = concentración de la disolución de CTAB en mol/l

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

$T_1$  = cantidad añadida de disolución de CTAB en l

$P$  = requisito espacial de CTAB = 578,435 m<sup>2</sup>/g

$E$  = peso de sílice tomado

10 La superficie específica de CTAB se basa en sílice anhidra, y es por esta razón que se realiza siguiente corrección.

$$\text{CTAB} = \frac{\text{CTAB (sin corregir la humedad)} \text{ en m}^2/\text{g} \cdot 100\%}{100\% - \text{contenido de humedad en \%}}$$

El contenido de humedad de la sílice se determina según el método descrito "Determinación del contenido de humedad".

Determinación de la absorción de DBP

15 La absorción de DBP (número de DBP), la cual es una medida de la absortividad de la sílice precipitada, se determina sobre la base del estándar DIN 53601, como sigue:

20 12,50 g de sílice pulverulenta o esférica que tiene un contenido de humedad de 0-10% (el contenido de humedad se ajusta opcionalmente por secado a 105°C en un horno de secado) se introducen en la cámara amasadora (número de artículo 279061) del absortómetro Brabender "E" (sin vaporización del filtro de salida del transductor de par de torsión). En el caso de gránulos, se usa una fracción de tamiz de 1 a 3,15 mm (tamices de acero inoxidable de Retsch) (por prensado suave de los gránulos con una espátula de plástico a través del tamiz de 3,15 mm de tamaño de poros). Con mezclado constante (velocidad de circulación de las paletas amasadoras de 125 rpm) se añade gota a gota ftalato de dibutilo a una velocidad de 4 ml/min. a la mezcla a temperatura ambiente por medio del "Dosimat Brabender T 90/50". El mezclado requiere solamente una pequeña fuerza y se monitoriza sobre la base de la visualización digital. Hacia el final de la determinación, la mezcla llega a ser pastosa, lo cual es indicado por medio de un incremento escalonado de la fuerza requerida. A una visualización de 600 dígitos (par de torsión de 0,6 Nm), tanto la amasadora como la dosificación de DBP se apagan por un contacto eléctrico. El motor sincrónico para la alimentación de DBP se acopla a un contador digital de modo que el consumo de DBP se puede leer en ml.

30 La absorción de DBP se establece en g/(100 g) y se calcula sobre la base de la siguiente fórmula:

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

en la que 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)

35  $E$  = peso de sílice tomado en g

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

40 La absorción de DBP se define para la sílice seca anhidra. Con el uso de sílices precipitadas húmedas, el valor de corrección  $K$  se deberá tomar en cuenta para calcular la absorción de DBP. Este valor se puede determinar con la siguiente tabla de corrección; por ejemplo, un contenido de agua de 5,8% en la sílice podría significar una adición de 33 g/(100 g) para la absorción de DBP. El contenido de humedad de la sílice se determina según el método "Determinación del contenido de humedad o de la pérdida en el secado".

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

	,% de humedad				
% de humedad	,0	,2	,4	,6	,8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

#### Determinación de la conductividad eléctrica

- 5 La determinación de la conductividad eléctrica de sílices se realiza como una suspensión acuosa de 4% de concentración a temperatura ambiente sobre la base de DIN EN ISO 787-14. Los pesos tomados se cambian en comparación con las especificaciones de este estándar (4,00 g de sílice por 100 ml de agua desionizada).

#### Determinación del tamaño de partículas por medio de difracción por láser

- 10 El uso de difracción por láser para determinar tamaños de partículas de polvos se basa en el fenómeno de que las partículas dispersan luz monocromática con un patrón de intensidad diferente en todas direcciones. Esta dispersión depende del tamaño de las partículas. Cuanto menores sean las partículas, mayores son los ángulos de dispersión.

La medida y preparación de la muestra (lavado del módulo, etc.) se efectúan con un líquido de dispersión (0,05% m de difosfato tetrasódico en agua desmineralizada) en el caso de sílice precipitada hidrófila. Con mezcla de etanol puro/agua (relación en volumen 1:1) en el caso de sílice precipitada no suficientemente humedecible con agua.

- 15 Antes del comienzo de la medida, el aparato de difracción por láser LS 230 (de Beckmann Coulter, nº de Art. 6605210) y el módulo de líquidos (Small Volume Module Plus, 120 ml, de Beckmann Coulter con dedo ultrasónico interno (diámetro de 6 mm), nº de Art. 6605506) que incluye un procesador ultrasónico SONICS Vibracell (Modul VCX 130) se dejan calentar durante 2 h, y el módulo se lava tres veces con el líquido de dispersión, se calibra, y se lava tres veces con mezcla de etanol/agua en el caso de sílices precipitadas hidrófobas.

- 20 En la barra de control del software del aparato (por ejemplo, Versión 3.29), la ventana "calculate Opt. model" se selecciona vía la opción del menú "Measurement", y los índices de refracción se especifican en un archivo .rfd: índice de refracción de líquido R.I. real = 1,332 (1,359 para etanol); índice de refracción de material real = 1,46; imaginario = 0,1; factor de forma 1. En la ventana "sample info", "sample name", "file name" para guardar los datos de la medida, "dispersion liquid" se definen y se confirman con "OK". Después, en la barra de control se elige "measurement cycle". En esta ventana, como una primera etapa, se ha de confirmar "new sample", seguido por
- 25 definición respectivamente de la activación de: "offset measurement", "adjustment", "background measurement", "set sample concentration", "input sample info" (necesaria para la confirmación de la muestra definida en "sample info"), "start 1 measurement" y desactivación de la función PIDS. Además, se escoge el modelo óptico "Fraunhofer-rfd", y se activan "size distribution" (enlázese en "during measurement") y "safe data". La velocidad de la bomba se ajusta en el aparato (respectivamente en el Small Volume Modul) a 30%.

- 30 Las suspensiones se preparan a partir de las muestras de sílice a investigar. En el caso de productos molidos, se realiza una redispersión por tratamiento ultrasónico durante 1 minuto por medio del procesador ultrasónico modelo VC 70 T de Vibra Cell (70 W) y un dedo de ultrasonido CV 181. En el caso de productos no molidos, la dispersión se efectúa por circulación durante 1 minuto por medio de una bomba en el Small Volume Module Plus. Después, la suspensión homogénea de 1 g de sílice en 40 ml de agua desmineralizada se añade por medio de una pipeta de
- 35 una vía de 2 ml al módulo de líquido del aparato, de tal manera que se logra una concentración constante con una

absorción de luz de 8 a 12% y el aparato da "OK". La medida se efectúa a temperatura ambiente. De la curva de datos brutos, el software calcula la distribución de tamaños de partículas (valor  $d_5$ ) y el valor  $d_{50}$  (valor de la mediana) sobre la base de la distribución de volumen teniendo en cuenta la teoría de Mie y los parámetros del modelo óptico (archivo .rfd).

5 Determinación de la densidad apisonada

La determinación de la densidad apisonada se efectuó según DIN EN ISO 787-11.

Determinación del contenido de  $Fe^{2+}$  y  $Al_2O_3$  del vidrio soluble

Principio de medida

10 Las disoluciones de silicato evaporadas a sequedad se calientan en una mezcla de ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico. Esto da como resultado la formación de tetrafluoruro de silicio gaseoso, el cual se evapora con humo, y de este modo se elimina el silicio. Las sales de metal que quedan se recogen en ácido clorhídrico y se diluyen con agua.

Contenido de hierro

15 El contenido de hierro de la disolución de sal de metal se determina por medio de espectroscopía de absorción atómica por medida de la absorción de luz a una longitud de onda de 248,3 nm.

Contenido de aluminio

La determinación del contenido de aluminio se efectúa colorimétricamente por medio de un complejo de bromuro de cromazurin S-cetilpiridinio-aluminio ternario estable.

Reactivos requeridos

20 (Los números entre paréntesis representan el contenido del reactivo respectivamente con agua desionizada en la mezcla en (parte por volumen/partes por volumen). El primer número representa el contenido del reactivo, mientras que el segundo número representa el contenido de agua desionizada).

- Disolución de ácido ascórbico 2% en peso en agua destilada (preparada recientemente antes del uso)

- La disolución de o-fenantrolina 1% en peso se prepara con una disolución de etanol 100 ml (1+1)

25 - La disolución de cromazurina S 0,2% en peso se prepara con una disolución de etanol 100 ml (1+3)

- Disolución de bromuro de cetilpiridinio 0,4% en peso de disolución de bromuro de cetilpiridinio 100 ml (1+3).

- Disolución estándar de Al 1000  $\mu\text{g/ml}$ .

30 - La disolución estándar de Al 10  $\mu\text{g/ml}$  se prepara introduciendo 1 ml de la disolución estándar de Al de 1000  $\mu\text{g/ml}$  y 2 ml de disolución de ácido clorhídrico en un matraz graduado de 100 ml y completando hasta 100 ml con agua destilada.

- Ácido sulfúrico al 98%

- Ácido clorhídrico al 36%

- Ácido clorhídrico (2+5) (V/V)

- Ácido clorhídrico al 40%

35 - Disolución estándar de Cu, 1000  $\mu\text{g/ml}$ .

- Disolución estándar de Fe, 1000  $\mu\text{g/ml}$ .

- Disolución estándar de Mn, 1000  $\mu\text{g/ml}$ .

40 - La disolución mixta de Cu, Fe, Mn que tiene un contenido de metal de 10  $\mu\text{g/ml}$  se prepara introduciendo en cada caso 1 ml de las disoluciones estándar de Fe, Mn y Cu y 2 ml de ácido clorhídrico concentrado en un matraz graduado de 100 ml y diluyendo hasta la marca con agua destilada.

- Las disoluciones mixtas de Cu, Fe, Mn que tienen contenidos de metal de 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8  $\mu\text{g/ml}$  se preparan en cada caso en matraces graduados de 250 ml por dilución con agua destilada.

Aparatos requeridos

- Espectrómetro GGX-9 AAS, Beijing Kechuang Haiguang Instrument Co., Ltd
  - Espectrómetro 721E, Shanghai Analytical Instrument. Factory, China
  - Matracas graduados de 10 ml, 100 ml y 150 ml
  - Pipetas volumétricas de 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20 ml
- 5
- Horno de secado de  $105 \pm 2^\circ\text{C}$
  - Balanza analítica que tiene una exactitud de  $\pm 0,1$  mg
  - Desecador con gel de sílice
  - Botella de pesada con tapa

#### Preparación de la muestra

- 10 La disolución de vidrio soluble concentrada se seca durante 1,5 h a  $105^\circ\text{C}$  en un horno y se deja enfriar. Se humedecen 1,5 g ( $\pm 0,1$  mg) de la muestra seca con agua desionizada en un crisol de platino y se mezcla con 10 ml de ácido fluorhídrico y 0,5 ml de ácido sulfúrico. La mezcla se concentra por medio de un agitador de calentamiento hasta que se forman humos blancos y se deja enfriar, se añaden de nuevo 5 ml de ácido fluorhídrico, y se efectúa de nuevo la concentración hasta que se forman humos blancos. El residuo enfriado se recupera con 5 ml de ácido clorhídrico y se calienta hasta que todos los sólidos se han disuelto. La disolución enfriada se transfiere a un matraz de 20 ml y se diluye hasta la marca de 10 ml con agua destilada. Se obtiene así la disolución A de ensayo.
- 15

#### Realización de las medidas

##### Determinación del contenido de hierro (Fe mg/kg)

- 20 El espectrómetro ASS GGX-9 se enciende y se deja calentar durante 15 minutos hasta que está listo para la operación. Se transfiere 1 ml de disolución A de ensayo a un matraz graduado de 100 ml, se añaden 2 ml de ácido clorhídrico, y la disolución se completa hasta la marca de 100 ml con agua destilada. Se obtiene así la disolución B de ensayo. El análisis de la muestra se efectúa con consulta de las instrucciones de operación del espectrómetro AAS. Se usan las disoluciones de calibración con 0, 0,2, 0,4, 0,6 y 0,8  $\mu\text{g}$  de hierro/ml.

##### Determinación del contenido de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en %

- 25 Registro de la curva de calibración

- Se introducen 0, 10, 20, 30 y 50  $\mu\text{g}$  (adición de 0, 1, 2, 3 y 5 ml de una disolución de calibración de Al que tiene un contenido de Al de 10  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) en un matraz graduado de 100 ml. Después, se añade 1 gota de nitrofenol (0,1% en peso), diluida con 20 ml de agua destilada, se añaden 2% en peso de ácido nítrico y 2% en peso de disolución de amoníaco de modo que la disolución amarilla llega a ser incolora. Inmediatamente después, se añaden 5 ml de un ácido nítrico al 4% en peso y se mezcla a conciencia. Después de 20 - 30 minutos, se añade 1 ml de ácido ascórbico, y de nuevo se efectúa la agitación de forma vigorosa. Esto es seguido por dilución de la disolución hasta 70 ml con agua destilada y adición de 5 ml de una disolución de cromazurina S con concentración de 0,2% en peso y 5 ml de una disolución de bromuro de cetilpiridinio con concentración de 0,4% en peso y 5 ml de una disolución de hexamiltetramina con concentración de 30% en peso. La mezcla se agita vigorosamente y se deja reposar durante 10 minutos. Entonces se mide la absorción de luz de esta disolución de calibración por medio de un espectrómetro 721E a una longitud de onda de 620 nm en un recipiente de absorción de 5 cm. La curva de calibración se registra en un sistema de coordenadas en el cual la absorbancia se representa gráficamente a lo largo del eje horizontal y el contenido de aluminio en  $\mu\text{g}$  a lo largo del eje vertical. Se determinan los gradientes  $k_1$  para Al y  $k_2$  para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en los que  $k_2 = 51/27 \times k_1$ .
- 30
- 35

- 40 Análisis de la muestra

Para determinar el contenido de óxido de aluminio, en cada caso se introducen inicialmente 2 ml de disolución B de ensayo (véase la determinación del contenido de hierro anterior) y de la disolución testigo en un matraz graduado de 100 ml, y después se adopta el procedimiento para registrar la curva de calibración.

- 45 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar y para entender la presente invención, pero no limitan el alcance de la misma de ningún modo.

#### Ejemplo 1

Inicialmente se introducen 45,94  $\text{m}^3$  de agua en un recipiente de precipitación que tiene una capacidad de 85  $\text{m}^3$ , y se añaden 5,08  $\text{m}^3$  de vidrio soluble ( $\text{Be} = 29,0$ ; relación en peso de  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Na}_2\text{O} = 3,28$ ). La mezcla introducida inicialmente se calienta después a  $64,1^\circ\text{C}$ . El valor Y de la mezcla introducida inicialmente al comienzo de la



precipitación, es decir, la adición de vidrio soluble y ácido sulfúrico juntos (aproximadamente  $98,0 \pm 0,5\%$  en peso) a la mezcla introducida inicialmente, es 19,65. En 75 min., se añaden entonces vidrio soluble (como se especifica anteriormente) y ácido sulfúrico (como se especifica anteriormente) mientras se mantiene una temperatura de precipitación constante de  $87^{\circ}\text{C}$  (variación máxima  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ ) y con introducción de energía de cizallamiento por medio de una turbina, de tal manera que el valor Y permanece constante, es decir, es sometido a una variación máxima de  $\pm 1,9\%$  alrededor del valor de partida. Después de 75 min., la adición del vidrio soluble se detiene, y el ácido sulfúrico se añade después hasta que se alcanza un pH de 3,68. Posteriormente, la suspensión se agita durante 20 min. a un pH entre 3,68 y 3,74.

La suspensión obtenida se filtra con una prensa de filtro de cámara, y la torta del filtro se lava con agua. La torta del filtro se fluidifica entonces en un disolvente. La alimentación de sílice que tiene un contenido de sólidos de aproximadamente  $18,9\%$  en peso y un pH de aproximadamente 5,7 se seca entonces por pulverización de modo que se establece en el producto final un pH de 6,3, medido como suspensión de concentración de  $5\%$ .

El producto secado por pulverización se muele después por medio de un molino mecánico que tiene un clasificador (Vortex Pulverizing Mill QWJ-60).

Los datos fisicoquímicos de una muestra representativa del producto secado por pulverización y no molido obtenido (Ejemplo 1a) y del producto molido (Ejemplo 1b) se listan en la Tabla 2.

### Ejemplo 2

Inicialmente se introducen  $20,52 \text{ m}^3$  de agua en un recipiente de precipitación que tiene una capacidad de  $45 \text{ m}^3$ , y se añaden  $2,42 \text{ m}^3$  de vidrio soluble ( $\text{Be} = 23$ ; relación en peso de  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Na}_2\text{O} = 3,28$ ; contenido de  $\text{SiO}_2 = 14,7 \pm 0,5\%$  en peso). La mezcla introducida inicialmente se calienta después a  $86^{\circ}\text{C}$ . El valor Y de la mezcla introducida inicialmente al comienzo de la precipitación, es decir, la adición de vidrio soluble y ácido sulfúrico juntos (aproximadamente  $98,0 \pm 0,5\%$  en peso) a la mezcla introducida inicialmente, es 20,35. En 75 min., se añaden entonces vidrio soluble (como se especifica anteriormente) y ácido sulfúrico (como se especifica anteriormente) mientras se mantiene una temperatura de precipitación constante de  $86^{\circ}\text{C}$  (variación máxima  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ ) de tal manera que el valor Y permanece constante, es decir, es sometido a una variación máxima de  $\pm 3,1\%$  alrededor del valor de partida. Después de 75 min., la adición del vidrio soluble se detiene, y el ácido sulfúrico se añade después hasta que se alcanza un pH de 3,74. Posteriormente, la suspensión se agita durante 20 min. a un pH entre 3,74 y 3,78.

La suspensión obtenida se filtra con una prensa de filtro de cámara, y la torta del filtro se lava con agua que previamente se desmineralizó totalmente vía ósmosis inversa. La torta del filtro se fluidifica entonces en un disolvente. La alimentación de sílice que tiene un contenido de sólidos de aproximadamente  $18,2\%$  en peso y un pH de aproximadamente 5,7 se seca entonces por pulverización de modo que se establece en el producto final un pH de 6,5, medido como suspensión de concentración de  $5\%$ .

El producto secado por pulverización se muele después por medio de un molino mecánico que tiene un clasificador (Vortex Pulverizing Mill QWJ-60).

Los datos fisicoquímicos de una muestra representativa del producto secado por pulverización y no molido obtenido (Ejemplo 2a) y del producto molido (Ejemplo 2b) se listan en la Tabla 2.

### Ejemplos 1 a 4 Comparativos

Una sílice estándar preparada de manera convencional, Ultrasil VN3 de Evonik Degussa GmbH, se escoge como Ejemplo 1 Comparativo. En los Ejemplos 2 a 4 Comparativos, se escogen las sílices precipitadas que se desarrollan y venden especialmente para el refuerzo de elastómeros de caucho de silicona. El Ejemplo 2 Comparativo es Nipsil LP de Nippon Silica. En los Ejemplos 3 y 4 Comparativos, se ensayaron dos muestras diferentes de Zeosil 132 de Rhodia Chimie. Estas dos muestras muestran propiedades muy diferentes. La razón no es conocida para el solicitante. Debe ser, por ejemplo, que Rhodia Chimie vende diferentes calidades del producto bajo el mismo nombre.

Tabla 2

Propiedades fisicoquímicas de diferentes sílices									
	Ejemplo 1a	Ejemplo 1b	Ejemplo 2a	Ejemplo 2b	Ejemplo 1 comparativo	Ejemplo 2 comparativo	Ejemplo 3 comparativo	Ejemplo 4 comparativo	
Contenido de humedad (% en peso)	6,0	6,6	6,0	6,7	5,5	7,9	6,4	6,4	
BET (m <sup>2</sup> /g)	249	241	231	223	181	208	183	166	
CTAB (m <sup>2</sup> /g)	138	136	143	143	146	164	130	124	
DBP, basado en sustancia seca (g/100 g)	280	267	280	271	252	250	262	260	
Tamaño mediano de partículas d <sub>50</sub> (µm)	55,2	15,6	88,7	15,9	137,5	15,8	11,9	17,5	
Tamaño de partículas d <sub>5</sub> (µm)	10,0	4,5	11,3	5,3	11,8	5,6	5,1	5,6	
Densidad apisonada (g/l)	245	105	236	112	274	153	173	119	
pH	6,3	6,4	6,5	6,5	6,1	5,6	6,2	6,3	
Conductividad (µS/cm)	146	136	26	30	656	66	166	392	

**Ejemplo 3**

Los experimentos comparativos mostrados en la Tabla 3 se basan en la composición por medio de una amasadora de laboratorio. Los experimentos comparativos mostrados en la Tabla 4 se basan una vez más en la composición por medio de un molino de dos rodillos. Los experimentos se llevaron a cabo como sigue:

5 Aparatos:

1. Amasadora de laboratorio con termostato, modelo nº: HI-KD-5 (de Hongyi, Taiwán).

2. Molino de dos rodillos, modelo nº: LRM-S-110/3E (de Labtech, Taiwán).

Diámetro del rodillo:	100 mm
Longitud del rodillo:	200 mm
Punto de sujeción del rodillo:	1,0 +/- 0,05 mm
Velocidad:	15 rpm/20 rpm
Fricción:	1:1,3

3. Prensa calefactora, modelo nº: GT-7014-A50 (de Gotech, China).

Presión:	0 - 50 t
Intervalo de temperaturas:	RT - 300°C
Área de la prensa:	315 · 288 mm

10 4. Dos placas de acero inoxidable que tienen las dimensiones 330 mm · 330 mm · 2 mm y una placa espaciadora del mismo grosor con 4 rebajes que tienen las dimensiones 130 mm · 130 mm, y dos placas de acero inoxidable que tienen las dimensiones 300 mm · 300 mm · 6 mm y una placa espaciadora del mismo grosor con 2 rebajes que tienen las dimensiones 60 mm · 60 mm.

5. Horno de alta temperatura (de ESPEC, China).

6. Medidor de tracción (de Gotech, China).

15 7. Datacolor (Datacolor 400TM).

8. Otros medidores para medir la dureza (Shore A), la plasticidad Williams y el grosor de la muestra (de Gotech, China).

9. Balanza de laboratorio, exactitud de al menos ± 0,01 g.

Materias Primas usadas:

20 Polímero de HTV:

Dongjue 110-2 peso molecular 600 000 g/mol, contenido de vinilo: 0,15%, de Nanjing Dongjue, China

Aceite distribuidor/auxiliares de procesamiento:

$\alpha,\omega$ -Dihidroxisiloxano, contenido de grupos funcionales OH de aprox.: 8%, de Shanghai HuaRun Chemical, China.

Agente de reticulación/peróxido orgánico:

25 Pasta DHBP-C8BS (45%) de Qiangsheng Chemical Co., Ltd., China.

Sílices según la invención y productos comparativos (véase la Tabla 2)

Sección Experimental:

Parte 1 Composición por medio de la amasadora de laboratorio

Formulación:

30 100 partes de polímero de HTV (1500 g)

## ES 2 606 713 T3

40 partes de sílice (600 g)

3,2 partes de aceite distribuidor/auxiliares de procesamiento (48 g)

1,0% del agente de reticulación/peróxido orgánico

Composición/preparación:

5 Después del ajuste de la velocidad de rotación de la herramienta amasadora a 20 rpm, se introducen 1500 g de polímero de HTV en la cámara amasadora. La sílice y el auxiliar de procesamiento se añaden después a temperatura ambiente en cuatro porciones de (40%, 25%, 20% y 15%).

1. 40% en peso = 240 g de sílice + 19,2 g de auxiliar de procesamiento

2. 25% en peso = 150 g de sílice + 12,0 g de auxiliar de procesamiento

10 3. 20% en peso = 120 g de sílice + 9,6 g de auxiliar de procesamiento

4. 15% en peso = 90 g de sílice + 7,2 g de auxiliar de procesamiento.

15 Después de completar la dispersión de la sílice, se determinó (anotó) el tiempo de incorporación requerido para la sílice. Después de la incorporación de la cantidad completa de sílice, la temperatura de calentamiento del termostato de la amasadora se ajusta a 170°C y después se efectúa la composición durante dos horas a una temperatura de 170°C (sin vacío).

20 Posteriormente, la dispersión adicional en la amasadora se efectúa durante 0,5 horas a vacío pero sin calentamiento (procedimiento de enfriamiento). Después del enfriamiento del compuesto, se mide la plasticidad de Williams (según ASTM D 926-67) después de 24 h. Antes de la medida de las propiedades ópticas del compuesto, se deben preparar las muestras de ensayo del compuesto especial. Para la preparación de las muestras de ensayo del compuesto de 6 mm de grosor, se usan 2 placas de acero inoxidable que tienen las dimensiones 300 mm · 300 mm · 6 mm y una placa espaciadora del mismo grosor con dos rebajes que tienen las dimensiones 60 mm · 60 mm.

La preparación de las muestras de ensayo del compuesto de HTV de 6 mm (peso tomado: 2 veces 25 g del compuesto) se realiza en la prensa de calentamiento a temperatura ambiente (sin adición del agente de reticulación/peróxido) durante 1 min. y a una presión de aproximadamente 6 bares (6 mPa).

25 Después de la preparación de las muestras de ensayo uniformes, se puede realizar la medida de las propiedades ópticas del compuesto por medio de Datacolor 400.

Se determina lo siguiente:

1. Valores I, a, b, decoloración de amarillo de acuerdo al estándar ASTM E 313/DIN 6167.

2. Turbidez según el estándar DIN 53146.

30 3. Transparencia según el estándar DIN 53147.

Después del enfriamiento del compuesto y después del almacenamiento durante 24 horas, se puede realizar la vulcanización del compuesto - como se describe en la Parte 3 - para determinar otras características de comportamiento.

Parte 2 Composición por medio de un molino de dos rodillos

35 Formulación:

100 partes de polímero de HTV (200 g)

40 partes de sílice (80 g)

3,2 partes de aceite distribuidor/auxiliar de procesamiento (6,4 g)

1,0% de agente de reticulación/peróxido orgánico

40 Composición/preparación:

Después de que el molino de dos rodillos se ha encendido, se ajustan los parámetros de trabajo importantes, tales como punto de contacto de rodillos (1,0 +/- 0,05 mm) y velocidad de dispersión (20 rpm/15 rpm, es decir, una fricción de 1:1,3).

45 A la temperatura ambiente, se aplican 200 g de polímero de HTV al molino de dos rodillos y se dispersan hasta que el compuesto está presente en la forma homogeneizada, es decir, el rodillo más rápido se reviste completamente

con dicho compuesto y tiene una superficie lisa. Para este fin, el molino de dos rodillos se detiene y se introducen aproximadamente 10% de la cantidad de sílice (la cantidad total de sílice es 80 g) en el medio entre los dos rodillos. Posteriormente, se dosifica la cantidad completa de auxiliar de procesamiento (6,4 g de aceite distribuidor) a la sílice ya aplicada. Al encender de nuevo el molino de dos rodillos, ahora se logra la incorporación de la sílice en el polímero. La adición de cantidades adicionales de sílice se realiza muy lentamente y por etapas. Después de que se añaden y se incorporan aproximadamente 50% de la cantidad total de sílice, el compuesto se elimina del rodillo, se pliega y se aplica de nuevo al rodillo. El 50% restante de sílice se incorpora ahora por etapas. Las cantidades pequeñas de sílice pueden caer bajo el molino de dos rodillos a través del punto de contacto del rodillo. En este contexto, se debe asegurar que las cantidades de esta sílice se recogen en una capa limpia y se aplican de nuevo al molino de dos rodillos para la incorporación total.

Después de la incorporación total de la sílice y tan pronto el compuesto esté presente en forma homogeneizada, es decir, el rodillo más rápido se reviste completamente con dicho compuesto y dicho compuesto tiene una superficie lisa, se determina (anota) el tiempo de incorporación requerido para la sílice.

La homogeneización del compuesto se continúa ahora para asegurar la dispersión completa de la sílice. Durante este procedimiento, el compuesto se elimina unas cinco veces adicionales del molino de dos rodillos, se pliega y se aplica de nuevo. El tiempo de dispersión subsecuente total no deberá ser más de 5 minutos. Después de la composición, el compuesto se elimina del rodillo en forma de una piel de compuesto larga única. La piel de compuesto se pliega ahora en 4 capas uniformes y se almacena en una placa de acero inoxidable a 170°C durante una hora en un horno de aire caliente.

Después de este calentamiento, el compuesto se elimina del horno y se almacena durante una hora a temperatura ambiente para enfriamiento. Después, el compuesto se plastifica de nuevo por laminado con 5 - 10 minutos (dependiendo de las propiedades de la sílice), es decir, se aplica de nuevo al molino de dos rodillos y se dispersa hasta que el compuesto está presente en forma homogeneizada, es decir, el rodillo más rápido es completamente revestido con dicho compuesto y dicho compuesto tiene una superficie lisa.

Después, el compuesto se elimina del rodillo y le sigue la determinación de la plasticidad Williams (según ASTM D 926-67) y la preparación de las muestras de ensayo de compuesto especial para la determinación de las propiedades ópticas del compuesto, como también se describe en la Parte 1. Después, también se puede efectuar la vulcanización del compuesto - como se describe en la Parte 3 -, para determinar otras características de comportamiento.

Parte 3 Vulcanización:

La vulcanización se efectúa después de la composición por medio de una amasadora de laboratorio o después de la composición por medio de un molino de dos rodillos.

Para determinar las características de comportamiento, se requieren vulcanizados o muestras de ensayo de HTV que tienen un grosor de 2 mm (para determinar la resistencia a la tracción, alargamiento en la rotura y resistencia a la propagación de la rasgadura) y que tienen un grosor de 6 mm (para determinar la dureza y las propiedades ópticas de los vulcanizados de HTV).

Después de que el molino de dos rodillos se ha encendido, se ajustan los parámetros de trabajo importantes, tal como punto de contacto del rodillo (1,0 +/- 0,05 mm) y velocidad de dispersión (20 rpm/15 rpm, es decir, una fricción de 1:1,3).

A temperatura ambiente, la cantidad requerida de compuesto de HTV se aplica al molino de dos rodillos y se dispersa hasta que se ha formado un compuesto completamente replastificado (compuesto plastificado por laminado).

Tan pronto como el compuesto está presente en forma homogeneizada, es decir, el rodillo más rápido es revestido completamente con dicho compuesto, se puede efectuar la adición de peróxido.

Ahora se añade y dispersa 1,0% en peso de DHBP-45-PSI (2,5-dimetil-2,5-di-terc-butilperoxi)hexano basado en la masa del compuesto usado.

Para asegurar buena dispersión del peróxido, la dispersión se efectúa durante unos 8 minutos adicionales. Durante este tiempo de laminado, el compuesto se elimina del rodillo 8 veces en total, se pliega y aplica de nuevo al rodillo. Después de que se ha dispersado el peróxido, el compuesto se almacena ahora durante 24 horas alejado del polvo. Antes de la vulcanización actual, el compuesto se replastifica completamente de nuevo por laminado.

Después de que la prensa de calentamiento se ha precalentado a 170°C, se efectúa la vulcanización actual. Para este fin, se usan las siguientes placas de acero inoxidable pulidas:

## ES 2 606 713 T3

Para las muestras de ensayo de 2 mm de grosor, se usan 2 placas de acero inoxidable que tienen las dimensiones de 330 mm · 330 mm · 2 mm y una placa espaciadora del mismo grosor con 4 rebajes que tienen las dimensiones de 130 mm · 130 mm.

- 5 Para las muestras de ensayo de 6 mm de grosor, se usan 2 placas de acero inoxidable que tienen las dimensiones de 300 mm · 300 mm · 6 mm y una placa espaciadora del mismo grosor con 2 rebajes que tienen las dimensiones de 60 mm · 60 mm.

La vulcanización de las muestras de ensayo de HTV de 2 mm (peso tomado: 4 veces 35 g del compuesto) se efectúa en la prensa de calentamiento a 170°C durante 7 min. y a una presión de aproximadamente 15 bares (15 mPa).

- 10 La vulcanización de las muestras de ensayo de HTV de 6 mm (peso tomado: 2 veces 25 g del compuesto) se efectúa en la prensa de calentamiento a 170°C durante 10 min. y a una presión de aproximadamente 15 bares (15 mPa).

- 15 Lo que es importante es que las placas de acero inoxidable usadas para la vulcanización se deben enfriar a temperatura ambiente antes de la reutilización, puesto que de otra manera las propiedades ópticas de los vulcanizados se pueden ver afectadas adversamente.

Para asegurar la vulcanización completa y eliminar los productos de escisión de los vulcanizados, todas las muestras de ensayo son subsecuentemente postvulcanizadas en un horno de circulación de alta temperatura (se requieren al menos 120 l de aire fresco por minuto y por kg de vulcanizado de HTV) a 200°C durante 4 horas.

- 20 Las características de comportamiento mostradas en la Tabla 3 y Tabla 4 se pueden ensayar después del almacenamiento de los vulcanizados de HTV en una sala acondicionada o cámara acondicionada según los requisitos del método de medida respectivo. Se escogieron los siguientes métodos de ensayo estándar para determinar los datos comparativos:

Dureza (Shore A):	DIN 53 505
Resistencia a la tracción y alargamiento en la rotura:	ISO 37
25 Resistencia a la propagación de rasgadura:	ISO 34-1
Propiedades ópticas	
Decoloración amarilla, valores I, a, b:	ASTM E 313/DIN 6167
Turbidez:	DIN 53146
Translucidez:	DIN 53147.

Tabla 3

Características de comportamiento de diferentes sílices en caucho de silicona de HTV - compuestas por medio de amasadora de laboratorio									
	Ejemplo 1a	Ejemplo 1b	Ejemplo 2a	Ejemplo 2b	Ejemplo 1 comparativo	Ejemplo 2 comparativo	Ejemplo 3 comparativo	Ejemplo 4 comparativo	
Propiedades del compuesto									
Tiempo de incorporación de la sílice (min)	98	80	104	98	150	97	113	83	
Plasticidad de Williams	200	211	228	198	220	190	213	177	
Translucidez del compuesto (%)	86,2	85,4	86,3	81,1	76,7	73,8	n.d.	84,2	
Brillo del compuesto, valor I (%)	82,6	83,1	83,7	79,2	77,3	79,4	84,0	84,4	
Valor a del compuesto	0,6	0,9	1,1	1,3	1,2	1,9	0,8	0,7	
Valor b del compuesto	7,7	7,9	6,6	7,3	7,4	6,5	7,4	6,9	
Elastómero de caucho de silicona de HTV curado y postvulcanizado									
Dureza (Shore A)	52	51	55	53	50	58	56	46	
Resistencia a la tracción (N/mm <sup>2</sup> )	4,7	7,0	6,2	7,7	6,0	7,2	7,4	7,3	
Alargamiento en la rotura (%)	286	340	346	389	300	330	338	409	
Resistencia a la propagación de la rasgadura (N/mm)	14,3	13,8	15,9	14,7	17,1	15,6	17,6	13,5	
Translucidez	87,9	89,5	88,1	84,8	80,7	79,9	77,9	87,9	
Brillo (valor I)	80,6	79,1	81,1	78,2	74,4	76,6	n.d.	81,5	
Valor a	-0,6	-0,3	-0,7	-0,5	2	-0,6	n.d.	0,2	
Valor b	20,1	20,5	16,8	17,2	23,7	20,1	n.d.	15,5	
Decoloración amarilla	30,7	32,0	24,3	26,1	41,4	31,6	28,7	22,4	

Interpretación de los resultados de ensayo de la Tabla 3

Las sílices precipitadas según la invención (Ejemplos 1a, 1b, 2a y 2b) tienen tiempo de incorporación sustancialmente reducido en comparación con las sílices precipitadas preparadas convencionalmente (Ejemplo 1 Comparativo), es decir, se pueden incorporar y dispersar/homogeneizar más rápidamente. Si solamente se consideran las sílices precipitadas según la invención (Ejemplos 1b y 2b), también tienen tiempos de incorporación sustancialmente más ventajosos que las sílices precipitadas las cuales ya están disponibles en el mercado y que se ofrecen especialmente para aplicaciones de caucho de silicona (Ejemplo 3 Comparativo). La plasticidad de Williams, una medida del espesamiento y/o de las propiedades reológicas de los compuestos, es comparable para todos los ejemplos mostrados en la Tabla 3. Una ventaja adicional de las sílices precipitadas según la invención se encuentra en consideración de la translucidez del compuesto.

A este respecto, la comparación de los Ejemplos 1a, 1b, 2a y 2b con los Ejemplos 1 y 2 Comparativos muestra que la translucidez del compuesto como una medida de la transparencia del compuesto está en un nivel extremadamente alto para todas las sílices precipitadas según la invención. Lo mismo se aplica al brillo del compuesto, puesto que las sílices precipitadas según la invención se distinguen claramente del Ejemplo 1 Comparativo, y Ejemplos 1a, 1b, 2a del Ejemplo 2 Comparativo. Incluso se superan aquí los valores muy buenos del Ejemplo 4 Comparativo.

La menor dureza Shore A de las sílices precipitadas según la invención (Ejemplos 1a, 1b, 2a y 2b) en comparación directa con los Ejemplos 2 y 3 Comparativos es igualmente ventajosa puesto que una menor dureza del vulcanizado permite una mayor adición de sílice (basado en la formulación). Esto significa que se podrían lograr mejores propiedades mecánicas mediante la adición de más sílice teóricamente a la misma dureza. Las propiedades mecánicas, tales como, por ejemplo, resistencia a la tracción y resistencia a la propagación de la rasgadura, de los Ejemplos 1b y 2b están a un nivel similarmente alto en comparación con los Ejemplos 2 y 3 Comparativos. Sin embargo, los resultados obtenidos para el Ejemplo 1a se han de destacar a este respecto. Aunque ésta es una sílice no molida, se puede lograr una resistencia a la tracción aceptable y una resistencia a la propagación de la rasgadura aceptable en comparación con una sílice molida (Ejemplo 2 Comparativo). Según la técnica anterior en la presente, no se puede lograr con sílices precipitadas no molidas convencionales. Sin embargo, se han de destacar en particular las siguientes ventajas de las sílices precipitadas según la invención:

Los Ejemplos 1a, 1b, 2a y 2b muestran una translucidez extremadamente alta de los vulcanizados como una medida de la transparencia y claridad de los sistemas de silicona reticulados. Esto permite el uso en nuevos productos de silicio los cuales requieren transparencias extremadamente altas. Todos los Ejemplos Comparativos (1, 2 y 3) muestran valores de translucidez sustancialmente menores, e, igualmente, el brillo de los vulcanizados se determinó con valores sustancialmente menores para los Ejemplos 1 y 2 Comparativos.

En el caso de vulcanizados altamente transparentes, usualmente se encuentra que un valor b incrementado también es una medida del componente amarillo y una decoloración amarilla incrementada. Sin embargo, a pesar de las propiedades altamente transparentes, todos los vulcanizados basados en las sílices precipitadas según la invención muestran valores b solamente moderados (Ejemplos 1a, 1b) o muy bajos (Ejemplos 2a, 2b) y una decoloración amarilla muy ligera (Ejemplos 2a y 2b).

A este respecto, los Ejemplos 2a y 2b no solamente tienen una mejora sustancial en comparación con las sílices precipitadas convencionales (Ejemplo 1 Comparativo) sino también se podrían mejorar sustancialmente en comparación directa con las sílices precipitadas ya establecidas en el mercado, las cuales se ofrecen para aplicaciones de caucho de silicona (Ejemplos 2 y 3 Comparativos).



Tabla 4

Características de comportamiento de diferentes sílices en caucho de silicona de HTV – composición por medio de molino de dos rodillos									
	Ejemplo 1a	Ejemplo 1b	Ejemplo 2a	Ejemplo 2b	Ejemplo 1 comparativo	Ejemplo 2 comparativo	Ejemplo 3 comparativo	Ejemplo 4 comparativo	
Propiedades del compuesto									
Tiempo de incorporación de la sílice (min)	20	22	25	25	28	25	20	25	25
Plasticidad de Williams	180	191	204	207	213	198	199	180	180
Translucidez del compuesto (%)	70,8	68,6	68,5	70,7	55,5	73,6	76,2	76,8	76,8
Brillo del compuesto, valor I (%)	77,4	76,4	76,9	76,7	75,5	77,2	78,0	78	78
Valor a del compuesto	1,4	1,0	1,8	1,7	0,1	1,6	1,4	7,3	7,3
Valor b del compuesto	6,6	6,3	4,7	4,7	2,2	7,0	7,5	7,0	7,0
Elastómero de caucho de silicona de HTV curado y postvulcanizado									
Dureza (Shore A)	51	51	53	54	52	60	53	49	49
Resistencia a la tracción (N/mm <sup>2</sup> )	5,3	5,7	5,8	7,0	5,1	7,4	7,3	5,8	5,8
Alargamiento en la rotura (%)	288	303	300	340	256	304	349	356	356
Resistencia a la propagación de la rasgadura (N/mm)	14,9	14,3	15,1	14,8	14,8	15,7	14,6	15,7	15,7
Translucidez	85,5	85,6	80,9	83,8	75,3	84,1	87,3	86,5	86,5
Brillo (valor I)	78,9	78,3	77,1	78,1	69,6	76,9	78,9	83,0	83,0
Valor a	0,4	0,5	0,1	0,2	2,0	0,2	-0,2	-0,4	-0,4
Valor b	21,8	23,2	19,3	19,6	23,5	27,3	23,9	17,7	17,7
Decoloración amarilla	43,4	46,5	30,6	31,0	43,5	44,3	37,6	25,4	25,4

Interpretación de los resultados de ensayo de la Tabla 4

5 Las sílices precipitadas según la invención (Ejemplos 1a, 1b, 2a y 2b) tienen un tiempo de incorporación reducido en comparación con las sílices precipitadas preparadas convencionalmente (Ejemplo 1 Comparativo). Sin embargo, con el método de composición por medio del molino de dos rodillos el cual es, en cualquier caso, sustancialmente más rápido (en comparación con los experimentos con amasadora - Tabla 3), en algunos casos no es posible más tiempo la diferenciación sustancial de sílices precipitadas las cuales ya están disponibles en el mercado y se ofrecen especialmente para aplicaciones de caucho de silicona (Ejemplos 2 a 4 Comparativos). Sin embargo, también en comparación con las sílices precipitadas las cuales ya están disponibles en el mercado y se ofrecen especialmente para aplicaciones de caucho de silicona, de los Ejemplos 2 y 4 Comparativos, los Ejemplos 1a, 1b según la invención muestran tiempos de incorporación hasta 20% más rápidos.

10 La plasticidad de Williams, una medida del espesamiento y de las propiedades reológicas de los compuestos, es comparable para todos los ejemplos mostrados en la Tabla 4. Una ventaja adicional de las sílices precipitadas según la invención se encuentra en consideración de la translucidez del compuesto.

15 A este respecto, la comparación de los Ejemplos 1a, 1b, 2a y 2b con una sílice precipitada convencional (Ejemplo 1 Comparativo) muestra que la translucidez del compuesto como una medida de la transparencia del compuesto está en un nivel alto. Sin embargo, se han de destacar en particular los valores b muy bajos, determinados para todas las sílices precipitadas según la invención. Un valor b bajo es equivalente a una decoloración amarilla muy pequeña del compuesto. Si los valores b de los Ejemplos 1a, 1b, 2a y 2b se comparan ahora con los Ejemplos 2 a 4 Comparativos, está claro que los compuestos basados en las sílices precipitadas según la invención tienen decoloración amarilla sustancialmente menor. Desafortunadamente, la diferencia relativamente menor entre los valores b no hace esto tan claro como la simple evaluación visual de los compuestos (aún por medio de fotografías, esta diferencia fácilmente visible a la vista a la luz del día desafortunadamente no se puede mostrar de una manera reproducible).

20 La menor dureza Shore A de las sílices precipitadas según la invención (Ejemplos 1a, 1b, 2a y 2b) en comparación directa con el Ejemplo 2 Comparativo es igualmente ventajosa puesto que una menor dureza del vulcanizado permite una mayor adición de sílice (en base a la formulación).

25 Las propiedades mecánicas, tales como, por ejemplo, resistencia a la tracción y resistencia a la propagación de la rasgadura, del Ejemplo 2b están a un nivel similarmente alto en comparación con los Ejemplos 2 y 3 Comparativos. A este respecto, sin embargo, se han de destacar en particular los resultados obtenidos para los Ejemplos 1a y 2a. Aunque son sílices no molidas, se pueden lograr resistencias a la propagación de la rasgadura las cuales son apenas tan altas, en comparación con las sílices precipitadas molidas (Ejemplos 2 y 3 Comparativos).

Si embargo, se han de destacar en particular las siguientes ventajas de las sílices precipitadas según la invención:

35 Los Ejemplos 1a, 1b, 2a y 2b muestran una translucidez extremadamente alta de los vulcanizados como una medida de la transparencia y claridad de los sistemas de silicona reticulados en comparación con una sílice precipitada convencional (Ejemplo 1 Comparativo). Esto permite el uso en nuevos productos de silicona altamente transparente. En el caso de vulcanizados altamente transparentes, también se encuentra usualmente un valor b incrementado como una medida del componente amarillo y una decoloración amarilla incrementada. Sin embargo, a pesar de las propiedades altamente transparentes, todos los vulcanizados basados en las sílices precipitadas según la invención muestran valores b solamente moderados (Ejemplos 40 1a, 1b) o muy bajos (Ejemplos 2a, 2b) y muy poca decoloración amarilla (Ejemplos 2a y 2b).

A este respecto, los Ejemplos 2a y 2b no solo tienen una mejora sustancial en comparación con las sílices precipitadas convencionales (Ejemplo 1 Comparativo) sino también se podrían mejorar sustancialmente en comparación directa con las sílices precipitadas ya establecidas en el mercado, las cuales se ofrecen para aplicaciones de caucho de silicona (Ejemplos 2 y 3 Comparativos).

45

**REIVINDICACIONES**

1. Sílice precipitada, caracterizada por que tiene
 

una superficie específica de BET de	185 a 260 m <sup>2</sup> /g
una superficie específica de CTAB de	100 a 160 m <sup>2</sup> /g
una relación BET/CTAB de	1,2 a 2,6
una conductividad de	< 250 (μS)/cm
un tamaño mediano de partículas d <sub>50</sub> de	5 a 25 μm y
una densidad apisonada de	50 a 150 g/l.
2. Sílice precipitada según la reivindicación 1, caracterizada por que el tamaño mediano de partículas d<sub>50</sub> de 8 a 25 μm y/o el valor d<sub>5</sub> es 4 a 10 μm.
- 5 3. Sílice precipitada según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que la conductividad es 1 a 200 (μS)/cm.
4. Sílice precipitada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que la absorción de DBP es 250 a 300 g/100 g.
- 10 5. Sílice precipitada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el contenido de humedad es menor que 7% en peso, preferiblemente 5 a 7% en peso, particularmente de forma preferible 5,5 a 7% en peso.
6. Sílice precipitada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el pH es 5 a 8, preferiblemente 6 a 7.
7. Procedimiento para la preparación de sílices precipitadas según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
  - 15 a) preparación de una mezcla inicialmente introducida que tiene un valor Y de 10 a 30,
  - b) dosificación simultánea de silicato de metal alcalino y/o silicato de metal alcalino-térreo y agente acidificante en esta mezcla inicialmente introducida, con agitación a 80 a 95°C durante 60 a 90 min.,
  - c) reacidificación de la suspensión de precipitación,
  - d) envejecimiento de la suspensión durante 5 a 50 min.,
  - 20 e) filtración, lavado y secado,

y el cual se caracteriza por que el silicato de metal alcalino y/o silicato de metal alcalino-térreo usado en las etapas a) y/o b) tiene un contenido de óxido de metal alcalino u óxido de metal alcalino-térreo en el intervalo de 4 a 7% en peso y un contenido de dióxido de silicio en el intervalo de 12 a 28% en peso, por que el agente acidificante usado en la etapa b) y/o c) es un agente acidificante seleccionado del grupo que consiste en ácidos minerales concentrados y ácido carbónico (o gas CO<sub>2</sub>) e hidrogenosulfito de sodio (o gas SO<sub>2</sub>) en las concentraciones correspondientemente posibles, y por que el valor Y de la suspensión de precipitación, queriendo decir "manteniendo constante" que el valor Y varía en no más de 3% alrededor del valor Y de partida, es decir, el valor directamente antes del comienzo de la adición simultánea de agente acidificante y silicato de metal alcalino o silicato de metal alcalino-térreo, en el transcurso de la adición simultánea de agente acidificante y silicato de metal alcalino o silicato de metal alcalino-térreo.
- 25 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que se usa agua desmineralizada, preferiblemente agua purificada por destilación u osmosis inversa, en al menos una etapa del procedimiento según la invención, preferiblemente al menos durante el procedimiento de lavado.
- 35 9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracterizado por que actúan fuerzas de cizallamiento elevadas en las partículas de sílice precipitada en una de las etapas del procedimiento según la invención.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por que el secado se efectúa por medio de secado por pulverización, particularmente de forma preferible por que se seca por pulverización una alimentación que tiene un contenido de sólidos de 15 a 20% en peso y un pH de 4 a 7.
- 40 11. Uso de una sílice precipitada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, como una carga para formulaciones de caucho de silicona, preferiblemente formulaciones de caucho de silicona de RTV-1, RTV-2, HTV y LSR.

12. Formulación de caucho de silicona, preferiblemente formulación de caucho de silicona de RTV-1, RTV-2, HTV y LSR, que contiene al menos una sílice precipitada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.