

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 711**

51 Int. Cl.:

C01B 33/187 (2006.01)

C01B 33/193 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2007** **E 07107895 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017** **EP 1860066**

54 Título: **Ácido silícico hidrófilo para masas de sellado**

30 Prioridad:

26.05.2006 DE 102006024590

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

17.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PANZ, CHRISTIAN;
OBLADEN, HELGA;
ALLERDISSE, RENÉ;
MEIER, KARL;
RUF, MARKUS;
KEMPF, MICHAEL;
SCHOLZ, MARIO y
KUHN, DIETER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 624 711 T3

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

DESCRIPCIÓN

Ácido silícico hidrófilo para masas de sellado

5 La presente invención se refiere a ácidos silícicos precipitados hidrófilos, que son especialmente apropiados para el empleo en masas de sellado RTV-1K, a un procedimiento para su obtención, y a su empleo para el espesamiento de masas de sellado.

Se debe entender por masas de sellado sustancias elásticas, aplicadas en forma líquida a viscosa, para el sellado de edificios o instalaciones contra agua, influencias atmosféricas, o medios agresivos.

10 Los cauchos de silicona son masas transformables en estado elástico tipo goma, que contienen como polímeros básicos polidiorganosiloxanos, que presentan grupos accesibles a reacciones de reticulación. Como tales entran en consideración predominantemente átomos de H, grupos OH y grupos vinilo, que se encuentran en los extremos de cadenas, pero también pueden estar incorporados en la cadena. En este sistema se incorporan cargas como refuerzo, cuyo tipo y cantidad influyen claramente en el comportamiento mecánico y químico de los vulcanizados. Los cauchos de silicona se pueden teñir mediante pigmentos inorgánicos. Se diferencia entre cauchos de silicona que se vulcanizan en caliente y cauchos de silicona que se vulcanizan en frío (high/room temperature vulcanizing _
15 HTV/RTV).

20 En el caso de masas de caucho de silicona que endurecen en frío o RTV se pueden diferenciar sistemas de un componente y sistemas de dos componentes. El primer grupo (RTV-1K) polimeriza lentamente a temperatura ambiente bajo la influencia de la humedad del aire, efectuándose la reticulación mediante condensación de grupos SiOH bajo formación de enlaces Si, O. Los grupos SiOH se forman mediante hidrólisis de grupos SiX de una especie producida como intermedio a partir de un polímero con grupo OH terminal y un denominado reticulante R-SiX₃ (por ejemplo X = -O-CO-CH₃, -NHR). En el caso de cauchos de dos componentes (RTV-2K) se emplean como reticulantes, por ejemplo, mezclas de silicatos (por ejemplo silicato de etilo) y compuestos orgánicos de estaño, efectuándose como reacción de reticulación la formación de un puente Si-O-Si a partir de =Si-OR y =Si-OH (- = grupo metilo; R = resto orgánico) mediante eliminación de alcohol.

25 Para el espesamiento de caucho de silicona RTV-1K se emplean, entre otros, ácidos silícicos. Éstos deben introducir la menor cantidad posible de humedad en el sistema debido a la sensibilidad a la hidrólisis de las masas de sellado de silicona. Por lo tanto, hasta la fecha se emplearon casi exclusivamente ácidos silícicos pirógenos para esta aplicación. Hasta el momento no se pudieron emplear ácidos silícicos precipitados hidrófilos debido a su elevados contenidos en humedad.

30 En la solicitud de patente US 5 395 605 se reivindican ácidos silícicos precipitados con una absorción de agua (23°C y 64 % de h. r.) de menos de un 4 %, cuyas densidades de masa apisonada se sitúan por encima de 100 g/l. No obstante, los ácidos silícicos del documento US 5395605 se pueden emplear solo en caucho de silicona HTV y en la extrusión de cables. Para el empleo en caucho de silicona RTV1 son inapropiados, ya que la densidad de masa apisonada es demasiado elevada, y con ello el espesamiento (punto de fluidez) descendería demasiado. El
35 procedimiento del documento US 5,395,605 presenta el inconveniente de que se debe efectuar un tratamiento térmico de ácidos silícicos muy prolongado, a temperatura muy elevada. Por este motivo, el proceso se vuelve poco interesante desde el punto de vista económico. Además, el tratamiento térmico según el documento US 5 395 605 conduce a un endurecimiento y a la aglomeración de ácidos silícicos, de modo que es necesaria forzosamente una molturación tras el tratamiento térmico.

40 El documento WO 2005061384 muestra la obtención y el empleo, entre otros, en cauchos de silicona, de ácidos silícicos que deben presentar, según reivindicación, una absorción de agua de < 6 % y un DOP > 300 ml/100 g. No obstante, los ácidos silícicos dados a conocer en los ejemplos del documento WO 2005/061384 presentan en su totalidad una absorción de agua entre un 5,7 y un 5,9 %, y por consiguiente no son apropiados para el empleo en formulaciones RTV-1K. Lógicamente, en el documento WO 2005/061384 se describe solo la aplicación en
45 formulaciones de caucho de silicona para procedimientos de extrusión (HTV).

50 En el documento EP 1557466 se describen exclusivamente formulaciones de caucho de silicona HTV. Los ácidos silícicos empleados en el mismo presentan una pérdida por secado de < 4 %. En el documento EP 1557446 no se encuentran datos sobre la humedad de equilibrio de los ácidos silícicos empleados tras acción de humedad del aire elevada (ésta no se puede confundir con la pérdida por secado), ni referencias a que se puedan emplear los ácidos silícicos descritos en la misma en formulaciones de caucho de silicona RTV. Las formulaciones dadas a conocer en el documento EP 1557446 se emplean para la obtención de materiales aislantes, como por ejemplo revestimientos de cables.

ES 2 624 711 T3

Por el documento EP 1561727 son conocidos ácidos silícicos de precipitación con un valor de pH mayor que 8. En la obtención de ácidos silícicos, el ácido silícico desecado no se tempera, ni tampoco se alcaliniza.

Además, por el documento US 4681750 son conocidos ácidos silícicos para separadores de batería con resistencia eléctrica mejorada. El ácido silícico se tempera a 1000°-1200°.

5 Por consiguiente, en resumen se puede determinar que en el estado de la técnica no se dan a conocer ácidos silícicos precipitados hidrófilos, que cumplan los requisitos elevados para el empleo en caucho de silicona RTV-1K. Por lo tanto, existe una fuerte demanda de tales ácidos silícicos precipitados hidrófilos, apropiados para aplicaciones RTV-1K.

10 Partiendo del estado de la técnica descrito previamente, la tarea de la presente invención consistía en poner a disposición ácidos silícicos precipitados que fueran especialmente apropiados como espesantes y reforzadores en mezclas de elastómeros, especialmente en formulaciones de caucho de silicona RTV-1K. Además se debe poner a disposición un procedimiento para la obtención de los ácidos silícicos según la invención.

Otros datos no citados explícitamente resultan el contexto total de la descripción, ejemplos y reivindicaciones.

15 Sorprendentemente se descubrió que esta tarea se soluciona mediante los ácidos silícicos según la invención, descritos más detalladamente en la siguiente descripción, así como en las reivindicaciones y los ejemplos.

Son objeto de la presente invención ácidos silícicos precipitados hidrófilos, caracterizados por los siguientes parámetros físico-químicos:

Humedad de equilibrio

(En un 70 % de humedad relativa (h. r.)/20°C) 0,5 – 5,0 % en peso

Superficie BET	50 - 250 m ² /g
Superficie CTAB	50 - 250 m ² /g
DBP (anhidro)	200 - 350 g/100g
Valor de pH	4-8

20

También son objeto de la invención ácidos silícicos hidrófilos que, además de los citados parámetros, presentan, independientemente entre sí, uno o varios de los siguientes parámetros físico-químicos:

Densidad de masa apisonada	≤ 70 g/l
Pérdida por calcinación	0,1 - 3,0 % en peso
Pérdida por secado	0,1 - 3,0 % en peso
Valor de pH	4 - 8
Densidad de grupos silanol	0,5 - 3,5 SiOH/nm ²
Proporción de partículas < 1 µm en la distribución de partículas referida al volumen	

	5 a 100 %
Valor d_{90} de distribución de partículas referida al volumen	0,01 a 10 μm

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de los ácidos silícicos precipitados según la invención conforme a una de las reivindicaciones 9-13.

5 Otro objeto de la presente invención es el empleo de ácidos silícicos según la invención en masas de sellado, en especial en caucho de silicona, o bien masas de sellado de silicona, y de modo especialmente preferente en masas de sellado RTV-1K. La aplicación es posible en diversos sistemas de reticulación, por ejemplo acetoxi-reticulantes, alcoxi-reticulantes y oxima-reticulantes. Estos sistemas se aplican, por ejemplo, en la industria de la construcción como masas de sellado para juntas, en la industria del automóvil como pegamento y masa de sellado, y como masas de revestimiento, por ejemplo para tejidos textiles.

10 Otro objeto de la invención son masas de sellado a base de caucho de silicona, que contienen los ácidos silícicos según la invención, y su empleo.

15 Los ácidos silícicos precipitados según la invención tienen, entre otras, la ventaja de garantizar, debido a su absorción de agua muy reducida, una alta estabilidad al almacenaje del caucho de silicona a lo largo del tiempo (= humedad de equilibrio), y en parte también en base a su baja humedad inicial, expresada mediante la pérdida por secado, tras incorporación en masas de caucho de silicona, especialmente de tipo RTV-1K. El caucho de silicona RTV-1K polimeriza lentamente a temperatura ambiente bajo la influencia de la humedad del aire, efectuándose la reticulación mediante condensación de grupos SiOH bajo formación de enlaces Si-O. Las cargas empleadas para el refuerzo y la compactación, como por ejemplo ácidos silícicos, no deben introducir activamente humedad en el sistema (a través de la humedad inicial), ya que, en caso contrario, la polimerización del caucho de silicona comenzaría antes de la verdadera elaboración. Este efecto se puede acrecentar aún si los ácidos silícicos también introducen pasivamente la menor cantidad posible de humedad en el sistema (a través de la absorción de humedad). Con los ácidos silícicos según la invención ha conseguido por primera vez obtener ácidos silícicos hidrófilos precipitados con una absorción de agua suficientemente reducida a lo largo del tiempo (= humedad de equilibrio), e impedir suficientemente la introducción activa y pasiva de humedad en las masas de sellado de silicona a través del ácido silícico precipitado.

Las propiedades especiales de los ácidos silícicos precipitados según la invención conducen en suma, entre otras, a las siguientes ventajas:

- alta estabilidad al almacenaje de masas de caucho de silicona RTV-1K tras incorporación de los ácidos silícicos según la invención,
- 30 - buena y rápida dispersión, y con ella alta acción espesante de ácido silícico en masas de caucho de silicona RTV-1K.

Frente a los ácidos silícicos pirógenos empleados hasta la fecha en caucho de silicona RTV1, los ácidos silícicos precipitados según la invención ofrecen además una ventaja de costes esencial, ya que se pueden obtener más económicamente.

35 Los objetos de la invención se explican en detalle a continuación.

40 En la presente invención, los conceptos ácido silícico y ácido silícico precipitado se emplean como sinónimos. En este caso, se debe entender por ácidos silícicos precipitados hidrófilos aquellos cuya superficie presenta comportamiento hidrófilo en la introducción en agua, es decir, su superficie se humedece completamente por el agua y, por consiguiente, presenta un ángulo de contacto frente a agua que es menor de 90° . Los ácidos silícicos precipitados hidrófilos según la invención tienen preferentemente un contenido en carbono de $< 0,5 \%$ en peso.

La superficie BET específica describe la influencia de ácido silícico sobre el comportamiento de incorporación en el caucho de silicona, así como las propiedades de la mezcla cruda (véase S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938)). De este modo, los ácidos silícicos según la invención se distinguen por una superficie BET de 50 a 250 m^2/g , preferentemente de 100 a 230

m²/g, de modo especialmente preferente de 120 a 200 m²/g, y de modo muy especialmente preferente de 160 a 190 m²/g aus.

5 La superficie CTAB específica es de importancia decisiva predominantemente para la propiedad de refuerzo del ácido silícico (véase Janzen, Kraus, Rubber Chem. Technol. 44, 1287 (1971)). El potencial de refuerzo aumenta con superficie CTAB creciente. De este modo, los ácidos silícicos precipitados según la invención se distinguen por una superficie CTAB de 50 a 250 m²/g, preferentemente de 100 a 230 m²/g, de modo especialmente preferente de 120 a 200 m²/g, y de modo muy especialmente preferente 160 a 200 m²/g.

10 Además se ha demostrado que una alta absorción de DBP de los ácidos silícicos según la invención es útil para obtener buenas propiedades reológicas. Sin embargo, valores de DBP demasiado elevados pueden conducir a un excesivo aumento de viscosidad de los cauchos de silicona, y por lo tanto se deben evitar. Por consiguiente, los ácidos silícicos según la invención presentan una absorción de DBP de 200 a 350 g/(100 g). La absorción de DBP asciende preferente a 220 hasta 330 g/(100 g), de modo especialmente preferente 250 a 320 g/(100 g), y de modo muy especialmente preferente 270 a 320 g/(100 g).

15 Debido a la sensibilidad a la hidrólisis de las masas de caucho de silicona RTV-1K, la humedad de equilibrio (medida a 70 % de h. r./20°C) es un criterio esencial de los ácidos silícicos según la invención. Para que las masas de caucho de silicona en el cartucho/tubo presenten una alta estabilidad al almacenaje, es necesario que se arrastre la menor cantidad posible en el sistema, ya que, en caso contrario, se produciría un endurecimiento prematuro antes de la verdadera aplicación para el sellado. Los ácidos silícicos según la invención se distinguen por una humedad de equilibrio de un 0,5 a un 5,0 % en peso, preferentemente de un 0,8 a un 4,5 % en peso, de modo muy especialmente preferente de un 1,0 a un 4,0 % en peso, en especial preferentemente de un 1,0 a un 3,7 % en peso, y de modo especialmente preferente de un 2,0 a un 3,7 % en peso.

20 En una primera forma de realización preferente, los ácidos silícicos según la invención se distinguen además por una densidad de grupos silanol muy especial en comparación con ácidos silícicos precipitados del estado de la técnica. Para la determinación de la densidad de grupos silanol se determina, en primer lugar por medio de LiAlH₄, el número de grupos silanol en la superficie del ácido silícico. No obstante, esto no es concluyente en sí mismo, ya que los ácidos silícicos precipitados hidrófilos con superficie elevada presentan generalmente un número absoluto de grupos silanol más elevado que los ácidos silícicos de precipitación hidrófilos con una superficie reducida. Por lo tanto, el número de grupos silanol se debe referir a la superficie del ácido silícico. Como superficie apropiada se ofrece a tal efecto la superficie BET, ya que ésta describe la superficie que es accesible también a moléculas más reducidas, como por ejemplo agua. La densidad de grupos silanol de los ácidos silícicos según la invención se sitúa preferentemente en el intervalo de 0,5 a 3,5 SiOH/nm², preferentemente de 0,5 a 3,0 SiOH/nm², de modo especialmente preferente de 1,0 a 3,0 SiOH/nm², y de modo muy especialmente preferente de 1,5 a 2,8 SiOH/nm². Si el número de grupos silanol por nm² es demasiado reducido, esto puede conducir a un límite de fluidez demasiado reducido, y ejercer una influencia negativa sobre la resistencia de las masas de sellado de silicona. Además, una densidad de grupos silanol optimizada actúa positivamente sobre la estabilidad al almacenaje de las masas de sellado de silicona.

40 En una segunda forma de realización, igualmente preferente, los ácidos silícicos precipitados según la invención presentan una densidad de masa apisonada reducida modificada, y por consiguiente una tixotropía especialmente buena. En este caso se debe considerar que con la densidad de masa apisonada modificada se indica la densidad de masa apisonada medida en material no compactado. Para poder determinar esta magnitud también en materiales ya compactados previamente mediante envasado y almacenaje, se debe llevar a cabo una preparación de muestra como se describe en el párrafo "determinación de la densidad de masa apisonada modificada". Los ácidos silícicos según la invención presentan una densidad de masa apisonada modificada menor o igual a 70 g/l, preferentemente de 1 a 60 g/l, de modo especialmente preferente de 5 a 55 g/l, de modo muy especialmente preferente de 10 a 50 g/l, y en especial preferentemente 20 a 50 g/l. Mediante su densidad de masa apisonada reducida modificada se ocasiona un efecto ventajoso adicionalmente de los ácidos silícicos precipitados según la invención. La densidad de masa apilada reducida modificada se produce mediante una empaquetadura muy suelta de las partículas de ácido silícico. Es decir, por una parte las partículas de ácido silícico están en contacto entre sí y se adhieren ligeramente unas a otras, pero por otra parte están empaquetadas de manera tan suelta que se producen grandes cavidades. Esta empaquetadura suelta se produce también en el compuesto de silicona, y conduce entonces a una tixotropía elevada del compuesto de silicona.

55 En una forma de realización especialmente preferente, en la que los ácidos silícicos según la invención posibilitan tanto una resistencia especialmente buena, como también una estabilidad al almacenaje especialmente buena de masas de sellado de silicona no reticuladas, los ácidos silícicos según la invención presentan una porosidad suficiente, expresada mediante una absorción de DBP de 200 a 350 g/(100 g), preferentemente 220 a 330 g/(100 g), de modo muy especialmente preferente 220 a 300 g/(100 g), en especial preferentemente 250 a 320 g/(100 g), y de modo especialmente preferente 280 a 310 g/(100 g) en combinación con una densidad de masa apisonada reducida

modificada, de menos de 70 g/l, preferentemente 1 a 60 g/l, de modo especialmente preferente 5 a 55 g/l, de modo muy especialmente preferente 10 a 50 g/l, y en especial preferentemente 20 - 50 g/l, así como una densidad de grupos silanol reducida de 0,5 a 3,0 SiOH/nm², preferentemente 1,0 a 3,0 SiOH/nm², y de modo especialmente preferente de 1,5 a 2,8 SiOH/nm².

5 Los inventores han determinado además que para la resistencia de las masas de sellado de silicona puede ser especialmente ventajoso que los ácidos silícicos precipitados según la invención presenten una proporción suficiente de partículas finas, es decir, de partículas < 1 µm. Esto es cierto también para todas las formas de realización descritas. Por lo tanto, los ácidos silícicos según la invención en el intervalo de tamaños de partícula < 1 µm de la distribución de partículas referida al volumen, presentan preferentemente una fracción de partículas finas de un 5 a un 100 %, preferentemente un 10 a un 95 %, de modo especialmente preferente un 10 a un 70 %, de modo muy especialmente preferente un 15 a un 70 %.

15 También se determinó que una fracción de partículas groseras demasiado elevada puede influir negativamente en las propiedades técnicas de aplicación de los ácidos silícicos precipitados según la invención. Por lo tanto, los ácidos silícicos según la invención se distinguen preferentemente por que, respecto a la curva de distribución de partículas referida al volumen, el valor d₉₀ se sitúa entre 0,01 y 10 µm, preferentemente entre 1 y 10 µm, de modo especialmente preferente entre 2 y 8 µm, y en especial preferentemente entre 3 y 7 µm.

Las distribuciones de partículas pueden ser unimodales o bimodales, preferentemente bimodales.

20 También se determinó que para todas las formas de realización de los ácidos silícicos descritas anteriormente puede ser especialmente ventajoso que el ácido silícico introduzca concomitantemente de antemano la menor humedad posible en la masa de sellado de silicona. Por lo tanto, los ácidos silícicos según la invención pueden presentar una humedad inicial, expresada mediante la pérdida de peso, de un 0,1 a un 3,0 % en peso, preferentemente un 0,2 a un 2,5 % en peso, de modo especialmente preferente un 0,3 a un 2,0 % en peso, y en especial preferentemente un 0,4 a un 1,8 % en peso, y/o una pérdida por calcinación de un 0,1 a un 3,0 % en peso, preferentemente de un 0,2 a un 3,0 % en peso, de modo especialmente preferente de un 0,3 a un 2,0 % en peso, y en especial preferentemente de un 0,4 a un 1,8 % en peso.

30 Finalmente se determinó que, para todas las formas de realización de ácidos silícicos según la invención descritas anteriormente, es especialmente ventajoso que el ácido silícico hidrófilo presente un valor de pH en el intervalo de 4 a 8, preferentemente 4,5 a 7,5. Si el valor de pH es demasiado elevado, se puede producir que el compuesto de silicona ya no reticule adecuadamente y siga siendo pegajoso tras un almacenaje más largo (por ejemplo después de varios días).

Los citados intervalos preferentes se pueden ajustar independientemente entre sí.

Los ácidos silícicos según la invención se pueden obtener según un procedimiento que comprende los pasos descritos a continuación:

1. Reacción de al menos un silicato con al menos un agente de acidificación.
- 35 2. Filtración y lavado del ácido silícico obtenido.
3. Secado del ácido silícico obtenido, o bien de la torta de filtración.
4. Temperado del ácido silícico desecado con un reactor de lecho turbulento y los siguientes pasos parciales
 - 4a. Carga del ácido silícico hidrófilo en el reactor de lecho turbulento,
 - 40 4b. Calentamiento previo del reactor a 300 hasta 800°C, atravesándose el reactor simultáneamente por un gas inerte y/o una mezcla de nitrógeno-aire, de modo que se ajusta una velocidad de fluidización de 0,02 a 0,06 m/s,
 - 45 4c. Alimentación de una mezcla gaseosa I constituida por vapor de agua y un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, o de una mezcla gaseosa II constituida por vapor de agua, un gas inerte y aire, a 300 hasta 800°C durante un tiempo de 0,25 a 6 h, atravesando la mezcla gaseosa el reactor con una velocidad de fluidización de 0,02 a 0,06 m/s, y presentando las mezclas gaseosas I y II una concentración de vapor de agua de un 10 a un 95 % en volumen, y en el caso de la mezcla gaseosa II un contenido en oxígeno de un 0,01 a un 21 % en volumen,

- 5 4d. Interrupción de la adición de vapor y expulsión del vapor a través de un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, y/o una mezcla de gas inerte-aire a 300 hasta 800°C, atravesando el gas, o bien la mezcla gaseosa el reactor con una velocidad de fluidización de 0,02 a 0,06 m/s, y presentando la mezcla de gas inerte-aire, en el caso de empleo de la misma, un contenido en oxígeno de un 0,01 a un 21 % en volumen,
- 4e. Enfriamiento del ácido silícico hidrófilo temperado a temperatura ambiente en una atmósfera de proceso anhidra, presentando la mezcla de gas inerte-aire, en el caso de empleo de la misma, un contenido en oxígeno de un 0,01 a un 21 % en volumen.

En este caso, el paso 1 comprende preferentemente los pasos parciales

- 10 1a. Obtención de un depósito de agua, o bien agua, y al menos un silicato y/o una disolución de silicato, situándose el valor de pH del depósito obtenido de este modo preferentemente entre pH 5 y pH 10, y la temperatura del depósito preferentemente entre 80 y 100°C,
- 15 1b. Dosificación de al menos un silicato y/o una disolución de silicato y al menos un agente de acidificación bajo agitación a 80 hasta 100°C en el depósito del paso parcial 1a), hasta que se ha alcanzado el punto de aumento de viscosidad. En este caso, la adición de silicato y/o disolución de silicato y agente de acidificación se efectúa simultáneamente de modo especialmente preferente, y/o de modo que el valor de pH se mantenga constante en un valor entre pH 7 y pH 10 durante la duración del paso parcial 1b),
- 1c. Detención de la adición de silicato y/o disolución de silicato y agente de acidificación, y agitación de la suspensión de precipitación a una temperatura de 80 a 100°C durante el tiempo de 15 a 120 min,
- 20 1d. Adición de silicato y/o disolución de silicato, de modo que el valor de pH de la suspensión de precipitación se aumenta a pH 8 hasta pH 11, y una vez alcanzado el valor de pH elevado de la suspensión de precipitación durante el tiempo de 15 a 90 minutos a este valor de pH y a una temperatura de 80 a 100°C,
- 1e. Adición de agente de acidificación, de modo que el valor de pH de la suspensión de precipitación se reduce a pH 7 hasta pH 10, preferentemente a temperatura constante como en el paso parcial 1d),
- 25 1f. Continuación de la precipitación según el paso parcial 1b), añadiéndose silicato y/o disolución de silicato y agente de acidificación simultáneamente a una temperatura de 80 a 100°C hasta que se ha alcanzado un contenido en producto sólido de la suspensión de precipitación, que conduce al contenido en producto sólido deseado tras puesta en práctica del paso parcial 1g),
- 30 1g. Adición de un agente de acidificación a una temperatura de la suspensión de precipitación de 80 a 100°C, de modo que el valor de pH de la suspensión de precipitación se reduce a 2 hasta 6, y el contenido en producto sólido de la suspensión de precipitación se sitúa entre 30 y 70 g/l al final de este paso parcial.

35 Los ácidos silícicos según la invención se molturan preferentemente. De modo especialmente preferente, esto se efectúa molturándose los ácidos silícicos según la invención en un paso 3a, es decir, entre los pasos 3 y 4, o en un paso 5, es decir, tras el paso 4, o tanto en el paso 3a, es decir, entre paso 3 y 4, como también en el paso 5, es decir, tras el paso 4.

40 Todas las formas de silicato conocidas entran en consideración para los silicatos, o bien las disoluciones de silicato, que se emplean en el paso 1) del procedimiento según la invención. En el caso de los silicatos empleados según la invención se trata preferentemente de silicatos alcalinos, por ejemplo silicatos sódicos o potásicos. De modo especialmente preferente, en el caso del paso 1 se trata de silicato sódico (vidrio soluble). Su proporción ponderal de SiO₂ respecto a Na₂O se sitúa entre 2 y 4, preferentemente entre 3 y 3,6, y de modo especialmente preferente entre 3,3 y 3,5. El contenido en SiO₂ se sitúa entre un 20 y un 40 % en peso, preferentemente entre un 25 y un 30 % en peso.

45 Se entienden por agentes de acidificación compuestos ácidos de naturaleza orgánica o inorgánica, con cuya ayuda se puede reducir el valor de pH de la suspensión de precipitación. Preferentemente se pueden emplear ácidos inorgánicos, como ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico o ácido nítrico, o ácidos orgánicos, como ácido acético, ácido fórmico o ácido carbónico, o bien dióxido de carbono. Se pueden emplear ácidos tanto diluidos, como también concentrados. En el procedimiento según la invención se emplea de modo especialmente preferente ácido sulfúrico.

En la mayor parte de los casos, el silicato empleado y/o la disolución de silicato, así como los agentes de acidificación, son idénticos en los pasos parciales 1a) a 1g).

5 El valor de pH del depósito en el paso parcial 1a) se sitúa preferentemente entre pH 7 y pH 10, de modo especialmente preferente entre pH 8 y pH 9. La temperatura del depósito se ajusta a 80 hasta 100°C, preferentemente a 85 hasta 95°C.

10 En el paso parcial 1b) y 1f) se añaden con dosificación silicato y agente de acidificación, preferentemente de manera simultánea. La adición de ambos componentes se efectúa preferentemente de manera continua durante la duración total del paso parcial 1b) y 1f). La temperatura permanece en 80 a 100°C, preferentemente en 85 a 95°C, durante el mismo. La duración de la adición en el paso 1f) se efectúa hasta que al final del paso 1g) se ha alcanzado el contenido en producto sólido objetivo. La precipitación se interrumpe en el punto de aumento de viscosidad. Este punto de aumento de viscosidad corresponde en este caso al momento en el que se puede observar un fuerte aumento de la viscosidad de la disolución de precipitación en el desarrollo de la precipitación, véase a tal efecto el documento EP 0643015. Durante el paso parcial 1b), en el que comienza la precipitación de ácido silícico, y el paso 15 parcial 1f), el valor de pH se mantiene lo más constante posible en un valor de pH entre pH 7 y pH 10, preferentemente constante a un valor de pH entre pH 7,5 y 9,5, y de modo muy especialmente preferente a un valor de pH entre pH 8 y 9. Por regla general, las correcciones de un valor de pH divergente se efectúan generalmente a través de un aumento o una reducción de la adición de agente de acidificación, de modo que el valor de pH ajustado oscile preferentemente solo en $\pm 0,2$ unidades de pH, de modo especialmente preferente solo en $\pm 0,1$ unidades de pH.

20 La precipitación se interrumpe al alcanzar el punto de aumento de viscosidad. En el paso parcial 1c) se detiene la adición de silicato y/o disolución de silicato y agente de acidificación. La interrupción se efectúa durante un tiempo de 15 a 120 min, preferentemente de 40 a 100 min, y de modo especialmente preferente de 75 a 100 min, y de modo muy especialmente preferente de 85 a 95 min.

25 En el paso parcial d) de la forma de realización especial, mediante adición de silicato se aumenta el valor de pH de la suspensión de precipitación a pH 8 hasta pH 11, preferentemente a pH 9 hasta pH 11, de modo especialmente preferente a pH 9,5 hasta pH 10,5, y una vez alcanzado el valor de pH elevado se agita la suspensión de precipitación mejor durante un tiempo de 15 a 90 min, preferentemente durante un tiempo de 45 a 75 min a este valor de pH, y a una temperatura de 80 a 100°C.

30 A continuación, en el paso parcial 1e) se reduce el valor de pH de la suspensión de precipitación a pH 7 hasta pH 10, preferentemente a pH 7,5 hasta pH 9, a temperatura constante, mediante adición de agente de acidificación.

A continuación, en el paso parcial 1f) se incorpora de nuevo la adición con dosificación simultánea de silicato y/o disolución de silicato y agente de acidificación, es decir, se concluye hasta la consecución del contenido en producto sólido pretendido. Esto se efectúa preferentemente al mismo valor de pH, a la misma temperatura y a las mismas velocidades de dosificación que en el paso parcial 1b) antes de la consecución del punto de aumento de viscosidad.

35 Mediante adición de un agente de acidificación a una temperatura de la suspensión de precipitación de 80 a 100°C, el paso parcial 1g) se reduce su valor de pH a 2 hasta 6, preferentemente a pH 3 hasta 6, de modo especialmente preferente a pH 3 hasta pH 4. El contenido en sustancia sólida de la suspensión de precipitación al final de este paso parcial se sitúa entre 30 y 70 g/l, preferentemente entre 45 y 60 g/l, y de modo muy especialmente preferente entre 45 y 55 g/l.

40 Sin estar vinculado de ningún modo a una teoría especial, en la forma especial de realización del procedimiento según la invención, mediante los pasos parciales adicionales 1c) a 1e), la estructura de agregados en forma de cadenas generada en el paso parcial 1b) hasta el punto de aumento de viscosidad, se debe reforzar aún en su cohesión, y con ello en su estabilidad mecánica.

45 La filtración, licuefacción (por ejemplo según el documento DE 2447613) y el secado de larga o corta duración de los ácidos silícicos según la invención son comunes para el especialista, y se pueden leer, por ejemplo, en los documentos citados en la descripción. La filtración y el lavado de ácido silícico se efectúa preferentemente de modo que la conductividad del producto final ascienda a $< 1000 \mu\text{S/cm}$, preferentemente $< 500 \mu\text{S/cm}$, y de modo especialmente preferente $< 200 \mu\text{S/cm}$.

50 El ácido silícico según la invención se seca preferentemente en un secador de corriente, secador por pulverización, secador por etapas, secador de banda, secador de tubo giratorio, secador flash, secador flash rotativo, o secador de torre de toberas. Estas variantes de secado incluyen el funcionamiento con un atomizador, una tobera monaria o

binaria, o un lecho fluidizado integrado. El secado por pulverización se puede llevar a cabo, por ejemplo, según el documento US 4094771.

5 Si se selecciona como tipo de secado el secado por pulverización, la torta de filtración se debe redispersar previamente. La redispersión se efectúa preferentemente en agua, o bien ácido acuoso, de modo que la dispersión presenta un valor de pH de 4-7. En este caso se debe asegurar que la dispersión de ácido silícico, una vez concluida la redispersión, presenta un contenido en producto sólido de un 5 a un 18, preferentemente un 8 a un 13 % en peso, de modo especialmente preferente un 9 a un 11 %, y que en la redispersión no actúen fuerzas de cizallamiento demasiado fuertes sobre el ácido silícico. Esto se puede conseguir, por ejemplo, mediante nueva agitación con un índice de revoluciones de < 1000 rpm, debiéndose agitar en todo el espacio y no puntualmente. Preferentemente, la dispersión de ácido silícico redispersada se dosifica en el secador por pulverización de modo que en la salida del secador se ajuste una temperatura de 100 a 170°C, preferentemente de 130 a 160°C.

15 Para asegurar la absorción de humedad reducida, además de la precipitación, según las prescripciones del paso 1b) y 1f), y la variación de valor de pH en los pasos 1c) a 1e), también es necesaria una temperatura. Mediante la combinación de estas medidas, la estructura y la superficie de los ácidos silícicos según la invención se optimiza de tal manera que se obtengan las propiedades deseadas. El temperado en el paso 4 se puede llevar a cabo discontinua o continuamente. En este caso se debe procurar que durante el temperado se asegure una distribución de temperaturas homogénea y una atmósfera de gas de proceso homogénea, de modo que todas las partículas de ácido silícico se expongan a las mismas condiciones. El gas de proceso debe presentar una concentración de vapor de agua suficiente. La concentración de vapor de agua asciende preferentemente a un 10 hasta un 95 % en volumen, de modo especialmente preferente un 40 a un 90 % en peso, de modo muy especialmente preferente un 50 a un 90 % en peso.

20 En especial en el caso de empleo de un reactor de tubo giratorio se debe procurar que dominen las mismas temperaturas en todas partes, es decir, que no existan "zonas frías" en las que el vapor de agua se podría condensar. Mediante el vapor de agua condensado se puede llegar a una aglomeración de ácidos silícicos. Por lo tanto, las condiciones especiales en el temperado según la invención aseguran que un ácido silícico, ya molturado antes del temperado, no se deba molturar de nuevo tras el temperado, es decir, que no se formen aglomeraciones o aglutinaciones, que se deberían eliminar de nuevo mediante una molturación tras el temperado.

Por un lecho fluidizado se debe entender lo siguiente:

30 Si un material de carga finamente granulado, alojado en platos horizontales, perforados, es inundado por gases desde abajo, bajo determinadas condiciones de circulación se ajusta un estado que se asemeja a un líquido en ebullición; la capa desprende burbujas; las partículas de material de carga se encuentran dentro de la capa en un movimiento ascendente y descendente continuo, fluidizante, y en cierta manera permanecen en suspensión. Por lo tanto, se habla también de lecho flotante, lecho turbulento, lecho fluidizado, así como de fluidización. La gran superficie del material turbulento vinculada al mismo facilita también el secado y el temperado de cuerpos sólidos.

35 Es importante que, durante el temperado, todas las partículas de ácido silícico estén expuestas aproximadamente a la misma, o preferentemente a la misma temperatura y al mismo gas de proceso. Las diferencias de temperatura entre los puntos más calientes y más fríos debían ser lo menores posible. Por lo tanto, tampoco la temperatura de los cartuchos filtrantes se debía situar por debajo de la temperatura de producto.

40 En este caso, tras la carga del ácido silícico hidrófilo en el reactor de lecho fluidizado (paso parcial 4a)), el reactor en el paso parcial 4b) se debe calentar a una temperatura de operación de 300 a 800°C, preferentemente de 350 a 700°C, y de modo especialmente preferente de 400 a 650°C. Durante el proceso de calefacción, el reactor es inundado por un gas inerte, preferentemente nitrógeno y/o una mezcla de un gas inerte y aire seco, de modo que se ajusta una velocidad de fluidización de 0,02 a 0,06 m/s.

45 Una vez alcanzada la temperatura de funcionamiento, en el paso parcial 4c) se conduce una mezcla gaseosa I constituida por vapor de agua y un gas inerte, preferentemente nitrógeno, o una mezcla gaseosa II constituida por vapor de agua, un gas inerte y aire, durante un tiempo de 0,25 a 6 h, preferentemente 0,5 a 5 h, de modo especialmente preferente 1 a 4 h, de modo muy especialmente preferente 2 a 4 h, a través del reactor. La velocidad de fluidización de la mezcla gaseosa asciende a 0,02 hasta 0,06 m/s. Las mezclas gaseosas I y II presentan una concentración de vapor de agua de un 10 a un 95 % en volumen, preferentemente un 40 a un 90 % en peso, de modo muy especialmente preferente un 50 a un 90 % en peso, y en el caso de la mezcla gaseosa II un contenido en oxígeno de un 0,01 a un 21 % en volumen.

Las técnicas para una molturación opcional de los ácidos silícicos según la invención son conocidas por el especialista, y se pueden leer, por ejemplo, en *Ullmann, 5. Auflage, B2, 5-20*. Para la molturación de los ácidos

5 silícicos según la invención, en el paso 3a) y/o en el paso 5) se emplean molinos de impacto o molinos de corriente inversa. Los parámetros de molienda se seleccionan preferentemente de modo que el producto molido, en el intervalo menor que 1 µm de la distribución de partículas referida al volumen, presente una fracción de partículas finas de un 5 a un 100 %, preferentemente un 10 a un 95 %, de modo especialmente preferente un 15 a un 95 %, de modo muy especialmente preferente un 20 a un 90 %, y en especial preferentemente de un 40 a un 80 %, y/o un valor d_{90} de la curva de distribución de partículas referida al volumen entre 0,01 y 10 µm.

10 Los ácidos silícicos según la invención se pueden emplear en masas de sellado, en especial en caucho de silicona, o bien masas de sellado de silicona, y de modo especialmente preferente en masas de sellado RTV-1K. La aplicación es posible en diversos sistemas de reticulación por ejemplo acetoxi-reticulantes, alcoxi-reticulantes y oxima-reticulantes. Estos sistemas se aplican, por ejemplo, en la industria de la construcción como masas de sellado para juntas, en la industria del automóvil como pegamento y masa de sellado, y como masas de revestimiento, por ejemplo para tejidos textiles.

Las condiciones de reacción y los datos físico/químicos de los ácidos silícicos precipitados según la invención se determinan con los siguientes métodos.

15 Determinación del contenido en producto sólido de tortas de filtración

Según este método se determina el contenido en producto sólido de tortas de filtración mediante eliminación de las fracciones volátiles a 105°C.

20 A tal efecto, en una cápsula de porcelana seca, tarada (diámetro 20 cm), se pesan 100,00 g de la torta de filtración (pesada E). En caso dado, la torta de filtración se desmenuza con una espátula para obtener grumos sueltos de un máximo de 1 cm³. La muestra se seca a 105 ± 2 °C en un armario de secado hasta constancia de peso. A continuación, la muestra se enfría a temperatura ambiente en un armario desecador con gel de sílice como agente de secado. La pesada A se determina mediante gravimetría.

El contenido en producto sólido (FG) se determina en % según

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

25 con A = pesada en g y E = pesada en g.

Determinación del contenido en producto sólido de suspensiones de precipitación

El contenido en producto sólido de la suspensión de precipitación se determina mediante gravimetría tras filtración de la muestra.

30 Se miden 100,0 ml de suspensión de precipitación homogeneizada ($V_{\text{suspensión}}$) a temperatura ambiente con ayuda de una probeta. La muestra se filtra por succión a través de un filtro redondo (tipo 572, firma Schleicher & Schuell) en un embudo de porcelana, pero no se succiona a sequedad, para impedir la formación de grietas de la torta de filtración. A continuación, la torta de filtración se lava con 100,00 ml de agua destilada. La torta de filtración eliminada por lavado se traslada a una cubeta de porcelana tarada y se seca a 105 ± 2 °C en un armario de secado hasta constancia de peso. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se determina el peso del ácido silícico desecado (35 m_{muestra}).

El contenido en producto sólido se determina según:

$$\text{Contenido en producto sólido en g/l} = (m_{\text{muestra}} \text{ en g}) / (V_{\text{suspensión}} \text{ en l}).$$

Determinación del contenido en producto sólido de la alimentación de ácido silícico

40 La alimentación de ácido silícico se seca en el secador IR hasta constancia de peso. La pérdida por secado está constituida predominantemente por humedad del agua.

En una cápsula de aluminio tarada se cargan 2,0 g de alimentación de ácido silícico, y se cierra la tapa de la unidad de secado IR (firma Mettler, tipo LP 16). Tras pulsado de la tecla de inicio comienza el secado de la suspensión a 105°C, que se concluye automáticamente cuando el descenso de peso por unidad de tiempo no alcanza el valor de 2 mg/(120 s).

El descenso de peso en % se indica directamente por el aparato en el caso de selección de módulo 0-100 %. El contenido en producto sólido resulta según

Contenido en producto sólido en % = 100 % - descenso de peso en %.

Determinación del valor de pH

- 5 La determinación del valor de pH del ácido silícico se efectúa como suspensión acuosa al 5 % a temperatura ambiente en ajuste a DIN EN ISO 787-9. Frente a las prescripciones de esta norma se modificaron las pesadas (5,00 g de ácido silícico por 100 ml de agua desionizada).

Determinación de la conductividad eléctrica

- 10 La determinación de la conductividad eléctrica de ácido silícico se lleva a cabo como suspensión acuosa al 4 % a temperatura ambiente en ajuste a la norma DIN EN ISO 787-14. Frente a las prescripciones de esta norma se modificaron las pesadas (4,00 g de ácido silícico por 100 ml de agua desionizada).

Determinación de la humedad o de la pérdida por secado

La humedad de ácido silícico se determina según la norma ISO 787-2 tras secado de 2 horas en un armario secador de aire circulante a 105°C. Esta pérdida por secado está constituida predominantemente por humedad del agua.

- 15 Determinación de la pérdida por calcinación

Según este método se determina la pérdida de peso de ácido silícico en ajuste a la norma DIN EN ISO 3262-1 a 1000°C. A esta temperatura se evapora agua enlazada física y químicamente, así como otros componentes volátiles. La humedad (TV) de la muestra analizada se determina según el método descrito anteriormente "determinación de la humedad, o bien de la pérdida por secado" en ajuste a la norma DIN EN ISO 787-2.

- 20 Se pesan 0,5 g de ácido silícico pulverulento, esférico o granulado, exáctamente a 0,1 mg en un crisol de porcelana calcinado previamente, tarado (pesada E). La muestra se calienta 2 h a 1000 ± 50 °C en una mufla. A continuación, el crisol de porcelana se enfría a temperatura ambiente en un armario desecador con gel de sílice como agente desecante. La pesada A se determina mediante gravimetría.

Se obtiene la pérdida por calcinación (DIN) GV en % según

$$25 \quad GV = (1 - A / F) * 100.$$

F significa la pesada corregida, referida a la substancia desecada en g, y se calcula según

$$F = E * (1 - TV / 100).$$

En los cálculos significan A = pesada en g, E = pesada en g, y TV = pérdida por secado en %.

Determinación de la superficie BET

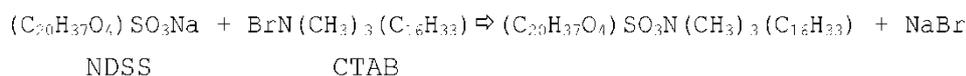
- 30 La superficie de nitrógeno específica (a continuación llamada superficie BET) del ácido silícico pulverulento, esférico o granulado, se determina en ajuste a ISO 5794-1/Annex D con el aparato TRISTAR 3000 (firma Micromeritics) según la determinación de puntos múltiples según la norma DIN ISO 9277.

Determinación de la superficie CTAB

- 35 El método se basa en la adsorción de CTAB (bromuro N-hexadecil-N,N,N-trimetilamónico) en la superficie "externa" de ácido silícico en ajuste a ASTM 3765, o bien NFT 45-007 (capítulo 5.12.1.3).

La adsorción de CTAB se efectúa en disolución acuosa bajo agitación y tratamiento ultrasónico. El CTAB excedente, no adsorbido, se determina mediante retrotitración con NDSS (disolución de sulfosuccinato dioctilsódico, disolución de "Aerosol TG") con un titroprocesador, siendo dado el punto final por el máximo de turbidez de la disolución, y determinándose el mismo con un fototrodo. La temperatura durante todas las operaciones llevadas a cabo asciende

a 23-25°C para impedir la cristalización de CTAB. La retrotitración toma como base la siguiente ecuación de reacción:



Aparatos

- 5 Titroprocesador METTLER Toledo tipo DL 55 y titroprocesador METTLER Toledo tipo DL 70, equipado respectivamente con: electrodo de pH, fabricante Mettler, tipo DG 111 y fototrodo, fabricante Mettler, tipo DP 550

Vaso de titración 100 ml de polipropileno

Recipiente de vidrio de titración, 150 ml con tapa

Aparato de filtración a presión, 100 ml de contenido

- 10 Filtro de membrana de nitrato de celulosa, tamaño de poro 0,1 µm, 47 mm Ø, por ejemplo Whatman (Nº de pedido 7181-004)

Reactivos

- 15 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 adquieren listas para empleo (firma Bernd Kraft GmbH, 47167 Duisburg: Nº de pedido 6056.4700

Disolución de CTAB de concentración 0,015 mol/l;

Nº de pedido 6057. Disolución 4700 NDSS 0,00423 mol/l), a 25°C, almacenada y consumida en el intervalo de un mes.

Puesta en práctica

- 20 1. Titración de ensayo en blanco

El consumo de disolución de NDSS para la titración de 5 ml de disolución de CTAB se debe verificar 1 vez diariamente antes de cada serie de medidas. A tal efecto, el fototrodo se ajusta a 1000 ± 20 mV antes del comienzo de la titración (correspondientemente a una transparencia de un 100 %).

- 25 Se pipetea exactamente 5,00 ml de disolución de CTAB en un vaso de titración, y se añaden 50,0 ml de agua desionizada. Bajo agitación se efectúa la titración con disolución de NDSS según el método de medida común para el especialista con el titroprocesador DL 55 hasta turbidez de disolución máxima. Se determina el consumo V_A en disolución de NDSS en ml. Cada titración se debe realizar como determinación triple.

2. Adsorción

- 30 Se desmenuzan 10,0 g de ácido silícico pulverulento, esférico o granulado, con un contenido en humedad de 5 ± 2 % (en caso dado, el contenido en humedad se ajusta mediante secado a 105°C o humectación uniforme) con un molino (firma Krups, modelo KM 75, artículo Nº 2030-70) durante 30 segundos. Se trasladan exactamente 500,0 mg de muestra desmenuzada (pesada E) en un recipiente de titración de 150 ml con varilla agitadora magnética, y se añaden con dosificación exactamente 100,0 ml de disolución de CTAB (T_1). El recipiente de titración se cierra con una tapa y se agita hasta humectación completa con un agitador Ultra Turrax T 25 (eje de agitador KV-18G, 18 mm de diámetro) a 18 000 rpm durante 1 minuto como máximo. El recipiente de titración se atornilla al titroprocesador DL 70 y el valor de pH de la suspensión se ajusta con KOH (0,1 mol/l) a un valor de $9 \pm 0,05$.

- 40 Se efectúa una sonorización de 4 min de la suspensión en el aparato de titración en un baño ultrasónico (firma Bandelin, Sonorex RK 106 S, 35 kHz, 100 W Effektiv, o bien 200 W de potencia máxima) a 25 °C. A continuación se efectúa una filtración a presión minuciosa a través de un filtro de membrana a una presión de nitrógeno de 1,2 bar. La primera fracción de 5 ml se desecha.

3. Titración

Se pipetea 5,00 ml del filtrado restante en un vaso de titración de 100 ml y se enrasa con agua desionizada a 50,00 ml. El vaso de titración se atornilla al titroprocesador DL 55 y, bajo agitación, se efectúa la titración con disolución de NDSS hasta turbidez máxima. Se determina el consumo V_B en disolución de NDSS en ml. Cada titración se debe realizar como determinación triple.

Cálculo

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

V_A = consumo de disolución de NDSS en ml en la titración del ensayo en blanco

V_B = consumo de disolución de NDSS en ml en el caso de empleo del filtrado

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

10 M_{CTAB} = peso molecular de CTAB = 364,46 g/mol

T_1 = cantidad añadida en disolución CTAB en l

P = demanda de espacio de CTAB = 578,435 m²/g

E = pesada de ácido silícico

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

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

15

La humedad de ácido silícico se determina según el método "determinación de la humedad" descrito.

Determinación de la absorción de DBP

La absorción de DBP (índice DBP), que es una medida de la absorbencia del ácido silícico precipitado, se determina en ajuste a la norma DIN 53601 como sigue:

20 Se introducen 12,50 g de ácido silícico pulverulento o esférico con un 0-10 % de contenido en humedad (en caso dado, el contenido en humedad se ajusta mediante secado a 105°C en el armario secador) en la cámara de amasado (número de artículo 279061) del absorbómetro Brabender "E" (sin atenuación del filtro de partida del sensor de momento de giro). En el caso de granulados se emplea la fracción de tamizado de 1 a 3,15 mm (tamiz de acero refinado de la firma Retsch) (mediante presión suave de los granulados con una espátula de plástico a través del

25 tamiz con 3,15 mm de anchura de poro). Bajo mezclado constante (velocidad de circulación de las palas de la amasadora 125 rpm), mediante el "Dosimat Brabender T 90/50" se gotea a temperatura ambiente fluido de dibutilo con una velocidad de 4 ml/min en la mezcla. El mezclado se efectúa con un consumo de energía apenas reducido y se sigue por medio de un indicador digital. Hacia el final de la determinación la mezcla se vuelve pastosa, lo que se indica por medio de un aumento abrupto del consumo de energía. En el caso de un indicador de 600 dígitos

30 (momento de giro de 0,6 Nm), mediante un contacto eléctrico se desconecta tanto el amasador, como también la dosificación de DBP. El motor sincrónico para la alimentación de DBP está acoplado a un mecanismo contador digital, de modo que se puede leer el consumo de DBP en ml.

La absorción de DBP se indica en g/(100 g) y se calcula por medio de la siguiente fórmula:

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

35

con

DBP = absorción de DBP en g/(100 g)

ES 2 624 711 T3

V = consumo de DBP en ml

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

E = pesada de ácido silícico en g

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

- 5 La absorción de DBP se define para el ácido silícico anhidro, desecado. En el caso de empleo de ácidos silícicos precipitados húmedos, se debe considerar el valor corregido K para el cálculo de la absorción de DBP. Este valor se puede determinar por medio de la siguiente tabla de corrección, por ejemplo, un contenido en agua de ácido silícico de un 5,8 % significaría una adición de 33 g/(100 g) para la absorción de DBP. La humedad de ácido silícico se calcula según el método "determinación de la humedad, o bien de la pérdida por secado".

- 10 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 densidad de grupos silanol

- 15 En primer lugar se determina la humedad de la muestra de ácido silícico según la "determinación de la humedad o de la pérdida por secado". Después se trasladan 2-4 g de muestra (a determinar exactamente sobre 1 mg) en una instalación de vidrio a prueba de escape bajo presión (matraz de vidrio con embudo de goteo) con medida de presión conectada. En ésta se seca 1 h a 120° en vacío (< 1 hPa). A continuación se añaden gota a gota a temperatura ambiente aproximadamente 40 ml de una disolución desgasificada al 2 % de LiAlH_4 en diglime desde un embudo de goteo. Eventualmente se añade gota a gota disolución adicional, hasta que no se puede observar un

5 aumento de presión ulterior. El aumento de presión a través del hidrógeno producido en la reacción de LiAlH_4 con los grupos silanos del ácido silícico se determina exáctamente en ≤ 1 hPa a través de la medida de presión (en el volumen conocido mediante calibrado de la instalación, efectuado antes de la medida). Del aumento de presión se puede recalcular la concentración de grupos silanol del ácido silícico a través de la ecuación de gases general, debiéndose considerar la humedad de ácido silícico. En este caso, la influencia de la presión de vapor del disolvente se debe corregir correspondientemente en este caso. A partir de la concentración de grupos silanol se calcula como sigue la:

Concentración de grupos silanol

10 Densidad de grupos silanol = $\frac{\text{Concentración de grupos silanol}}{\text{Superficie BET}}$

Determinación de la distribución de tamaños de partícula por medio de difracción de láser

La determinación de la distribución de partículas se efectúa según el principio de difracción de láser en un difractor láser (firma Horiba, LA-920).

15 En primer lugar, la muestra de ácido silícico se dispersa en 100 ml de agua, sin adición de aditivos dispersantes, en un vaso de precipitados de 150 ml (diámetro: 6 cm), de modo que se produce una dispersión con una fracción ponderal de un 1 % en peso de SiO_2 . Esta dispersión se dispersa intensivamente a continuación con un dedo ultrasónico (Dr. Hielscher UP400s, Sonotrode H7) durante un intervalo de tiempo de 5 min (300 W, de manera no pulsada). A tal efecto, el dedo ultrasónico se debe aplicar de modo que su extremo inferior se sumerja hasta aproximadamente 1 cm por encima del fondo del vaso de precipitados. Inmediatamente a continuación de la dispersión se determina la distribución de tamaños de partícula de una muestra parcial de la dispersión, sometida a esfuerzo con ultrasonido, con el difractor láser (Horiba LA-920). Para la valoración con el software estándar suministrado de Horiba LA-920 se debe seleccionar un índice de refracción de 1,09.

20

25 Todas las medidas se efectúan a temperatura ambiente. La distribución de tamaños de partícula, así como las magnitudes relevantes, como por ejemplo el tamaño de partícula d_{90} se calculan automáticamente y se representan de manera gráfica por el aparato. Se deben considerar las instrucciones en el manual del usuario.

Determinación del ángulo de contacto

El ángulo de contacto se determina como se describe en W.T. Yen, R.S. Chahal, T. Salman, Can. Met. Quart., Vol. 12, Nr. 3, 1973.

Determinación de la densidad de masa apisonada modificada

30 En el caso de determinación de la densidad de masa apisonada "convencional" según la norma DIN EN ISO 787-11, el resultado de medida se puede falsear debido a que el ácido silícico ha experimentado ya una compactación previa en la empaquetadura. Para excluir esto se determina una "densidad de masa apisonada modificada" para los ácidos silícicos según la invención.

35 Se carga sueltamente con ácido silícico un embudo de porcelana provisto de un filtro redondo (por ejemplo tipo 598, firma Schleicher + Schüll) (tamaño nominal 110, diámetro = 12 cm, altura = 5,5 cm), hasta aproximadamente 1 cm bajo el borde superior, y se cubre el mismo con lámina elástica (Parafilm®). La forma y dimensiones de la lámina elástica se deben seleccionar de modo que ésta cierre completamente con el borde del embudo de porcelana. El embudo se pone sobre una botella de succión y a continuación se aplica un vacío de -0,7 bar durante un tiempo de 5 min. En este caso, el ácido silícico se compacta uniformemente a través de la lámina sometida a vacío. Después se ventila cuidadosamente, y se retira del embudo la placa de ácido silícico producida mediante volcado en una cápsula de porcelana.

40

45 El material ligeramente desmenuzado de manera previa se redispersa uniformemente a través de un molino centrífugo (ZM 1, firma Retsch, tamiz de 0,5 mm, grado de velocidad 1, sin ciclón, sin embudo de goteo interno) con una cápsula colectora (el ácido silícico (educto) se añade lentamente – espátula a espátula – en la alimentación del molino, la cápsula colectora de producto interna no debe estar llena nunca) (en el sentido de un aerosol de ácido silícico/aire). En este caso, la entrada de corriente del molino no debía sobrepasar el valor de 3 amperios. En el caso de este proceso se trata menos de una molturación clásica que de un esponjamiento definido de la estructura de

ES 2 624 711 T3

ácido silícico (de ácidos silícicos, por ejemplo, molturados en chorro de aire), ya que la alimentación de energía en este caso es sensiblemente más débil que en una molturación de chorro.

5 Se pesan 5 g del material obtenido de este modo en la probeta de 250 ml del volúmetro de masa apisonada (tipo STAV 2003, firma Engelsmann) exactamente a 0,1 g. En ajuste a la norma DIN ISO 787-11, tras apisonado de 1250 veces se lee el volumen de ácido silícico resultante en ml en la escala.

$$\text{Densidad de masa apisonada modificada [g/l]} = \frac{5 \text{ g}}{\text{Volumen de masa apisonada en [ml]}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}}$$

Determinación de la humedad de equilibrio en un 70 % de h. r. y a 20°C

10 La determinación de la humedad de equilibrio de un ácido silícico se efectúa según el principio de sorción de vapor de agua dinámica. En este caso se determina el aumento de peso en la adsorción de agua en la superficie de ácido silícico, o bien el descenso de peso en la desorción (aparato: DVS 1000, firma SMS). Se describen detalles para la puesta en práctica en las instrucciones de uso. Bajo ciertas circunstancias se observa una histéresis entre la curva de adsorción y la curva de desorción.

15 La medida se efectúa a 20°C. Al comienzo se conduce una corriente de aire seca (0 % de h. r.) a través de una muestra de 10 – 50 mg de una muestra de ácido silícico hasta constancia de peso de la muestra. Después se aumenta la humedad de la corriente de aire en pasos de aproximadamente un 10 % hasta una humedad del aire máxima de un 97 – 100 %. Tras cada aumento de la humedad del aire se espera hasta que se ha ajustado la constancia de peso de la muestra (criterio: $dm/dt < 0,0005 \text{ \%}/\text{min}$). Como humedad de equilibrio (20 °C / 70 %) se indica el aumento de peso porcentual (referido a la muestra seca con un 0 % de h. r.), que se ajusta en un 70 % de h. r. de la corriente de aire durante la fase de adsorción.

Los siguientes ejemplos deben explicar la invención más detalladamente, sin limitar su alcance.

El vidrio soluble y el ácido sulfúrico empleados en diversos puntos en la siguiente prescripción del ejemplo 1 se caracterizan como sigue:

Vidrio soluble:	Densidad 1,348 kg/l, 27,0 % en peso de SiO ₂ , 8,05 % en peso de Na ₂ O
Ácido sulfúrico:	Densidad 1,83 kg/l, 94 % en peso

25

Ejemplo 1

En un depósito de precipitación de 2 m³ (diámetro 160 cm) con fondo oblicuo, sistema agitador de palas oblicuas MIG y turbina de cizallamiento de fluido Ekato, se disponen 1500 l de agua desionizada y se calienta a 90°C. Una vez alcanzada la temperatura se añaden con dosificación durante el tiempo de 52 min vidrio soluble con una tasa de dosificación de 3,52 kg/min y ácido sulfúrico con una tasa de dosificación de 0,47 kg/min bajo agitación, hasta que se ha alcanzado el punto de aumento de viscosidad. La tasa de dosificación de ácido sulfúrico se debe corregir eventualmente de modo que se mantenga un valor de pH de 8,5 durante este intervalo de tiempo. A continuación se interrumpe la dosificación de vidrio soluble y ácido sulfúrico durante un tiempo de 90 min. La suspensión de precipitación se agita a 90°C en este tiempo. Tras la interrupción se aumenta el valor de pH a 10 en el intervalo de 20 min por medio de adición de vidrio soluble, y se mantiene a este nivel durante un tiempo de 60 min. Entretanto, la suspensión de precipitación se agita ulteriormente a 90°C. A continuación, mediante adición de ácido sulfúrico se reduce el valor de pH de nuevo a 8,5 en el intervalo de 5 min. Ahora se añaden bajo agitación a 90°C simultáneamente vidrio soluble con una tasa de dosificación de 3,52 kg/h y ácido sulfúrico con una tasa de dosificación de 0,47 kg/h, hasta que en la suspensión de precipitación se ha ajustado un contenido en producto sólido de aproximadamente 50 g/l.

40

Después se detiene la dosificación de vidrio soluble bajo mantenimiento de la temperatura, y con la misma tasa de dosificación de ácido sulfúrico se acidifica la suspensión de precipitación a pH 3.

La suspensión de precipitación presenta un contenido en producto sólido de aproximadamente 50 g/l.

ES 2 624 711 T3

La suspensión obtenida se filtra con una prensa de filtro de membrana, y la torta de filtración se lava con agua desionizada hasta que en el agua de lavado se puede determinar una conductividad de < 1 mS/cm. La torta de filtración se presenta entonces con un contenido en producto sólido de < 20 %.

5 Antes del secado por medio del secador por pulverizado, la torta de filtración se redispersa con agua desionizada a un contenido de un 8 – 10 %, debiéndose procurar que en este caso no se exponga la misma a fuerzas de cizallamiento intensas.

La introducción con dosificación de la torta de filtración licuada en el secador por pulverización se efectúa de modo que la temperatura medida en la salida del secador asciende aproximadamente a 150°C.

10 A continuación se trata el material en un reactor de lecho fluidizado (altura de lecho fluidizado del lecho fluidizado expandido aproximadamente 1,5 m, diámetro de lecho fluidizado aproximadamente 0,5 m). A tal efecto se deben cumplir las siguientes condiciones:

15 En primer lugar se cargan 30 kg de polvo desecado por pulverización en el reactor de lecho turbulento con plato de fluidización. El plato de fluidización se atraviesa por una mezcla gaseosa de nitrógeno seco y aire seco. Ambos gases se dosifican en la entrada del reactor, de modo que no se sobrepase un contenido en oxígeno resultante de un 6 % en volumen y resulte una velocidad de fluidización en el reactor de 0,05 m/s. El reactor se calienta ahora de temperatura ambiente a 450°C. Los flujos gaseosos del gas de fluidización se deben regular en la fase de calentamiento de modo que la velocidad de fluidización en el reactor de 0,05 m/s permanezca constante.

20 Una vez alcanzados 450°C se alimenta al reactor una mezcla gaseosa precalentada de vapor de agua, nitrógeno y aire durante el tiempo de 3 h. El mezclado de los tres componentes se efectúa de modo que se ajuste una concentración de vapor de agua de un 50 % y un contenido en oxígeno de un 3 %. Las cantidades de nitrógeno y aire se ajustan de modo que se produzca de nuevo una velocidad de gas fluidizado de 0,05 m/s.

Después se interrumpe la adición de vapor. Las cantidades de nitrógeno y aire se adaptan de modo que resulte de nuevo una velocidad de fluidización de 0,05 m/s y un contenido en oxígeno de aproximadamente un 6 %.

25 Después de conducir al menos el volumen quintuplo de gas de proceso a través del reactor de lecho turbulento, tras interrupción de la alimentación de vapor, el producto se enfría a temperatura ambiente en una atmósfera de gas de proceso seca. El enfriamiento tiene lugar bajo fluidización en una mezcla de nitrógeno-aire, en la que el contenido en oxígeno asciende aproximadamente a un 6 %. En la fase de enfriamiento se debe asegurar especialmente que ahora no esté presente más vapor de agua.

30 Tras el tratamiento del lecho turbulento, el material se moltura lo más finamente posible en un molino de chorro inverso de lecho fluidizado AFG 50, de la firma Alpine. Los datos químico-físicos del ejemplo 1 se alistan en la tabla 1.

Ejemplos comparativos 1 – 2

Se investigaron por vía analítica los siguientes ácidos silícicos hidrófilos disponibles comercialmente (véase tabla 1) y se incorporaron los mismos en masas de sellado en el ejemplo 4:

35 Ejemplo comparativo 1: Siloa™ 72 X (firma Rhodia AG)

Ejemplo comparativo 2: Ultrasil® VN 3 (Degussa AG)

Tabla 1

		Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
BET	m ² /g	176	167	170
CTAB	m ² /g	187	156	153

		Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
DBP	g/100g	296	261	222
Valor de pH	-	7,0	5,8	6,4
Pérdida por secado	%	1,6	2,4	5,5
Pérdida por calcinación	%	1,3	2,5	4,2
Densidad de grupos silanol	SiOH/nm ²	2,729	3,823	3, 822
Densidad de masa apisonada modificada	g/l	47	72	97
Fracción de partículas finas < 1 µm ¹⁾	%	15,5	0,0	0,0
Tipo de distribución de partículas		Bimodal	Monomodal	Monomodal
Humedad de equilibrio ²⁾	%	3,5	5,2	8,7
Valor d ₉₀ de la distribución de partículas referida al volumen	µm	5,76	14,0	24, 17
Comportamiento de ácido silícico frente a agua		Hidrófilo	Hidrófilo	Hidrófilo
¹⁾ en el caso de 5 min de ultrasonido con 300 vatios ²⁾ a 20 °C y un 70 % de h. r.				

Ejemplo 2: controles técnicos de aplicación

2.1 Obtención de masas de sellado de silicona RTV-1K que reticulan con acetato con ácidos silícicos precipitados

5 Las cantidades requeridas para la obtención de la siguiente formulación se indican en la tabla 2. Durante la obtención se debe enfriar por medio de agua corriente, de modo que la formulación no se caliente sensiblemente por encima de temperatura ambiente. La obtención se efectúa a temperatura ambiente y en una humedad relativa del aire de un 40 a un 60 %.

10 En un disolvedor planetario (firma H. Linden, tipo LPMD 2SP), equipado con un recipiente de agitación de 2 l con camisa doble, toma de agua de refrigeración y mecanismo planetario y disolvedor controlable independientemente, se pesan polímero de silicona, plastificante (aceite de silicona) y reticulante, y se homogeneizan 1 min a una
 15 velocidad de 50 min⁻¹ (mecanismo planetario) y 500 min⁻¹ (mecanismo disolvedor). A continuación se añade el catalizador y se homogeneiza 15 min bajo atmósfera de N₂ con velocidades constantes de mecanismo planetario y disolvedor. Después se incorporan el estabilizador y el ácido silícico con velocidades asimismo constantes. Tan pronto el ácido silícico se ha humedecido completamente se aplica un vacío de aproximadamente 200 mbar, y se dispersa 10 min a 100 min⁻¹ de mecanismo agitador planetario y 2000 min⁻¹ de disolvedor.

Inmediatamente después de finalizar la dispersión se ventila en recipiente agitador con nitrógeno. Con una prensa para bidones se envasa la masa de sellado en tubos de aluminio (cartuchos) lo más rápidamente posible.

2.2 Obtención de vulcanizados de RTV-1K

- 5 Para analizar las propiedades técnicas de aplicación de masas de sellado de silicona RTV-1K ,en las que se emplean los ácidos silícicos según la invención, se deben generar vulcanizados a partir de las masas de sellado obtenidas previamente. Estos vulcanizados se elaboran para dar cuerpos de ensayo. A tal efecto, la masa de sellado de silicona se aplica en primer lugar sobre una placa soporte lisa en cantidad suficiente, y se alisa con una rasqueta (altura de ranura: 2 mm) para dar una tira de 2 mm de altura, aproximadamente 80 mm de anchura y una longitud de aproximadamente 300 mm. En este caso se debe asegurar que no se formen burbujas de aire. A partir de estas tiras de silicona se troquelan entonces cuerpos moldeados necesarios para el ensayo respectivo. La placa soporte debía estar constituida por polipropileno, polietileno, teflón, u otro material sintético del que se pueda desprender fácilmente la masa de sellado vulcanizada.
- 10 Las tiras de silicona se almacenan 7 días para el endurecimiento completo y a continuación en clima normalizado (23 °C, 50 % de humedad rel.) durante al menos 2 días.

Tabla 2: formulación para la obtención de una masa de sellado de silicona de un componente que reticula a temperatura ambiente (RTV-1K) (sistema acetoxi)

Componente de formulación [nombre general]	Denominación química	Nombre de producto y fabricante	Reticulante 42 g		Reticulante 30 g	
			Grado de carga		Grado de carga	
			12 % de SiO ₂		12 % de SiO ₂	
			Pesada [g]	Fracción [%]	Pesada	Fracción
Polímero de silicona Polímero de silicona terminado en OH (viscosidad = 50.000 mPa*s)	α,ω-hidroxidimetilsiloxi-polidimetilsiloxano	Silopren® E 50 GE Bayer Silicones GmbH & Co. KG	468,00	58,6	468,00	59,5
Plastificante Polidimetilsiloxano no funcional (aceite de silicona, viscosidad = 1.000 Pa*s)	α,ω-trimetilsiloxi-polidimetilsiloxano	Oil M 1000 GE Bayer Silicones GmbH & Co. KG	184,50	23,1	184,50	23,5
Carga activa Ácido silícico	Ácido silícico precipitado	Ejemplo 1 y ejemplo comparativo 1-2	95,79	11,999	95,79	12,2
Reticulante	Etiltriacetoxisilano	Etiltriacetoxisilano ABCR GmbH & Co. KG	42,00	5,3	30,00	3,8
Estabilizador		TP 3556 GE Bayer Silicones GmbH & Co. KG	8,00	1,0	8,00	1,0
Catalizador	Diacetato de dibutilestaño	TEGOKAT® 233 Goldschmidt TIB GmbH	7 Tr. 0,01 g	0,001	7 Tr. 0,01 g	0,001
Cantidades totales			798,3	100	786,3	100

Tr. = gotas

2.3 Determinación de las propiedades reológicas y de la estabilidad al almacenaje de masas de sellado RTV-1K

Las masas de sellado obtenidas según el ejemplo 2, punto 1, "Obtención de masas de sellado de silicona RTV-1K que reticulan con acetato con ácidos silícicos precipitados" se almacenan al menos 24 h en cámara de climatización a 23°C/50 % de humedad rel.

5 Para el control de la estabilidad al almacenaje de masas de sellado se almacenan dos tubos durante 35 días en cámara de climatización a 23°C/50 % de humedad rel., y se analizan los mismos respectivamente después de 1, 7, 14, 21, 28 y 35 días de tiempo de almacenaje. Además se almacenan dos tubos más en un horno de aire circulante a 50°C durante 35 días, y se analizan igualmente después de 1, 7, 14, 21, 28 y 35 días.

10 La determinación de las propiedades reológicas se efectúa por medio de un reómetro RheoStress 1 de la firma Haake (control a través de PC mediante el programa RheoWin Pro). El mando del aparato y el software se describen minuciosamente en el manual del usuario de la firma Haake. Para la medida se debe emplear un émbolo con un diámetro de 35 mm y la placa de medida superpuesta MPC 35. La medida se lleva a cabo bajo las siguientes condiciones:

Distancia de ranura entre émbolo y placa de medida superpuesta:	0,5 mm
Temperatura de medida:	23 °C
Intervalo de medida (tasa de cizallamiento):	0 - 10 1/s
Número de puntos de medida:	400

15 Los puntos de medida se representan en un diagrama, que muestra la tasa de cizallamiento $\dot{\gamma}$ en el eje x y la tensión de corte τ en el eje y. En el caso de tasa de cizallamiento = 10 1/s se lee la tensión de corte, y a partir de ésta se calcula la viscosidad η en 10 l/s según $\eta = \tau / \dot{\gamma}$. Se miden dos tubos, por cada tubo se llevan a cabo al menos tres medidas. De los seis resultados aislados se eliminan el valor máximo y el valor mínimo. A partir de los cuatro resultados remanentes se calcula el valor medio.

20 Para la determinación del límite de fluidez se emplea el modelo según Casson. Como base de datos para el cálculo de la curva de fluidez según Casson sirve como base el intervalo 0,2 a 2 l/s del diagrama de tasa de cizallamiento-tensión de corte. Se define la siguiente dependencia:

$$\tau = f(\dot{\gamma})$$

25 El valor sobre el eje y, en el que éste corta la curva de fluidez calculada según Casson, se indica como límite de fluidez según Casson.

La determinación tanto de la viscosidad en 10 l/s, como también del límite de fluidez según Casson, se efectúa automáticamente bajo las condiciones citadas anteriormente por medio del software RheoWin Pro.

2.4 Determinación de la resistencia a la tracción y del alargamiento de rotura de caucho de silicona vulcanizado

30 Esta determinación se efectúa en ajuste a la norma DIN 53504 y sirve para la determinación de la resistencia a la tracción y del alargamiento de rotura de cuerpos de ensayo de determinada forma, constituidos por elastómeros, en el caso de alargamiento de cuerpos de ensayo con velocidad constante hasta la rotura. En este caso, la resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura se definen como sigue:

ES 2 624 711 T3

- La resistencia a la tracción δ_{max} es el cociente de la fuerza máxima medida F_{max} y la sección transversal inicial A_0 del cuerpo de ensayo.
 - El alargamiento de rotura ϵ_R es el cociente de la modificación L_{Δ} , medida en el momento de la rotura, de la longitud de medida y de la longitud de medida original L_0 del cuerpo de ensayo.
- 5 La medida se lleva a cabo en una máquina de ensayo de tracción (firma Zwick/Roell, tipo Z010), debiéndose asegurar que la fuerza máxima seleccionada previamente sea variable, que el dispositivo de sujeción sostenga el cuerpo de ensayo también en el caso de estiramiento elevado sin deterioro mecánico, y sujete el alma del cuerpo de ensayo también en el caso de estiramiento elevado sin deterioro mecánico a la longitud de medida ajustada L_0 , y que la presión de resorte en las abrazaderas del extensímetro fino sea ajustable.
- 10 Se deben emplear las varas normalizadas S 1 descritas en la figura 1.

A partir de las tiras vulcanizadas de 2 mm de grosor se troquelan los correspondientes cuerpos de ensayo con un troquel para varas normalizadas S 1, y se almacenan al menos 24 h bajo clima normalizado (23°C, 50 % de humedad rel.) hasta el control.

- 15 Se deben examinar 4-6 cuerpos de ensayo a una temperatura de (23 ± 2) °C. Antes del ensayo de tracción se debe medir el espesor d y la anchura b de los cuerpos de ensayo. En la sujeción, las varas normalizadas se deben sostener centradas entre ambas abrazaderas. La distancia entre las abrazaderas asciende a $L = 50$ mm. El extensímetro fino se debe ajustar a la longitud de medida $L_0 = 25$ mm y fijar centrado entre las abrazaderas. Los indicadores se deben ajustar a cero. La velocidad de alimentación de la pinza tensora asciende a $v = 500$ mm/min. Se determina la fuerza F_{max} y la modificación de longitud L_{Δ} en la rotura. A partir de éstas se calculan resistencia a la tracción y alargamiento de rotura como sigue, y se indican las mismas como valor medio de las medidas aisladas:
- 20

$$\text{Resistencia a la tracción} \quad \delta_{max} = \frac{F_{max}}{A_0}$$

con

δ_{max} = resistencia a la tracción en [MPa] o en [N/mm²]

F_{max} = fuerza máxima en [N]

- 25 A_0 = sección transversal inicial ($a * b$) en [mm²]

$$\text{Alargamiento de rotura} \quad \epsilon_R = \frac{L_{\Delta}}{L_0} * 100$$

con

ϵ_R = alargamiento de rotura en [%]

L_{Δ} = modificación de longitud en [mm]

L_0 = longitud inicial en [mm]

- 30 2.5 Determinación de la resistencia al desgarro progresivo de caucho de silicona vulcanizado

Esta determinación se efectúa en ajuste a ASTM D 624 B. El ensayo de desgarro progresivo en elastómeros sirve para la determinación de la resistencia que opone una muestra cortada al desgarro progresivo.

La resistencia al desgarro progresivo de un elastómero es dependiente de sus componentes de formulación y su elaboración, la vulcanización y la velocidad de ensayo. Se examina la influencia del material de carga de refuerzo

sobre la resistencia al desgarro progresivo de los vulcanizados. La medida se lleva a cabo en una máquina de ensayo de tracción (firma Zwick/Roell, tipo Z010), debiéndose asegurar que la fuerza máxima seleccionada previamente sea variable, y que el dispositivo de sujeción sostenga los cuerpos de ensayo también en el caso de alargamiento elevado sin deterioro mecánico.

- 5 A partir de las tiras de silicona vulcanizadas de 2 mm de grosor se cortan cuerpos de ensayo (figura 2) con un troquel correspondiente a ASTM D 624 B, y se almacenan al menos 24 h bajo clima normalizado (23°C, 50 % de humedad rel.) hasta el control.

En el vértice del radio interno, el troquel dispone de una cuchilla, con la que se corta una ranura de 0,5 mm ± 0,05 mm de profundidad en el caso de troquelado en este punto.

- 10 Se deben examinar 4-6 cuerpos de ensayo a una temperatura de (23 ± 2)°C. Los cuerpos de ensayo se deben almacenar 3 horas a temperatura ambiente antes del ensayo. El grosor a de los cuerpos de ensayo se debe determinar con un aparato de medida de grosor a + 0,01 mm antes del examen. La muestra se tensa en las pinzas de sujeción de la máquina de ensayo de tracción, y se rompe con una velocidad de alimentación de $v = 500$ mm/min: en este caso se debe asegurar que la ranura desde el dispositivo de ensayo se sitúe en el lado izquierdo.

- 15 En la valoración no se consideran ambos cuerpos de ensayo con el valor máximo y el valor mínimo. La resistencia al desgarro progresivo δ_{w1} en [N/mm] se calcula a partir de las variables F_{max1} (fuerza máxima en [N]), así como a_1 (espesor en [mm]), y se indica como valor medio de las medidas aisladas remanentes:

$$\text{Resistencia al desgarro progresivo } \delta_{w1} = \frac{F_{max1}}{a_1}$$

- 20 Para la valoración de la estabilidad de formulaciones de caucho de silicona, en las que se incorporaron los ácidos silícicos según la invención, sirven los resultados de medida para el límite de fluidez según Casson y la viscosidad en una tasa de cizallamiento de 1/10 (tabla 3).

- Se debe entender por estabilidad el comportamiento reológico de una masa de sellado de silicona RTV-1K. Se define buena estabilidad si el caucho de silicona, aplicado sobre un área vertical, se adhiere a la misma más de 24 h durante el endurecimiento sin deslizamiento. Se puede identificar una estabilidad suficientemente buena en una viscosidad de ≥ 100 Pas y un límite de fluidez de ≥ 90 Pa. Los valores para el límite de fluidez según Casson muestran claramente que el límite de fluidez de las formulaciones de caucho de silicona que contienen el ácido silícico según la invención conforme al ejemplo 1, con un valor de 90, es sensiblemente más elevado que en el caso de las formulaciones de caucho de silicona que contienen los ácidos silícicos comparativos. Es decir, por consiguiente, las formulaciones de caucho de silicona en las que se incorporaron los ácidos silícicos según la invención presentan una estabilidad más elevada. Tales formulaciones se mantienen en la forma en la que se aplicaron, y no muestran una tendencia a la deformación. Esto se confirma también mediante los valores de viscosidad. De este modo, los ácidos silícicos según la invención muestran una viscosidad igual a superior frente a los ejemplos comparativos.

- 35 La estabilidad mecánica (resistencia a la tracción y resistencia al desgarro progresivo), así como la flexibilidad (alargamiento de rotura) de las formulaciones de caucho de silicona endurecidas se puede valorar mediante su comportamiento en el caso de carga por tracción bajo diferentes condiciones (tabla 4).

- Los resultados de medida para las propiedades mecánicas se pueden interpretar como sigue: para la formulación de caucho de silicona 2c que contiene el ácido silícico según el ejemplo comparativo 2, es absolutamente imposible obtener vulcanizados de silicona (endurecimiento completo directamente tras obtención), por lo cual las propiedades mecánicas tampoco son mensurables. Los valores de medida para las formulaciones que contienen el ácido silícico según la invención según el ejemplo 1 muestran que se cumplen los requisitos mínimos en estabilidad mecánica (resistencia a la tracción y resistencia al desgarro progresivo), así como la flexibilidad (alargamiento de rotura) de las formulaciones de caucho de silicona endurecidas. En comparación con el ejemplo comparativo 1, el ácido silícico según la invención muestra una mayor estabilidad mecánica (valores de medida más elevados para resistencia a la tracción y resistencia al desgarro progresivo), así como una flexibilidad igual, o bien mayor (valores de medida iguales o más elevados para el alargamiento de rotura).

La estabilidad al almacenaje, es decir, la modificación de las propiedades reológicas, como límite de fluidez y viscosidad, así como el comportamiento de endurecimiento negativo en el tubo durante el tiempo, se representan en las tablas 5 y 6. En este caso se consideró tanto el almacenaje a temperatura ambiente, como también a temperatura elevada (50°C). Se muestra claramente que las formulaciones de caucho de silicona que contienen el ácido silícico según la invención no se modifican, o lo hacen solo de manera insignificante, en sus propiedades reológicas, viscosidad en el caso de tasa de cizallamiento 1/10 y límite de fluidez según Casson, durante el intervalo de tiempo de almacenaje de 35 días investigado. Es decir, las buenas propiedades de espesamiento, así como de elaboración (como por ejemplo aptitud para extrusión, o bien aptitud para secado por presión), están presentes aún tras el almacenaje bajo las condiciones citadas, sin que la masa de sellado esté reticulada previamente, o bien vulcanizada previamente ya en el tubo.

Por el contrario, para el ejemplo comparativo 1, en la formulación de caucho de silicona 2b se puede observar una modificación negativa de las propiedades reológicas ya en los primeros 21 días. En comparación con los valores de partida, la viscosidad y el límite de fluidez aumentan claramente, lo que indica una reticulación prematura de la masa de sellado. Entre el 21º y 28º día, la muestra se endurece ya en el tubo y, por consiguiente, ya no es elaborable. Ésta se comporta de modo similar tras almacenaje a temperatura elevada. En éste se produce el endurecimiento prematuro del ejemplo comparativo 1 ya entre el 2º y el 7º día. Presenta un comportamiento aún peor el ácido silícico precipitado Ultrasil® VN 3 (ejemplo comparativo 2). En este caso, la masa de caucho de silicona 2c se endurece inmediatamente tras la obtención, y ya no es posible en absoluto un envasado en el cartucho (tubo), o bien esta masa de caucho de silicona ya no es apropiada para las aplicaciones RTV-1K. En ambos casos, el motivo de esta circunstancia se debe identificar con la carga de humedad demasiado elevada – expresada en la humedad de equilibrio 20 °C/70 % de humedad rel. – de ambos ácidos silícicos comparativos, que inicia una reticulación prematura y rápida del caucho de silicona. Por el contrario, mediante la carga de humedad reducida de los ácidos silícicos según la invención se asegura la estabilidad al almacenaje prolongada, y con ésta la elaborabilidad, también a garantizar a continuación.

25 Tabla 3

Ejemplo	Ácido silícico empleado del	Carga	Contenido en reticulante	Estabilizador GE TP 3556	Límite de fluidez de Casson	Viscosidad en 10 1/s
		[%]	[g]	[g]	[Pa]	[Pa*s]
2a	Ejemplo 1	12	42,0	8, 0	90	102
2b	Ejemplo comparativo 1	12	42,0	8,0	13	102
2c	Ejemplo comparativo 2	12	42,0	8, 0	/	/

Tabla 4

Ejemplo	Ácido silícico empleado del	Carga	Resistencia a la tracción	Resistencia al desgarro progresivo	Alargamiento de rotura
		[%]	[N/mm ²]	[N/mm]	[%]
2a	Ejemplo 1	12	3,4	12	652
2b	Ejemplo comparativo 1	12	2,5	11	590
2c	Ejemplo comparativo 2	12	-	-	-

Tabla 5: reología durante 35 días a RT

Ejemplo	Ácido silícico empleado del	Carga in [%]	Contenido en reticulante in [g]	Temp. in [°C]	Tiempo en [d]	Visc. Bei 10 1/s in [Pa*s]	Límite de fluidez de Casson in [Pa]
2a	Ejemplo 1	12	42	23	0	103	90
					35	108	89
2b	Ejemplo comparativo 1	12	42	23	0	102	13
					21	173	77
					Reticulación previa en el tubo a partir del 22-28° día		
2c	Ejemplo comparativo 2	12	42	23	0	Reticulado por completo directamente tras acabado	

Tabla 6: reología durante 35 días a 50 °C

Ejemplo	Ácido silícico empleado del	Carga en [%]	Contenido en reticulante in [g V]	Temp. in [°C]	Tiempo en [d]	Visc. en 10 1/s in [Pa*s]	Límite de fluidez de Casson in [Pa]
2a	Ejemplo 1	12	42	50	0	80	98
					35	114	121
2b	Ejemplo comparativo 1	12	42	50	0	218	96
					Reticulación previa en el tubo a partir del 02-07° día		
2c	Ejemplo comparativo 2	12	42	50	0	Reticulado por completo directamente tras acabado	

REIVINDICACIONES

1.- Ácido silícico precipitado hidrófilo, caracterizado por los siguientes parámetros físico-químicos:

Humedad de equilibrio

(En un 70 % de humedad relativa (h. r.)/20°C) 0,5 – 5,0 % en peso

Superficie BET	50 - 250 m ² /g
Superficie CTAB	50 - 250 m ² /g
DBP (anhidro)	200 - 350 g/100g
Valor de pH	4-8

5

2.- Ácido silícico precipitado hidrófilo según la reivindicación 1, caracterizado por que la densidad de masa apisonada es menor o igual a 70 g/l.

3.- Ácido silícico precipitado hidrófilo según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que la densidad de grupos silanol asciende a 0,5 hasta 3,5 SiOH/nm².

10 4.- Ácido silícico precipitado hidrófilo según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que un 5 a un 100 % de las partículas de la curva de distribución de partículas referida al volumen son < 1 µm.

5.- Ácido silícico precipitado hidrófilo según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el valor d₉₀ no es mayor que 0,01 - 10 µm.

15 6.- Ácido silícico precipitado hidrófilo según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la curva de distribución de partículas es bimodal.

7.- Ácido silícico precipitado hidrófilo según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la pérdida por calcinación asciende a un 0,1 – 3,0 % en peso.

8.- Ácido silícico precipitado hidrófilo según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la pérdida por secado asciende a un 0,1 – 3,0 % en peso.

20 9.- Procedimiento para la obtención de un ácido silícico hidrófilo según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el procedimiento comprende los siguientes pasos:

1. Reacción de al menos un silicato con al menos un agente de acidificación.

2. Filtración y lavado del ácido silícico obtenido.

3. Secado del ácido silícico obtenido, o bien de la torta de filtración.

25 4. Temperado del ácido silícico desecado con un reactor de lecho turbulento y los siguientes pasos parciales

4a. Carga del ácido silícico hidrófilo en el reactor de lecho turbulento,

4b. Calentamiento previo del reactor a 300 hasta 800°C, atravesándose el reactor simultáneamente por un gas inerte y/o una mezcla de nitrógeno-aire, de modo que se ajusta una velocidad de fluidización de 0,02 a 0,06 m/s,

ES 2 624 711 T3

- 5 4c. Alimentación de una mezcla gaseosa I constituida por vapor de agua y un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, o de una mezcla gaseosa II constituida por vapor de agua, un gas inerte y aire, a 300 hasta 800°C durante un tiempo de 0,25 a 6 h, atravesando la mezcla gaseosa el reactor con una velocidad de fluidización de 0,02 a 0,06 m/s, y presentando las mezclas gaseosas I y II una concentración de vapor de agua de un 10 a un 95 % en volumen, y en el caso de la mezcla gaseosa II un contenido en oxígeno de un 0,01 a un 21 % en volumen,
- 10 4d. Interrupción de la adición de vapor y expulsión del vapor a través de un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, y/o una mezcla de gas inerte-aire a 300 hasta 800°C, atravesando el gas, o bien la mezcla gaseosa el reactor con una velocidad de fluidización de 0,02 a 0,06 m/s, y presentando la mezcla de gas inerte-aire, en el caso de empleo de la misma, un contenido en oxígeno de un 0,01 a un 21 % en volumen,
- 15 4e. Enfriamiento del ácido silícico hidrófilo temperado a temperatura ambiente en una atmósfera de proceso anhidra, presentando la mezcla de gas inerte-aire, en el caso de empleo de la misma, un contenido en oxígeno de un 0,01 a un 21 % en volumen.
- 15 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que el paso 1 comprende los siguientes pasos parciales
- 20 1a. Obtención de un depósito de agua, o bien agua, y al menos un silicato y/o una disolución de silicato, situándose el valor de pH del depósito obtenido de este modo preferentemente entre pH 5 y pH 10, y la temperatura del depósito preferentemente entre 80 y 100°C,
- 20 1b. Dosificación de al menos un silicato y/o una disolución de silicato y al menos un agente de acidificación bajo agitación a 80 hasta 100°C en el depósito del paso parcial 1a), hasta que se ha alcanzado el punto de aumento de viscosidad,
- 1c. Detención de la adición de silicato y/o disolución de silicato y agente de acidificación, y agitación de la suspensión de precipitación a una temperatura de 80 a 100°C durante el tiempo de 15 a 120 min,
- 25 1d. Adición de silicato y/o disolución de silicato, de modo que el valor de pH de la suspensión de precipitación se aumenta a pH 8 hasta pH 11, y una vez alcanzado el valor de pH elevado de la suspensión de precipitación durante el tiempo de 15 a 90 minutos a este valor de pH y a una temperatura de 80 a 100°C,
- 1e. Adición de agente de acidificación, de modo que el valor de pH de la suspensión de precipitación se reduce a pH 7 hasta pH 10, preferentemente a temperatura constante como en el paso parcial 1d),
- 30 1f. Continuación de la precipitación según el paso parcial 1b), añadiéndose silicato y/o disolución de silicato y agente de acidificación simultáneamente a una temperatura de 80 a 100°C hasta que se ha alcanzado un contenido en producto sólido de la suspensión de precipitación, que conduce al contenido en producto sólido deseado tras puesta en práctica del paso parcial 1g),
- 35 1g. Adición de un agente de acidificación a una temperatura de la suspensión de precipitación de 80 a 100°C, de modo que el valor de pH de la suspensión de precipitación se reduce a 2 hasta 6, y el contenido en producto sólido de la suspensión de precipitación se sitúa entre 30 y 70 g/l al final de este paso parcial.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que el valor de pH durante el tiempo del paso parcial 1b) se mantiene constante en un valor entre pH 7 y pH 10.
- 40 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por que los ácidos silícicos según la invención se molturan en un paso 3a, es decir, entre los pasos 3 y 4, o en un paso 5, es decir, tras el paso 4, o tanto en el paso 3a, es decir, entre los pasos 3 y 4, o en un paso 5, es decir, tras el paso 4.
- 45 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que los parámetros de molturación se seleccionan de modo que el producto molturado, en el intervalo $< 1 \mu\text{m}$ de la distribución de partículas referida al volumen, presenta una fracción de partículas finas de un 5 a un 100 % y/o un valor d_{90} de la curva de distribución de partículas respecto al volumen entre 0,01 y 10 μm .
- 14.- Ácido silícico precipitado hidrófilo, caracterizado por que es obtenible según un procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 10 a 13.

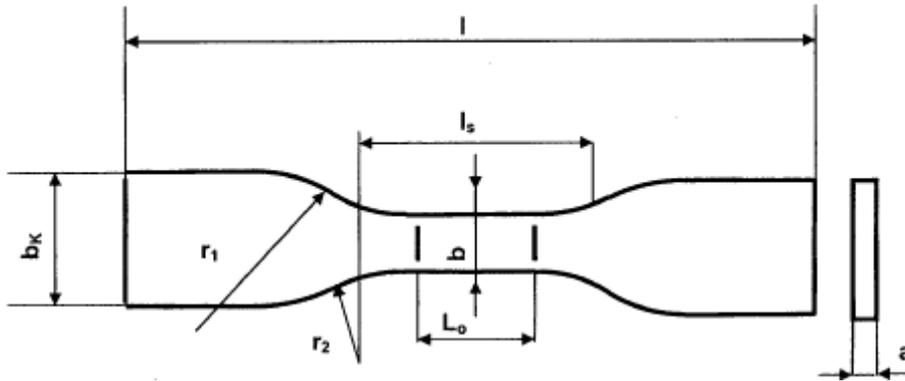
15.- Empleo de ácidos silícicos hidrófilos precipitados según una de las reivindicaciones 1 a 8 o 14 para la obtención de masas de sellado.

5 16.- Empleo según la reivindicación 15, caracterizado por que, en el caso de la masa de sellado, se trata de caucho de silicona RTV-1K, o bien de masas de sellado de silicona de diferentes sistemas de reticulación (acetoxi-reticulantes, alcoxi-reticulantes y oxima-reticulantes).

17.- Masa de sellado que contiene al menos un ácido silícico precipitado hidrófilo según una de las reivindicaciones 1 a 8.

10 18.- Masa de sellado según la reivindicación 17, caracterizada por que, en el caso de la masa de sellado, se trata de caucho de silicona RTV-1K, o bien de masas de sellado de silicona de diferentes sistemas de reticulación (acetoxi-reticulantes, alcoxi-reticulantes y oxima-reticulantes).

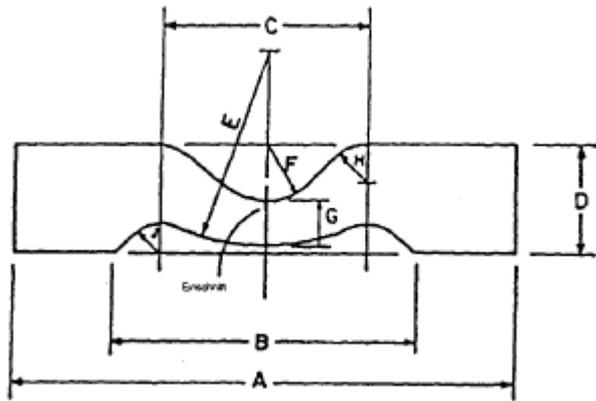
19.- Empleo de la masa de sellado según la reivindicación 17 o 18 en la industria de la construcción para masas de sellado de juntas, en la industria automovilística como pegamento y masa de sellado, y/o como masas de revestimiento para tejidos textiles.



Vara normalizada

	Vara normalizada			
	S1	S2	S3	S3A
Longitud total, al menos l	115	75	35	50
Anchura de las cabezas b_k	25	12,5	6	8,5
Longitud del alma l_s	33	25	12	15
Anchura del alma $\pm 0,05$	6	4	2	4
Radio de transición, interiormente r_1	25	12,5	2,2	0
Radio de transición, exteriormente r_2	14	8	2,2	10
Espesor a	1,5 a 3,0	1,5 a 3,0	1,5 a 3,0	1,5 a 3,0
Dimensión preferente	2,0	2,0	1,0	2,0
Longitud de medición L_0	25	20	10	10

Figura 1: forma y dimensiones de las varas normalizadas empleadas



Dimensión	Milímetros	
	Tamaño	Tolerancia
A	110	± 0,50
B	68	± 0,50
C	45	± 0,50
D	25	± 0,50
E	43	± 0,50
F	12,5	± 0,50
G	10,2	± 0,50
H	9	± 0,50
J	7,5	± 0,50
Corte	0,5	± 0,50

Figura 2: forma y dimensiones de los cuerpos de ensayo