

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 861**

51 Int. Cl.:

C08K 3/36 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.02.2009 PCT/EP2009/051829**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2009 WO09124801**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2009 E 09729377 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 2268726**

54 Título: **Mezcla de caucho que contiene ácido silícico de precipitación**

30 Prioridad:

07.04.2008 DE 102008017731

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

24.05.2019

73 Titular/es:

**CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND GMBH
(100.0%)
Vahrenwalder Strasse 9
30165 Hannover, DE**

72 Inventor/es:

**SCHMIDT, CARMEN;
RECKER, CARLA y
FEY, THOMAS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 713 861 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

Mezcla de caucho que contiene ácido silícico de precipitación

La invención se refiere a una mezcla de caucho, en especial para neumáticos de automóviles, cinturones y correas, con comportamiento de abrasión mejorado.

5 Ya que las propiedades de un neumático, en especial de una banda de rodadura de neumático, son dependientes en gran medida de la composición de caucho de la banda de rodadura, en la composición de la mezcla de banda de rodadura se plantean requisitos especialmente elevados. De este modo se llevaron a cabo múltiples ensayos que varían mezclas de bandas de rodadura respecto a sus componentes poliméricos. A modo de ejemplo es conocido añadir hollín y/o ácido silícico a la mezcla de caucho como cargas. Uno de los objetivos que motivan el desarrollo de
10 neumáticos es la reducción de la resistencia a la rodadura, lo que conlleva un consumo de combustible reducido. Mediante el empleo de mezclas que contienen ácido silícico se puede mejorar la resistencia a la rodadura frente a mezclas que contienen solo hollín. De manera ideal, simultáneamente no se observó una merma de las demás propiedades del neumático, como agarre en húmedo, y sobre todo abrasión. Ya que la distribución del ácido silícico en la mezcla de caucho y el tipo de ácido silícico tienen una gran influencia sobre las propiedades del neumático, se
15 efectuaron ya diversos ensayos para sintetizar ácido silícico con características correspondientes, como por ejemplo con una gran superficie específica hidrófila, o tratar previamente, modificar los ácidos silícicos, o añadir aditivos especiales a la mezcla para producir una distribución óptima y propiedades del neumático óptimas, sobre todo un comportamiento de abrasión mejorado.

20 En el caso de empleo de ácidos silícicos según, por ejemplo, los documentos EP 0520862 B1, EP 0670813 B1 EP 917519 B1, US 2005/0004297 A1, US 5,846,311 y US 5,929,156, se intenta solucionar el problema del comportamiento de abrasión mediante una dispersabilidad de ácidos silícicos especialmente conveniente. No obstante, se ha mostrado que una buena dispersabilidad en sí misma no es suficiente para solucionar el problema de manera satisfactoria.

25 Por lo tanto, la invención tomaba como base la tarea de poner a disposición una mezcla de caucho que presentara una distribución óptima del ácido silícico en la mezcla de caucho, y sobre todo un comportamiento de abrasión mejorado.

Esta tarea se soluciona mediante una mezcla de caucho con la siguiente composición:

- al menos un caucho dienico y
- al menos un ácido silícico de precipitación con una superficie según CTAB mayor o igual a $150 \text{ m}^2/\text{g}$ y una superficie según BET mayor o igual a $150 \text{ m}^2/\text{g}$, y un índice DBP entre 180 y $350 \text{ g}/100 \text{ g}$ y una semianchura de reflejo normalizada a la posición del reflejo menor o igual a 0,95, y una proporción de homogeneidad $d_{25} \%$ respecto a $d_{75} \%$ de 1,00 a 1,80, y una anchura relativa en estado prensado $\frac{V_{\text{prensado}}}{A}$ menor o igual a 2,8 (g nm)/ml y un índice de finura F.V._{prensado} en estado prensado entre 100 y 140
30 A, y
- otros aditivos.

35 Sorprendentemente se descubrió que, mediante la mezcla de caucho según la invención, en especial mediante el empleo de al menos un ácido silícico de precipitación según las características de la reivindicación 1, se puede mejorar claramente el comportamiento de abrasión, mientras que las demás propiedades físicas, como por ejemplo resistencia a la rodadura y/o frenado en húmedo permanecen en el mismo nivel. Esto se considera no solo para las
40 bandas de rodadura de vehículos, sino también para otros componentes internos del neumático. Las mezclas de caucho para los demás componentes internos del neumático se reúnen a continuación y, como es habitual en la tecnología de neumáticos, se denominan también compuestos internos o mezclas internas. Bajo ciertas circunstancias, este efecto se puede explicar al estar optimizado el ácido silícico de precipitación empleado respecto a homogeneidad, y poseyendo éste simultáneamente una superficie rugosa, cuantificable a través del índice de morfología IM. Sin vincularse a una teoría determinada existe la sospecha de que el enlace de la superficie de ácido
45 silícico de precipitación en la matriz polimérica, y sobre todo para los agentes de copulación, se mejora a través de la superficie rugosa. Por consiguiente, la mezcla de caucho según la invención conduce no solo a un comportamiento de abrasión mejorado, sino también a una unión mejorada y acelerada del agente de copulación o de los agentes de copulación. En comparación con los ácidos silícicos de precipitación del estado de la técnica, el
50 ácido silícico de precipitación empleado en la mezcla de caucho presenta una distribución de tamaños de partícula especialmente homogénea y limitada, determinada a través de una centrifugadora de discos, en combinación con una distribución de tamaños de poro especial, determinada por medio de porosimetría de mercurio. Además, el ácido silícico según la invención es dispersable de modo conveniente a muy conveniente. Esta combinación

posibilita sobre todo garantizar un refuerzo homogéneo a través de la matriz de caucho total, lo que produce en especial un comportamiento de abrasión mejorado del neumático de vehículo.

5 La mezcla de caucho encuentra otra aplicación en el desarrollo de mezclas para correas y cintas, en especial para cintas transportadoras. En el empleo diario, en especial el lado de rodadura de cintas transportadoras está sujeto a fuertes esfuerzos mecánicos, por ejemplo en el desvío en tambores motrices, de desvío y/o articulados, y al soporte de fuerzas de tracción que se producen. Por lo tanto, también en este caso es de gran significado económico el comportamiento de abrasión.

En la presente invención, los conceptos ácido silícico, ácidos silícicos de refuerzo y ácido silícico de precipitación se emplean como sinónimos.

10 Antes de que el solicitante se dedique a la explicación más detallada de la mezcla de caucho según la invención, éste desearía esbozar en este punto los métodos de ensayo empleados para la caracterización del ácido silícico de precipitación:

Determinación del contenido en producto sólido de tortas de filtración

15 Según este método se determina el contenido en producto sólido de tortas de filtración mediante eliminación de las proporciones volátiles a 105°C. A tal efecto se pesan 100,00 g de la torta de filtración (pesada E) en una cápsula de porcelana seca, tarada (diámetro 20 cm). En caso dado, la torta de filtración se desmenuza con una espátula para obtener pedazos sueltos de un máximo de 1 cm³. La muestra se seca a 105 ± 2 °C en un armario secador hasta constancia de peso. A continuación se enfría la muestra a temperatura ambiente en un armario desecador con ácido silícico como agente desecante. La diferencia de peso A se determina mediante gravimetría. Se determina el
20 contenido en producto sólido (FG) en % según

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

con A = diferencia de peso en g y E = pesada en g.

Determinación del contenido en producto sólido de suspensiones de precipitación

25 El contenido en producto sólido de la suspensión de precipitación se determina mediante gravimetría tras filtración de la muestra. 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 a través de un filtro redondo (TYP 572, firma Schleicher & Schuell) en una embudo Büchner de porcelana, pero no se seca por succión, para impedir la formación de grietas de la torta de filtración. A continuación se lava la torta de filtración con 100,0 ml de agua destilada. La torta de filtración
30 lavada se traslada a una cápsula de porcelana tarada y se seca a 105 ± 2 °C en un armario secador hasta constancia de peso. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se determina el peso de ácido silícico desecado (m_{Muestra}). El contenido en producto sólido se determina según:

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

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

35 La alimentación de ácido silícico se seca en el secador IR hasta constancia de peso. La pérdida de peso 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, Typ LP 16). Tras pulsado de la tecla de inicio comienza el secado de la suspensión a 105°C, que concluye automáticamente cuando el descenso de peso por unidad de tiempo pasa a un nivel inferior al valor de 2 mg/(120 s). El descenso de peso en %
40 se indica directamente por el aparato en el caso de selección del modo 0-100 %. El contenido en producto sólido resulta según

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

Determinación del índice de álcali

45 Se entiende por determinación del índice de álcali (índice AZ) el consumo de ácido clorhídrico en ml (en el caso de 50 ml de volumen de muestra, 50 ml de agua destilada y un ácido clorhídrico empleado de concentración 0,5 mol/l) en una titración potenciométrica directa de disoluciones, o bien suspensiones alcalinas, hasta un valor de pH de

8,30. De este modo se registra el contenido en álcali libre de la disolución, o bien suspensión. El aparato de pH (firma Knick, tipo: 766 pH-metro Calimatic con sensor de temperatura) y el electrodo de pH (electrodo de una vara de la firma Schott, Typ N7680) se calibran con ayuda de dos disoluciones tampón (pH = 7,00 y pH = 10,00) a temperatura ambiente. El electrodo de una vara se sumerge en la disolución, o bien suspensión de medida, temperada a 40°C, constituida por 50,0 ml de suspensión de precipitación y 50,0, ml de agua desionizada. A continuación se añade gota a gota disolución de ácido silícico de la concentración 0,5 mol/l hasta que se ajusta un valor de pH constante de 8,30. Debido al equilibrio entre el ácido silícico y el contenido en álcali libre, que se ajusta lentamente en primer lugar, se requiere un tiempo de espera de 15 minutos hasta una lectura definitiva del consumo de ácido. En las cantidades de sustancia y concentraciones seleccionadas, el consumo en ácido clorhídrico leído en ml corresponde directamente al índice de álcali, que se indica de manera adimensional.

Determinación del valor de pH

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

15 Determinación de la conductividad eléctrica

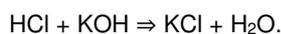
La determinación de la conductividad eléctrica de ácido silícico se lleva a cabo como suspensión acuosa al 4 % a temperatura ambiente en ajuste a la norma DIN EN ISO 787-14. Frente a las prescripciones de esta norma se modificaron las pesadas (4,00 g de ácido silícico en 100 ml de agua desionizada).

Determinación de la humedad

20 La humedad de ácidos silícicos 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 de peso está constituida predominantemente por humedad del agua.

Determinación del índice Sears modificado Vol 2 de ácidos silícicos

25 Mediante la titración de ácido silícico con disolución de hidróxido potásico en el intervalo de pH 6 a pH 9 se puede determinar el índice Sears modificado Vol 2 como medida para el número de grupos hidroxí libres. Los métodos de determinación toman como base las siguientes reacciones químicas, debiendo simbolizar "Si"-OH un grupo silanol de ácido silícico:



Puesta en práctica

35 Se desmenuzan 10,00 g de un ácido silícico en forma de polvo, que presenta partículas aproximadamente esféricas o granulado con 5 ± 1 % de humedad 60 segundos con un molino universal IKA M 20 (550 W; 20 000 U/min). En caso dado, el contenido en humedad de la sustancia de partida se debe ajustar mediante secado a 105°C en el armario secador o humectación uniforme, y se debe repetir el desmenuzado. Se pesan 2,50 g de ácido silícico tratado de este modo a temperatura ambiente en un recipiente de titración de 250 ml, y se mezclan con 60,0 ml de metanol para análisis. Tras humectación completa de la muestra se añaden 40,0 ml de agua desionizada, y se dispersan por medio de un agitador Ultra Turrax T 25 (eje de agitación KV-18G, 18 mm de diámetro) durante 30 segundos a un índice de revoluciones de 18 000 U/min. Con 100 ml de agua desionizada se lavan las partículas de muestra adheridas en la pared del recipiente y el agitador en la suspensión, y éstas se temperan en un baño de agua termostatzado a 25°C. El aparato de medida de pH (firma KNICK, tipo: 766 pH-metro Calimatic con sensor de temperatura) y el electrodo de pH (electrodo de una vara de la firma Schott, Typ N7680) se calibran bajo empleo de disoluciones tampón (pH 7,00 y 9,00) a temperatura ambiente. Con el pH-metro se mide en primer lugar el valor de pH inicial de la suspensión a 25°C, después se ajusta el valor de pH a 6,00 con disolución de hidróxido (0,1 mol/l), o bien disolución de ácido clorhídrico (0,1 mol/l) según resultado. El consumo en disolución de KOH, o bien HCl, en ml hasta pH 6,00 corresponde a V_1 . Después se añaden con dosificación 20,0 ml de disolución de hidróxido sódico (250,00 g de NaCl para análisis completados a 1 l con agua desionizada). Se continúa la titración hasta el valor de pH 9,00 con 0,1 mol/l de KOH. El consumo en disolución de KOH en ml hasta pH 9,00 corresponde a V_2 . A continuación se normalizan los volúmenes

V₁' o bien V₂', en primer lugar a la pesada teórica de 1 g, y se amplían con 5, de lo cual resultan VOL 1 y el índice Sears modificado Vol 2 en las unidades ml/(5 g).

Determinación de la absorción de DBP

5 La absorción de DBP (índice DBP), que es una medida de la capacidad de absorción del ácido silícico de precipitación, se determina en ajuste a la norma DIN 53601 como sigue: se añaden 12,50 g de ácido silícico en forma de polvo, o que presenta partículas aproximadamente esféricas, 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 amasadora (número de artículo 279061) del absortómetro de Brabender (sin atenuación del filtro de salida del sensor de momento de giro). En el caso de granulados se emplea la fracción de tamizado de 1 a 3,15 mm (tamices de acero refinado de la firma Retsch) (mediante prensado suave de los granulados con una espátula de material sintético a través del tamiz con 3,15 mm de anchura de poro). Bajo mezclado constante (velocidad de circulación de las palas de la amasadora 125 rpm) se gotea a temperatura ambiente ftalato de dibutilo a través del "Dosimaten Brabender T 90/50" con una velocidad de 4 ml/min en la mezcla. El mezclado se efectúa con consumo de fuerza reducido, y se sigue por medio del indicador digital. Hacia el final de la determinación, la mezcla se vuelve pastosa, lo que se indica por medio de un aumento de la demanda de fuerza. En el caso de una indicación de 600 dígitos (momento de giro de 0,6 Nm) se desconecta tanto la amasadora, como también la dosificación de DBP, a través de un contacto eléctrico. El motor sincrónico para la alimentación de DBP está acoplado a un contador digital, de modo que se puede leer el consumo en DBP en ml. La absorción de DBP se indica en g/(100 g) y se calcula por medio de la siguiente fórmula:

$$20 \quad DBP = \frac{V * D * 100}{E} * \frac{g}{100 g} + K$$

con

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

30 La absorción de DBP se define para ácido silícico anhidro, desecado. En el caso de empleo de ácidos silícicos de precipitación húmedos se debe considerar el valor de corrección 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 determina según el método "determinación de la humedad, o bien de la pérdida por secado".

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

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

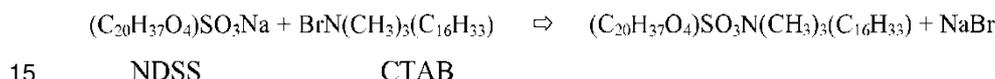
	.% de humedad				
% de humedad	,0	,2	,4	,6	,8
10	45	45	46	46	47

Determinación de la superficie según BET

5 La superficie de nitrógeno específica (a continuación llamada superficie según BET) del ácido silícico en forma de polvo, que presenta partículas aproximadamente esféricas o granulado se determina en ajuste a la norma ISO 5794-1/Annex D con el aparato TRISTAR 3000 (firma Micromeritics) tras la determinación por multipuntos según la norma DIN-ISO 9277.

Determinación de la superficie según CTAB

10 El método se basa en la adsorción de CTAB (bromuro de N-hexadecil-N,N,N-trimetilamonio) en la superficie "externa" del ácido silícico en ajuste a la norma 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 OT") con un titroprocesador, siendo dado el punto final por el máximo de turbidez de la disolución y determinándose 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

Titroprocesador METTLER Toledo tipo DL 55 y titroprocesador METTLER Toledo Typ DL 70, equipados respectivamente con: electrodo de pH, marca Mettler, tipo DG 111 y fototrodo, marca Mettler, tipo DP 550

Vaso de titración de 100 ml de polipropileno

20 Recipiente de vidrio de titración, 150 ml con tapa

Aparato de filtración a presión, 100 ml de contenido

Filtro de membrana de nitrato de celulosa, tamaño de poro 0,1 µm, 47 mm Ø, por ejemplo Whatman (Best. Nr. 7181-004)

Reactivos

25 Las disoluciones de CTAB ($C_{CTAB} = 0,015 \text{ mol/l}$ en agua desionizada) y NDSS (concentración = 0,00423 mol/l en agua desionizada) se adquieren listas para empleo (firma Bernd Kraft GmbH, 47167 Duisburg: N° de pedido 6056.4700 disolución de CTAB de concentración 0,015 mol/l; N° de pedido 6057.4700 disolución de NDSS 0,00423 mol/l), se almacenan a 25°C y se consumen en el intervalo de un mes.

Puesta en práctica

30 1. Titración de ensayo en blanco

El consumo en disolución de NDSS para la titración de 5 ml de disolución de CTAB se debe analizar 1 vez al día antes de cada serie de medidas. A tal efecto, antes del comienzo de la titración se ajusta el fototrodo a $1000 \pm 20 \text{ mV}$ (correspondientemente a una transparencia de un 100 %). 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 medición de uso común para el especialista, con el titroprocesador DL 55

hasta máxima turbidez de la disolución. Se determina el consumo V_A en disolución de NDSS en ml. Cada titración se debe realizar como determinación triple.

2. Adsorción

5 Se desmenuzan 10,0 g de ácido silícico en forma de polvo, que presenta partículas aproximadamente esféricas o granuladas, con un contenido en humedad de $5 \pm 2 \%$ (en caso dado, el contenido en humedad se ajusta mediante secado a 105°C en el armario secador o humectación uniforme) con un molino (firma IKA Mühle M 20 con percutor de acero refinado M21) durante 60 segundos. Se trasladan exactamente 500,0 mg de la muestra desmenuzada (pesada E) a 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 se agita con un agitador Ultra Turrax T 25 (eje de agitación KV-18G, 18 mm de diámetro) a 18 000 rpm durante un máximo de 1 minuto hasta humectación completa. El recipiente de titración se enrosca al titroprocesador DL 70, y el valor de pH de la suspensión se agita con KOH (0,1 mol/l) a un valor de $9 \pm 0,05$. Se efectúa un tratamiento por ultrasonidos de la suspensión en un recipiente de titración en un baño ultrasónico (firma Bandelin, Sonorex RK 106 S, 35 kHz, 100 W Effektiv, o bien 200 W de rendimiento máximo) a 25°C durante 4 minutos. 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. Se desecha la primera fracción de 5 ml.

3. Titración

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

Cálculo

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

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

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

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

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

T_1 = cantidad añadida de disolución de CTAB en l

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

30 E = pesada de ácido silícico

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

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

35 La humedad de ácido silícico se calcula según el método "determinación de la humedad" descrito. Determinación de la distribución de tamaños de partícula

40 En lo sucesivo, el concepto distribución de tamaños de partícula se emplea como sinónimo del concepto distribución de tamaños de corpúsculo. Se determina la distribución de tamaños de corpúsculo de ácido silícico. La muestra a investigar se muela, a continuación se dispersa en una disolución acuosa y se separa en una centrifugadora de discos según su tamaño de corpúsculo: cuanto mayores – y por lo tanto más pesadas – son las partículas, tanto más rápidamente se mueven éstas en el campo gravitatorio de la centrifugadora. Éstas pasan una barrera de luz en la misma; se mide la absorción como función del tiempo. A partir de estos datos se calcula la distribución de tamaños de corpúsculo, es decir, la frecuencia como función del diámetro de corpúsculo.

Aparatos empleados.

Centrifugadora de discos	CPS Instruments Inc., Typ DC24000
--------------------------	-----------------------------------

ES 2 713 861 T3

Dedo ultrasónico	Hielscher Typ UP200S con sonotrodo S14
Molino universal	IKA Typ M20 con percutor de acero refinado M21
Baño refrigerante Lauda	Typ RM6 con termostato de frío RMS
Balanza de análisis	

Jeringas: 1,0 ml y 2,0 ml

Viales de borde redondo, 30 ml

Productos químicos.

5 Etanol para análisis, firma Merck

Agua, desionizada

Sacarosa, firma Acros

Dodecano, firma Merck

10 Estándar de referencia de PVC; el máximo de pico del estándar de referencia empleado se situará entre 500 y 600 nm.

Preparación de la centrifugadora de discos

La centrifugadora de discos continua se carga con un gradiente de densidad de disoluciones de sacarosa y se dota de una capa cubriente de dodecano. Procedimiento: se producen disoluciones de azúcar de diferente concentración. Las proporciones másicas de las disoluciones de azúcar se sitúan en este caso entre $w = 8,0 \%$ y $w = 24,0 \%$.

15 El gradiente de densidad se estructura en nueve etapas:

24,0 %/22,0 %/20,0 %/18,0 %/16,0 %/14,0 %/12,0 %/10,0 %/8,0 %

Se inyectan respectivamente 1,6 ml de diferentes disoluciones de azúcar por etapa de densidad en la centrifugadora de discos, comenzándose con la máxima concentración. Al final se inyectan 0,5 ml de dodecano.

Preparación de muestras

20 Antes de la dispersión se moltura la muestra de ácido silícico. A tal efecto se molturan 15 g ($\pm 0,5$ g) de material de muestra en el molino universal IKA 60 segundos. De este material molturado se pesan 0,75 g ($\pm 0,05$ g) en un frasco de borde redondo de 30 ml, y se mezclan con 15 ml de agua desionizada. El frasco de borde redondo (firma LABC, botella de borde redondo de 5 ml ND20, 38 x 20mm, vidrio transparente) se fija con ayuda de una varilla de soporte en el baño de refrigeración, que está temperado a aproximadamente 5°C. El dedo ultrasónico se posiciona de modo que el sonotrodo se sumerge 5,5 cm (pero al menos 5 cm) en el frasco – medidos desde el borde superior del frasco de borde redondo. La muestra se somete a tratamiento por ultrasonidos 15 minutos con un 100 % de amplitud y un 100 % de pulso (ciclo = 1).

Puesta en práctica

30 Antes del comienzo de las medidas se calienta la centrifugadora al menos 30 minutos a la velocidad ajustada previamente (20000 rpm). Todas las medidas se desarrollan igualmente a una velocidad de giro de 20000 rpm. En el software del aparato se recurre al procedimiento de medida. Para las medidas se deben ajustar los siguientes parámetros:

Parámetros de muestra:

Diámetro máximo:	5,10 micrones
Diámetro mínimo:	0,01 micrones

Densidad de partícula:	2,0 g/ml
Índice refractivo de partícula:	1,44
Absorción de partícula:	0,001 K
Factor de no esfericidad:	1,1

Parámetros de calibrado estándar (dependientes del estándar de calibrado empleado):

Ejemplo:

Diámetro de pico:	0,585 micrones
Anchura de pico a la mitad de su altura:	0,2 micrones
Densidad de partícula:	1,385 g/ml

5 Parámetros de fluido

Densidad de fluido:	1,045 g/ml
Índice refractivo de fluido:	1,344
Viscosidad de fluido:	1,2 cps

En el submenú "configuración de sistema" se ajusta la longitud de onda de medición a 470 nm. En el submenú "opciones de tiempo de ejecución" se ajustan los siguientes parámetros:

10

Referencia obligatoria:	Sí
Corrección para no alimentaciones:	No
Software de filtración de ruido extra:	No filtro extra
Indicador de desviación de referencia:	No se muestra
Método de calibrado:	Externo
Muestras para calibrado:	1

Para la medición de la dispersión de muestra se cambia "manejo de analizador" en el submenú. Los pasos necesarios para la medición se consultan sucesivamente en la línea de "instrucciones". Antes de cada medición se registra un estándar de calibrado. Se inyectan respectivamente 0,1 ml de estándar, o bien de dispersión de muestra. Antes de cada muestra a analizar se lleva a cabo una determinación doble (incluyendo dispersión por medio de ultrasonido). Las mediciones en las dispersiones de ácido silícico a analizar se interrumpen manualmente en el momento en el que la absorción, tras el registro del pico a analizar, que se situará generalmente entre 30 nm y 250 nm, alcanza de nuevo el nivel de partida, por regla general 0.

15

Resultado

20

A partir de la curva de datos brutos (corregida en la dispersión de la luz) se determina la distribución de peso (weight distribution) del software del aparato (CPS Disc Centrifuge Operating Software; Version 9.5b; Released February 2006). Los resultados resultan respectivamente de los valores promedio a partir de la determinación doble. Se indican:

25

Pico (Mode), unidad μm , tamaño de corpúsculo más frecuente, corresponde al valor de abscisas del máximo de la función de distribución. Este valor se calcula por el software del aparato.

Semianchura (Half Width), unidad μm , corresponde a la anchura de la función de distribución en el caso de un 50 % de su valor máximo. Este valor se calcula por el software del aparato.

30

Percentiles de gran tamaño, unidad μm , corresponde a la proporción indicada (1 %, 5 %, 10 %, 25 %, 50 %, 75 %, 90 %, 95 %, 99 %) de partículas que son mayores que el diámetro de partícula indicado de la distribución de peso. Estos valores se calculan por el software del aparato.

Relación de cuartiles d 25 %/d 75 %, sin unidad, una medida ulterior para la anchura de la distribución, formada a partir de la proporción de tamaños de partícula en un 25 %, o bien 75 %, a leer a partir de los parámetros percentiles de gran tamaño. Este valor se debe calcular manualmente. Éste se denomina también proporción de homogeneidad. **Semianchura/pico**, sin unidad, el cociente de los datos de semianchura y del pico se debe calcular manualmente.

5 Determinación del tamaño de partícula por medio de difracción de láser

La aplicación de la difracción de láser para la determinación de tamaños de corpúsculo de polvos se basa en el fenómeno de que los corpúsculos dispersan luz monocromática con diferente patrón de intensidad en todas las direcciones. Esta dispersión depende del tamaño de corpúsculo. Cuanto menores son los corpúsculos, tanto mayores son los ángulos de dispersión. La preparación de muestras y la medición (lavado del módulo, etc) se efectúa con agua VE en el caso de ácido silícico de precipitación hidrófilo, con etanol puro en el caso de ácido silícico de precipitación no suficientemente humectable con agua. Antes del comienzo de la medición se calienta el aparato de difracción de láser LS 230 (firma Coulter) y el módulo de líquido (Small Volume Module Plus, 120 ml, Fa. Coulter) 2 h, se lava el modelo tres veces con agua VE, se calibra, y se lava tres veces con etanol en el caso de ácidos silícicos de precipitación hidrófobos. En la barra de control del software del aparato, en el punto del menú "medición" se selecciona la ventana de datos "cálculo de modelo opt.", y se establecen los índices de refracción en un .rfd-Datei: índice de refracción de líquido B. I. real = 1,332 (1,359 para etanol); índice de refracción de material real = 1,46; imaginario = 0,1; factor de forma 1. En esta ventana de datos se seleccionan adicionalmente los siguientes puntos: medición offset, ajuste, medida de fondo, ajuste de conc. de medición, introducción de información de muestra, introducción de información de medición, tiempo de medición 60 s, número de medidas 1, sin datos PIDS, distribución de tamaños. La velocidad de la bomba se ajusta a un 30 % en el aparato. Se efectúa la adición de la suspensión homogénea de 1 g de ácido silícico en 40 ml de agua VE con una pipeta desechable de 2 ml en el módulo de líquido del aparato, de modo que se obtiene una concentración constante con una absorción lumínica de un 8 a un 12 %, y el aparato indica "OK". La medición se efectúa a temperatura ambiente. A partir de la curva de datos brutos, a base de distribución de volumen bajo consideración de la teoría Mie y de los parámetros ópticos del modelo (.rfd-Datei) el software calcula la distribución de tamaños de grano y el valor d_{50} (valor medio).

Determinación del residuo de tamizado (Alpine)

En el caso de esta determinación del residuo de tamizado se trata de un tamizado por chorro de aire en ajuste a la norma DIN ISO 8130-1 por medio de un aparato de tamizado por choro de aire S 200 de la firma Alpine. Para la determinación de los valores d_{50} de microgranulados y granulados, a tal efecto se emplean también tamices con una anchura de malla > 300 μm . Para determinar el valor d_{50} , los tamices se deben seleccionar de modo que proporcionen una distribución de tamaños de partícula a partir de la que se pueda determinar el valor d_{50} según la Figura 2. La representación gráfica y la valoración se efectúan análogamente a la norma ISO 2591-1, capítulo 8.2.

Se debe entender por valor d_{50} el diámetro de partícula en la distribución de tamaños de partícula acumulativa, en la que un 50 % de las partículas presentan un diámetro de partícula menor o igual que las partículas con el diámetro de partícula del valor d_{50} .

Determinación del residuo de tamizado (Ro-Tap)

Con este método se determina la proporción de partículas más gruesas (> 300 μm) y la proporción de partículas más finas (< 75 μm) de granulados por medio de tamizado. Se emplean una artesa de tamiz, un tamiz de análisis con tejido de tamizado metálico (DIN ISO 565 T.2, anchura de malla nominal 75 μm), un tamiz de análisis con tejido de tamizado metálico (DIN ISO 565 T.2, anchura de malla nominal 150 μm), así como un tamiz de análisis con tejido de tamizado metálico (DIN ISO 565 T.2, anchura de malla nominal 300 μm), respectivamente con 200 mm de diámetro de tamiz. La torre de tamizado se introduce en el orden citado en una máquina tamizadora para análisis Ro-Tap B 8260 con temporizador de la firma Tyler, y se traslada una cantidad de muestra homogénea de 100,00 g del granulado de ácido silícico al tamiz superior. Se colocan la tapa del tamiz y el percutor, y el tamizado se efectúa con un movimiento circular y de golpeteo durante 5 minutos.

Los residuos de tamizado (Ro-Tap) se determinan según

Fracción de tamizado (Ro-Tap, < 75 μm) en % = $(A_9/E) * 100$ %, así como

Fracción de tamizado (Ro-Tap, > 300 μm) en % = $(A_{300}/E) * 100$ %,

con

50 A_S = diferencia de peso del residuo en la artesa de tamizado en g,

A_{300} = diferencia de peso en el tamiz con anchura de malla nominal de 300 μm en g
y E = pesada en g.

Determinación del contenido en óxido de aluminio

5 La determinación del contenido en óxido de aluminio se efectúa en ajuste a la norma DIN EN ISO 3262-18 por medio de espectroscopía de adsorción atómica a la llama con una longitud de onda de 309,3 nm. Se pesan aproximadamente 20 g de un ácido silícico exactamente a 0,01 g en un crisol de platino, y se humedecen con agua destilada. Se añade 1 ml de ácido fluorhídrico concentrado (40 %, p.a.) y se calienta la mezcla en un baño de arena hasta desprendimiento de humo. Poco a poco se añade gota a gota ácido nítrico hasta que el ácido silícico se ha disuelto completamente. Tras evaporación hasta sequedad se disuelve el residuo en 3 ml de ácido clorhídrico concentrado. La disolución refrigerada se traslada cuantitativamente a un vaso medidor de 100 ml y se completan en el mismo a 100 ml con agua destilada. La disolución producida de este modo se analiza según las instrucciones de uso en un espectrómetro de adsorción atómica a la llama (longitud de onda: 309,3 nm, ranura S: 0,7 nm, corriente gaseosa: acetileno/ N_2O). La determinación del contenido en óxido de aluminio se efectúa en la muestra original, aunque el contenido se refiere a la muestra calcinada durante 2 h a 1000°C:

15

$$\% \text{ de Al}_2\text{O}_3 \text{ (referido a sustancia calcinada)} = \frac{\% \text{ de Al}_2\text{O}_3 \text{ (referido a sustancia calcinada)} * 100}{100 \% - \text{pérdida por calcinación en \%}}$$

Determinación de la distribución de tamaños de poro

Tratamiento previo de ácidos silícicos antes de la porosimetría de mercurio

20 Antes de la medición se somete el ácido silícico a un tratamiento de presión. A tal efecto se utiliza una prensa hidráulica manual (Nº de pedido 15011 de la firma Specac Ltd., River House, 97 Cray Avenue, Orpington, Kent BR5 4HE, U.K.). En este caso se pesan 250 mg de ácido silícico en una "Pellet Die" con 13 mm de diámetro interno de la firma Specac Ltd., y se cargan con 1 t según indicación. Esta carga se mantiene 5 s y se ajusta adicionalmente en caso dado. A continuación se descomprime la muestra y se seca durante 4 h a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ en un armario secador de aire circulante.

25 Puesta en práctica de la medición por porosimetría de mercurio

30 El método se basa en la intrusión de Hg según la norma DIN 66133, empleándose un aparato Autopore IV 9500 de la firma Micromeritics. La pesada de ácido silícico en el penetrómetro de tipo 10 se efectúa exactamente a 0,001 g. A continuación se evacua lentamente el penetrómetro a 50 μm de Hg y se deja durante 5 minutos a esta presión. El manejo del aparato Autopore se efectúa según las instrucciones de uso con la versión de software IV 1.05. Cada medición se corrige en una medición en blanco del penetrómetro. El intervalo de medición asciende a 0,0025 - 420MPa, empleándose al menos 136 puntos de equilibrio (criterio específico del aparato de 10 s) (en el intervalo 0,0025 - 0,25MPa: 30 puntos, en el intervalo 0,25 - 15MPa: 53 puntos, 15 - 150MPa: 40 puntos, en el intervalo 150 - 420MPa: 13 puntos). En caso dado, el software añade otros puntos de medida si el volumen de intrusión incremental asciende a $> 0,04\text{ml/g}$. El suavizado de la curva de intrusión se efectúa por medio de la función "diferenciales suaves" del software del aparato.

35

Determinación del índice de finura F. V. (con tratamiento previo de presión), unidad Å

40 El índice de finura F. V. representa el radio medio de poros de agregados internos, es decir, el radio de poroso al que corresponde la superficie de poro $S_0/2$, medido mediante porosimetría de mercurio (S_0 es la superficie que es aportada por todos los poros cuyo diámetro es mayor o igual a 100 Å). Para el cálculo se suponen un ángulo de contacto de 140° y una tensión superficial de 484 mN/m.

Determinación de la proporción de volúmenes de poro V2/V1 (con tratamiento previo de presión)

Proporción de volúmenes de poro V2/V1, sin unidad

45 Ya que los ácidos silícicos se pueden presentar en diversas formas de administración – por ejemplo en forma de polvos, en partículas aproximadamente esféricas o granulados –, también en este caso, para obtener un valor de medición sensiblemente independiente de la forma de administración se debe efectuar previamente un tratamiento de presión mecánico del ácido silícico.

Para el cálculo se suponen un ángulo de contacto de 130 y una tensión superficial de 484 mN/m. El volumen de poro V1 resulta del volumen de poro acumulado en el intervalo de diámetros de poro de 5,5 – 40 nm. El volumen de poro V2 resulta del volumen de poro acumulado en el intervalo de diámetros de poro de 17,5 - 27,5 nm. La proporción de poros en el intervalo V2 resulta del cociente V2/V1.

5 Determinación de la anchura relativa de distribución de tamaños de poro (con tratamiento previo de presión)

Anchura relativa γ , unidad (g nm)/ml

Ya que los ácidos silícicos se pueden presentar en diversas formas de administración – por ejemplo en forma de polvos, en partículas aproximadamente esféricas o granulados –, también en este caso, para obtener un valor de medición sensiblemente independiente de la forma de administración se debe efectuar previamente un tratamiento de presión mecánico del ácido silícico. Para el cálculo se suponen un ángulo de contacto de 140° y una tensión superficial de 480 mN/m. Para determinar la anchura relativa γ de la distribución de tamaños de poro se aplica el siguiente algoritmo a los datos de derivada logarítmica negativa de la curva de intrusión en el intervalo de diámetros de poro de 3,5 nm a 5 μ m. El algoritmo utiliza una ventana móvil, que procede de grandes diámetros de poro, a partir de tres puntos de medición sucesivos de la derivada logarítmica negativa de la curva de intrusión, y forma una parábola a través de los puntos. El máximo de la parábola se define como el máximo A buscado en el caso de un diámetro de poro a. Se controla si el punto a se sitúa en el intervalo de diámetros de poro buscado y representa el máximo global de la derivada logarítmica negativa de la curva de intrusión. Si éste no es el caso, la ventana se desplaza en un punto, se forma de nuevo una parábola, y se repite el proceso hasta que se han cumplido ambos criterios. Entonces se define B como 0,300 A. b representa el diámetro de poro de la curva que es menor que a, en el que se obtiene el valor B por primera vez. Finalmente, la anchura relativa γ de la distribución de tamaños de poro se define como $\gamma = (a-b)/(A-B) = (a-b)/(0,7 A)$, presentando a y b las unidades nanómetros y la unidad (g nm)/ml. En la Figura 1 se representa un desarrollo de curva típico de la derivada logarítmica negativa del volumen de poro acumulado V según la Ecuación 1, respecto al diámetro de poro x con i puntos de medida y las características a, b, A, así como B.

25 Ecuación 1:

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

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

Determinación del índice morfológico

Las medidas se llevaron a cabo bajo aplicación de un aparato FISIONS HRGC Mega 2, equipado con un detector de ionización de llama (FID). Se prensó el ácido silícico durante 2 minutos con una carga de 2 toneladas con una prensa de laboratorio hidráulica de ICL (International Crystal Laboratories), para generar un aglomerado redondo individual de un diámetro de 13 mm y una altura de 5 mm. Este aglomerado se muele después 30 segundos manualmente con una varilla de empuje en un mortero de ágata (30 ml de capacidad 65 mm de diámetro interno). El material molido se tamiza manualmente a continuación a través de 2 tamices de acero refinado con un diámetro de 100 m y una altura de 45 m de la firma Bioblok Scientific. Las mallas de los tamices son 0,425 mm (Mesh 40) y 0,106 mm (Mesh 140). Los tamices están dispuestos en el orden de anchura de malla descendente. Por debajo del último tamiz se encuentra una cubeta de recogida. Este procedimiento se repite con varios aglomerados hasta que está presente suficiente material para llenar la columna. El material que permanece en el tamiz con la anchura de malla de 0,106 mm (fracción de tamizado de 0,425 a 0,106 mm) se emplea para llenar la columna.

La columna cromatográfica se prepara de la siguiente manera: se corta un tubo de acero refinado de diámetro 1/8" a la longitud necesaria. La longitud de la columna depende de la superficie específica del producto sólido a analizar. En este caso se considera: la cantidad de producto sólido en la columna debe presentar una superficie de 20 a 40 m². El fabricante de estos tubos es Interchrom.

- 5 El polvo preparado (véase anterior descripción) se introduce de manera homogénea en la columna cromatográfica mediante un embudo cónico. Se debe asegurar que no se produzcan cavidades en la carga. El detector de ionización de llama se acciona a 150°C, el inyector se calienta a 120°C. Antes del análisis se calienta la columna, calentándose la misma a 160°C en un flujo de helio de 15 l/min durante 15 horas. La determinación de las rectas de n-alcenos y de la nanorugosidad superficial se lleva a cabo a 110°C bajo una tasa de flujo de helio de 20 l/min. Para el detector de ionización de llama se selecciona el ajuste más sensible del detector.

- 15 Los alcanos lineales que se utilizan para la determinación de rectas son n-heptano, n-octano, n-nonano y n-decano. Se efectúan al menos 3 inyecciones para cada disolución, se determinan los tiempos de retención netos y se halla la media de los valores. El tiempo de retención neto de cada disolución resulta de la diferencia de tiempo de retención bruto y tiempo muerto. Para el tiempo muerto sirve como base el tiempo de retención bruto de metano. Los tiempos de retención brutos corresponden al tiempo de retención del punto central del pico cromatográfico (no de la punta de pico). En este caso es importante que los tiempos de retención netos sean dependientes de la cantidad inyectada (esta es la prueba de que se mide bajo las condiciones de dilución ilimitada).

- 20 Las muestras de alcano ramificado y cíclico para la determinación de la nanorugosidad son 2,2,4-trimetilpentano, 2,2-dimetilhexano y ciclooctano. El índice morfológico (IM) se calcula a partir de la proporción del volumen de retención del respectivo alcano ramificado o cíclico $V_G(M)$ y del volumen de retención de un n-alceno $V_G(C)$ que presenta la misma accesibilidad a la superficie de sílice:

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

- 25 De este modo, para 2,2,4-trimetilpentano, 2,2-dimetilhexano y ciclooctano se determina respectivamente un IM. El IM indicado en las reivindicaciones y en la descripción corresponde al valor medio de los tres índices morfológicos determinados anteriormente para 2,2,4-trimetilpentano, 2,2-dimetilhexano y ciclooctano.

Todas las disoluciones inyectadas tienen calidad cromatográfica. Se emplearon los siguientes productos:

- 30 n-heptano, para HPLC, ≥ 99.5% (GC), FLUKA
 n-octano, puriss. p.a., estándar para GC, ≥ 99.8% (GC), FLUKA
 n-nonano, puriss. p.a., estándar para GC, ≥ 99.8% (GC), FLUKA
 n-decano, puriss. purum, ≥ 98.0% (GC), FLUKA
 ciclooctano, purum, ≥ 99.0% (GC), FLUKA
 2,2,4-trimetilpentano, para HPLC, ≥ 99.5% (GC), FLUKA
 2,2-dimetilhexano, purum, ~ 98.0% (GC), FLUKA

- 35 El ácido silícico que está contenido en la mezcla de caucho según la invención se puede producir según un procedimiento que comprende los siguientes pasos:

- 40 a) disposición de una disolución acuosa de un silicato alcalino o alcalinotérreo y/o de una base orgánica y/o inorgánica,
 b) adición con dosificación simultánea de al menos un silicato alcalino y/o alcalinotérreo y al menos un agente de acidificación en esta alimentación bajo agitación a 75 hasta 88°C durante 60 a 120, preferentemente 70 a 90 minutos,
 c) continuación opcional de la adición del agente de acidificación empleado en el paso b) y/u otro agente de acidificación con la misma tasa de dosificación que en el paso b) o una tasa de dosificación modificada hasta que se ha alcanzado un valor de pH de la suspensión de precipitación de 7 a 10, y agitación subsiguiente de la suspensión obtenida a este valor de pH durante 40 a 80 minutos, a temperaturas elevadas de 80 a 98°C,
 45 d) reacidificación con al menos un agente de acidificación a un valor de pH de aproximadamente 5 a aproximadamente 8,
 e) reacidificación con al menos un agente de acidificación a un valor de pH de 4 a 5, siendo la tasa de dosificación del agente de acidificación menor que en el paso d),
 50 f) filtración de la suspensión de precipitación,
 g) lavado de la torta de filtración,
 h) licuefacción opcional de la torta de filtración,
 i) secado,
 j) molturación y/o granulación opcional.

- La alimentación en el paso a) del procedimiento puede ascender aproximadamente a un 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 o un 90 % del volumen final de la precipitación. Los compuestos básicos añadidos a la alimentación se seleccionan en especial a partir del grupo de hidróxidos alcalinos, hidróxidos alcalinotérreos, carbonatos alcalinos, hidrogenocarbonatos alcalinos y silicatos alcalinos. Preferentemente se emplean vidrio soluble y/o hidróxido sódico.
- 5 El valor de pH de la alimentación se sitúa entre 7 y 14, preferentemente entre 10 y 11.
- La adición de al menos un silicato alcalino y/o alcalinotérreo y al menos un agente de acidificación durante el paso b) se efectúa de modo que la precipitación se efectúa en un índice de álcali constante de 15 a 40, de modo especialmente preferente 15 a 25.
- Durante la adición simultánea de silicato alcalino y/o alcalinotérreo en el paso b) se agita íntimamente la mezcla de reacción. En una forma especialmente preferente de realización del procedimiento, en el paso b) y/o c) no solo se agita la disolución de reacción, sino que adicionalmente se introduce energía de cizallamiento por medio de un agregado de cizallamiento para mejorar ulteriormente la dispersabilidad de las partículas obtenidas.
- 10
- A continuación del paso b) se detiene el silicato alcalino y/o alcalinotérreo en el procedimiento.
- Durante uno o varios de los pasos a) a j) se puede efectuar opcionalmente una adición complementaria de sales orgánicas o inorgánicas. Esto se puede llevar a cabo en disolución o como producto sólido, respectivamente de manera continua durante el tiempo de adición del vidrio soluble y del agente de acidificación, o como adición discontinua. También es posible disolver las sales en uno o ambos componentes y añadir éstas con los mismos simultáneamente.
- 15
- Como sales inorgánicas se emplean preferentemente sales alcalinas o alcalinotérreas. En especial se pueden emplear todas las combinaciones de los siguientes iones:
- 20
- Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , H^+ , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HSO_4^- , PO_3^{3-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- , TiO_3^{2-} , ZrO_3^{2-} , ZrO_4^{4-} , AlO_2^- , $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$, BO_4^{3-} . Como sales inorgánicas son apropiadas las sales de ácido fórmico, acético y propiónico. Como catión citense los mencionados iones alcalinos o alcalinotérreos. La concentración de estas sales en la disolución de adición puede ascender a 0,01 hasta 5 mol/l. Preferentemente se emplea Na_2SO_4 como sal inorgánica.
- 25
- Es posible alimentar los agentes de acidificación en los pasos b) a d) del mismo o de diferente modo, es decir, con la misma o con diferente concentración y/o velocidad de alimentación.
- Análogamente, también se puede alimentar silicato alcalino y/o alcalinotérreo a la reacción en los pasos a) y b) del mismo o de diferente modo.
- 30
- Como silicato alcalino y/o alcalinotérreo, además de vidrio soluble (disolución de silicato sódico), también se pueden emplear otros silicatos, como silicato potasio o cálcico. Como agente de acidificación, además de ácido sulfúrico también se pueden emplear otros agentes de acidificación, como HCl, HNO_3 , H_3PO_4 o CO_2 .
- La filtración, la licuefacción (por ejemplo según el documento DE 2447613) y el secado de larga o corta duración de los ácidos silícicos empleados en los pasos f) a i) son de uso común para el especialista, y se pueden consultar, por ejemplo, en la literatura técnica pertinente. La filtración y el lavado de ácido silícico se efectúa preferentemente de modo que la conductividad del producto final ascienda a $< 2000 \mu\text{S}/\text{cm}$ y especialmente a $< 1300 \mu\text{S}/\text{cm}$ (suspensión al 4 % en peso en agua).
- 35
- Tras el paso g), la torta de filtración lavada se licúa preferentemente en el paso h) mediante adición de agua y/o al menos un agente de acidificación, y después se seca. En una forma de realización especial, en el caso de esta licuefacción se puede añadir aluminio durante la licuefacción, preferentemente en forma de un aluminato, de modo especialmente preferente en forma de aluminato sódico. De este modo se puede obtener un contenido en aluminio elevado en el ácido silícico de precipitación resultante.
- 40
- El ácido silícico empleado se seca preferentemente en un secador de corriente, secador de pulverización, secador de pisos, secador de banda, secador de tubo giratorio, secador flash, secador spin-flash o torre de pulverización. 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. Se puede llevar a cabo un secado en torre de pulverización, a modo de ejemplo, como se describe en el documento EP 0937755.
- 45

Tras el secado, en caso dado se puede llevar a cabo una molturación y/o granulación con un compactador de cilindros. Tras el paso de secado o la molturación en forma de un polvo, el ácido silícico de precipitación contenido en la mezcla de caucho según la invención se presenta preferentemente en forma de un polvo con un tamaño de partícula d_{50} de 1 a 80 μm , determinado por medio de difracción de láser. Las partículas en forma de polvo pueden presentar una forma externa irregular, pero también regular, es decir, también pueden ser, por ejemplo, partículas aproximadamente esféricas. De modo especialmente preferente, tras un secado en torre de pulverización, el ácido silícico de precipitación se presenta en forma de partículas aproximadamente esféricas (microgranulado) con un tamaño de partícula d_{50} 80 a 1000 μm , establecido mediante determinación de residuo de tamizado (Alpine). En el caso citado en último lugar, el ácido silícico se produce preferentemente por medio de secado en torre de pulverización, como se describe en el documento EP 0937755, y muestra una forma externa característica de este método de secado (véase figuras en el documento EP 0937755). De modo muy especialmente preferente, el ácido silícico de precipitación se presenta en forma de granulados ($d_{50} > 1000 \mu\text{m}$ (residuo de tamizado Alpine)) y, tras la granulación, presenta una distribución de tamaños de partícula tal que al menos un 80 % en peso de partículas son mayores que 300 μm , y un máximo de un 10 % en peso son menores que 75 μm , por medio de la determinación de residuo de tamizado (Ro-Tap).

Para la producción de ácido silícico con superficie rugosa se ha mostrado muy especialmente apropiado el secado spin-flash con subsiguiente granulación por cilindros. La granulación se puede llevar a cabo, a modo de ejemplo, con una prensa de cilindros de tipo WP 50N/75 de la firma Alexanderwerk AG, Remscheid. En este caso, el producto pulverulento se puede ventilar a través de un sistema de alimentación horizontal con husillo simple a través de un sistema de vacío, e introducir uniformemente entre los cilindros dispuestos verticalmente, depositados a ambos lados, sin adición ulterior de agentes aglutinantes o líquidos. En este caso, el polvo se prensa para dar una darta, y se lleva al máximo tamaño de granulado deseado por medio de una trituradora.

La mezcla de caucho según la invención contiene al menos un caucho diénico, que se selecciona a partir del grupo constituido por poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético y/o polietileno y/o polibutadieno y/o copolímero de estireno-butadieno y/o copolímero de estireno-butadieno polimerizado en disolución y/o copolímero de estireno-butadieno polimerizado en emulsión y/o terpolímero de estireno-isopreno-butadieno y/o caucho de butilo y/o caucho de halobutilo y/o caucho de etileno-propileno-dieno y/o caucho de cloropreno.

El caucho diénico o los cauchos diénicos empleados, citados anteriormente, puede o pueden estar modificados en este caso con grupos hidroxilo y/o con grupos epoxi y/o con grupos siloxano y/o con grupos amino primarios o secundarios y/o grupos alcoxisililo y/o grupos carboxilo y/o grupos mercapto y/o grupos aminosiloxano y/o grupos ulteriores conocidos por el especialista. El caucho diénico también puede no estar funcionalizado, de modo que en la mezcla de caucho están funcionalizados todos los cauchos, una parte de los cauchos, o bien no está funcionalizado ningún caucho.

Una superficie según CTAB específica elevada del ácido silícico de precipitación es condición básica para un potencial de refuerzo suficientemente bueno. Por lo tanto, el ácido silícico de precipitación empleado presenta una superficie según CTAB $\geq 150 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente de 160 a 220 m^2/g , de modo especialmente preferente de 160 a 190 m^2/g , y de modo muy especialmente preferente de 165 a 185 m^2/g .

La superficie específica según BET (véase S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938)) describe la influencia del ácido silícico de precipitación sobre el comportamiento de incorporación en la mezcla de caucho, las propiedades de la mezcla cruda, así como la cinética de vulcanización. En otra forma de realización especial, el ácido silícico de precipitación empleado presenta una superficie según BET de $\geq 150 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente de 150 a 220 m^2/g , de modo especialmente preferente de 160 a 210 m^2/g , y de modo muy especialmente preferente de 165 a 195 m^2/g .

El índice DPB del ácido silícico de precipitación empleado, suficientemente elevado, asegura la dispersabilidad suficientemente buena en la mezcla de caucho. Por lo tanto, el ácido silícico de precipitación presenta un índice DBP de 180 a 350 g/(100 g), preferentemente de 180 a 300 g/(100 g) y de 190 a 290 g/(100 g), de modo especialmente preferente de 200 a 280 g/(100 g), y de modo muy especialmente preferente de 210 a 270 g/(100 g). En una forma de realización preferente, el índice DBP asciende a 200 hasta 350 g/(100 g), de modo especialmente preferente 210 a 350 g/(100 g), de modo muy especialmente preferente 220 a 350 g/(100 g), en especial preferentemente 230 a 320 g/(100 g), y de modo especialmente preferente 240 a 290 g/(100 g) para polvo, y en partículas aproximadamente esféricas (microgranulado). En otra forma de realización preferente, el índice DBP asciende a 180 hasta 300 g/(100 g), de modo especialmente preferente 190 a 280 g/(100 g), de modo muy especialmente preferente 200 a 260 g/(100 g), en especial preferentemente 210 a 250 g/(100 g), y de modo especialmente preferente 210 a 240 g/(100 g) para granulados.

5 Como condición ulterior importante para un comportamiento de abrasión mejorado de la mezcla de caucho se ha mostrado que el ácido silícico de precipitación empleado debe presentar una distribución de tamaños de partícula limitada y homogénea. La anchura de distribución de tamaños de partícula, determinada por medio de centrifugadora de discos, se caracteriza en este caso mediante la semianchura de reflejo normalizada en la posición del reflejo (inglés: half width/peak) y la homogeneidad se caracteriza por medio del cociente $d_{25\%}/d_{75\%}$. Por lo tanto, se daría la máxima homogeneidad posible teóricamente en un valor de 1,0. Cuanto más se aproxima a 1,0 esta proporción, tanto mejor, es decir, más homogéneo es el ácido silícico de precipitación.

10 Por lo tanto, el ácido silícico de precipitación presenta una semianchura de reflejo normalizada a la posición del reflejo (half width/peak) $\leq 0,95$, preferentemente $\leq 0,90$, de modo especialmente preferente 0,50 a 0,90, y de modo especialmente preferente 0,65 a 0,90.

Además, el ácido silícico de precipitación empleado presenta una proporción de homogeneidad $d_{25\%}/d_{75\%}$ de 1,00 a 1,80, preferentemente 1,20 a 1,80, de modo especialmente preferente 1,30 a 1,80, y de modo muy especialmente preferente 1,40 a 1,75.

15 Un punto de vista esencial de la presente invención es, entre otros, que es necesario un índice de finura $F.V._{(prensado)}$, que se sitúa en un intervalo de 100 a 140 Å y preferentemente 100 a 130 Å, para un refuerzo homogéneo. Este intervalo de tamaños de poro corresponde predominantemente al volumen de poro entre las partículas primarias autovulcanizadas para dar agregados de ácido silícico, y permite una información sobre su agregación. La anchura relativa $\gamma_{(prensado)}$ del ácido silícico empleado es muy limitada, de modo que se pueden verificar solo pequeñas fluctuaciones entre las partículas. Ésta es una condición esencial para un refuerzo homogéneo y uniforme y, por consiguiente, para un buen comportamiento de abrasión. La anchura relativa $\gamma_{(prensado)}$ de la distribución de tamaños de poro se sitúa en $\leq 2,8$ (g nm)/ml, preferentemente en el intervalo de 1,0 a 2,7 (g nm)/ml, de modo especialmente preferente de 1,3 a 2,6 (g nm)/ml, y de modo muy especialmente preferente de 1,5 a 2,5 (g nm)/ml, así como de 1,7 a 2,4 (g nm)/ml.

25 En una forma de realización preferente, el ácido silícico de precipitación empleado, como ya se ha mencionado anteriormente, se distingue por una rugosidad de superficie especialmente elevada y, por consiguiente, una unión del agente de copulación especialmente conveniente. El índice morfológico, IM, de los ácidos silícicos de precipitación se sitúa en 0,20 a 0,85, preferentemente en 0,30 a 0,80, de modo especialmente preferente 0,40 a 0,80, y de modo muy especialmente preferente 0,50 a 0,80.

30 El volumen de poro de mercurio V_1 corresponde al volumen de poro de los poros con un diámetro < 400 Å, que tienen una fuerte influencia sobre el refuerzo. En el ácido silícico de precipitación empleado se ha mostrado que es ventajoso que una parte esencial de este volumen de poro V_2 esté formada por poros con un diámetro de 175 a 275 Å. Si éste es el caso y, como se ha descrito anteriormente, la anchura relativa $\gamma_{(prensado)}$ de los poros y el índice de finura $F.V._{(prensado)}$ se sitúan en los intervalos citados en la reivindicación 1, se hallaron valores de abrasión especialmente buenos, de modo que el ácido silícico de precipitación presenta preferentemente una proporción de volúmenes de poro $V_2/V_1_{(prensado)}$ de 0,20 a 0,75, de modo especialmente preferente 0,25 a 0,6, de modo muy especialmente preferente 0,30 a 0,60, y en especial preferentemente de 0,3 a 0,55.

40 En una forma especial de realización de la presente invención, el ácido silícico de precipitación empleado contiene aluminio, ascendiendo el contenido en aluminio en forma de Al_2O_3 en el intervalo de un 0,1 a un 5 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 2 % en peso, de modo especialmente preferente de un 0,2 a un 1 % en peso, y de modo muy especialmente preferente de un 0,3 a un 0,8 % en peso. Sorprendentemente se ha mostrado que, mediante el contenido en aluminio elevado, se mejoran las propiedades de mezcla bruta de una mezcla de caucho cargada con tal ácido silícico de precipitación. De este modo se muestra un bajo mínimo de momento de giro en el ensayo de MDR (isotermas de vulcanización) y un comportamiento de vulcanización rápido y, por lo tanto, mejorado. Por consiguiente, a las ventajas del ácido silícico de precipitación empleado con menos de un 0,1 % en peso de Al_2O_3 se pueden añadir otras ventajas frente a ácidos silícicos del estado de la técnica a través de la adición de Al_2O_3 .

50 Se puede mejorar aún más la capacidad de unión del agente de copulación si en la superficie del ácido silícico de precipitación está presente un número suficientemente elevado de grupos silanol, ya que los grupos silanol representan los puntos de unión para el agente de copulación. Por lo tanto, en otra forma de realización preferente, el ácido silícico de precipitación presenta un índice Sears modificado Vol 2 de 13 a 30 ml/(5 g), preferentemente 15 a 29 ml/(5 g), de modo especialmente preferente 17 a 28 ml/(5 g), y de modo muy especialmente preferente 23 a 27 ml/(5 g).

El ácido silícico de precipitación empleado se puede presentar en diferentes formas de administración. Por ejemplo en forma de un polvo con un tamaño de partícula d_{50} de 1 a 80 μm determinado por medio de difracción de láser.

Las partículas en forma de polvo pueden presentar una forma externa irregular, pero también regular, es decir, también pueden ser, por ejemplo, partículas aproximadamente esféricas. El ácido silícico de precipitación se presenta preferentemente en forma de partículas aproximadamente esféricas (microgranulado) con un tamaño de partícula d_{50} 80 a 1000 μm , establecido mediante determinación de residuo de tamizado (Alpine). En el caso citado en último lugar, el ácido silícico se produce preferentemente por medio de secado en torre de pulverización, como se describe en el documento EP 0937755, y muestra una forma externa característica de este método de secado (véase figuras en el documento EP 0937755). De modo especialmente preferente, el ácido silícico de precipitación se presenta en forma de granulados ($d_{50} > 1000 \mu\text{m}$ (residuo de tamizado Alpine)) y, tras la granulación, presenta una distribución de tamaños de partícula tal que al menos un 80 % en peso de partículas son mayores que 300 μm , y un máximo de un 10 % en peso son menores que 75 μm , por medio de la determinación de residuo de tamizado (Ro-Tap). Sorprendentemente se descubrió que la forma de administración como granulado es especialmente apropiada para conservar los efectos generados por la superficie rugosa del ácido silícico, de modo que ésta no se pierda mediante el transporte.

Todos los intervalos preferentes citados se pueden ajustar independientemente entre sí.

La proporción cuantitativa de ácido silícico de precipitación empleado asciende preferentemente a 1 hasta 300 phr, de modo especialmente preferente 1 a 250 phr, y de modo muy especialmente preferente 1 a 200 phr.

El dato phr empleado en este documento (parts per hundred parts of rubber by weight) es en este caso el dato cuantitativo habitual para recetas de mezcla en la industria del caucho. En este caso, la dosificación de las partes en peso de sustancias aisladas se refiere siempre a 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos sólidos presentes en la mezcla.

Por lo demás, la mezcla de caucho contiene un agente de copulación en cantidades de 0,1 - 20 phr, preferentemente 0,5 - 15 phr, de modo especialmente preferente 1 - 10 phr. El agente de copulación sirve para la mejora de la elaborabilidad y para la unión de ácido silícico y otras cargas polares, presentes en caso dado, en la matriz polimérica, y reacciona con los grupos silanol superficiales del ácido silícico u otros grupos polares durante el mezclado del caucho, o bien de la mezcla de caucho (in situ), o ya antes de la adición de la carga al caucho en el sentido de un tratamiento previo (modificación previa). Como agente de copulación se emplea preferentemente silano, y en este caso se pueden emplear todos los agentes de copulación de silano conocidos por el especialista. En la mezcla de caucho se pueden emplear adicionalmente 0 - 100 phr, preferentemente 0 - 80 phr, pero al menos 0,1 phr, en especial al menos 0,5 phr, de al menos un hollín. En este caso se pueden emplear todos los tipos de hollín empleados en la industria del caucho. Además, también pueden estar presentes otras cargas en la mezcla de caucho. En el caso de otras cargas se puede tratar, por ejemplo, de materiales fibrosos (fibras naturales o sintéticas), talco, creta, harina de goma, óxidos metálicos, diversos microgeles, o bien geles de caucho y/u otros carbonatos o silicatos, o similares.

Otros aditivos incluye esencialmente plastificantes, ceras, agentes antienviejamiento, agentes auxiliares de masticación y activadores. La proporción cuantitativa de la cantidad total de aditivos asciende a 3 hasta 150 phr, preferentemente 3 a 100 phr, de modo especialmente preferente 5 a 80 phr.

La mezcla de caucho según la invención contiene además 0,1 - 100 phr, preferentemente 0,1 - 80 phr, de al menos un aceite plastificante, siendo el aceite plastificante un aceite mineral que se selecciona a partir del grupo constituido por DAE (Distilled Aromatic Extracts) y/o RAE (Residual Aromatic Extract) y/o TDAE (Treated Distilled Aromatic Extracts) y/o MES (Mild Extracted Solvents) y/o aceites nafténicos.

En la mezcla de caucho también pueden estar presentes 0 - 20 phr de al menos otro plastificante adicional. Este plastificante ulterior puede ser un plastificante sintético y/o un ácido graso y/o un derivado de ácido graso y/o una resina y/o un caucho facticio.

La producción de la mezcla de caucho según la invención se efectúa según procedimientos habituales en la industria del caucho, produciéndose en primer lugar, en una o varias etapas de mezclado, una mezcla básica con todos los componentes, excepto el sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen sobre la vulcanización). Mediante adición del sistema de vulcanización en una última etapa de mezclado se genera la mezcla acabada. La vulcanización de la mezcla acabada de caucho se lleva a cabo en presencia de azufre o donadores de azufre, pudiendo actuar algunos donadores de azufre simultáneamente como aceleradores de vulcanización. El azufre o los

5 donadores de azufre se añaden a la mezcla de caucho en el último paso de mezclado en las cantidades habituales para el especialista (0.4 a 4 phr, azufre preferentemente en cantidades de 1.5 a 2.5 phr). La mezcla acabada se elabora ulteriormente, por ejemplo a través de un proceso de extrusión, y se lleva a la forma correspondiente. Para empleo en neumáticos para vehículos, la mezcla se lleva preferentemente a la forma de una banda de rodadura, y se aplica como es sabido en la producción de la pieza bruta de neumático para vehículos. No obstante, las bandas de rodadura se pueden arrollar también en forma de una banda de mezcla de caucho estrecha sobre una pieza bruta de neumático. En los neumáticos es irrelevante si las bandas de rodadura totales se han producido a partir de una única mezcla o presenta, por ejemplo, una estructura de cubierta y base, ya que es importante que al menos la superficie que entra en contacto con la calzada se haya producido a partir de la mezcla de caucho según la invención.

10 La invención se explica ahora más detalladamente por medio de ejemplos comparativos y de realización, pero sin estar limitada a estos ejemplos. La Tabla 2 muestra tanto los componentes de mezcla, como también las correspondientes propiedades físicas de las mezclas de caucho por medio de resultados de ensayo en diversos cuerpos de ensayo. En el caso de los ejemplos de mezcla con las letras iniciales V se trata de mezclas comparativas con ácidos silícicos de precipitación disponibles comercialmente, en el caso de los ejemplos de mezcla con las letras iniciales E se trata mezclas de caucho según la invención con ácidos silícicos de precipitación según las características de la reivindicación 1. La Tabla 3 presenta las características de los ácidos silícicos empleados.

15 La producción de la mezcla a nivel de laboratorio se efectuó según el procedimiento descrito anteriormente en un mezclador tangencial de laboratorio. A partir de todas las mezclas se produjeron cuerpos de ensayo mediante vulcanización, y con estos cuerpos de ensayo se determinaron propiedades de material típicas para la industria del caucho. Para los ensayos en cuerpos de ensayo descritos anteriormente se aplicaron los siguientes procedimientos de ensayo:

- 20 ◦ dureza Shore-A a temperatura ambiente según la norma DIN 53 505
- elasticidad de rebote a 70°C según la norma DIN 53 512
- 25 ◦ valor de tensión en el caso de un 300 % de dilatación estática a temperatura ambiente según la norma DIN 53 504
- abrasión según Grosch conforme a Grosch, K.A., the 131th ACS Rubber Div. Meeting, No. 97 (1987) y Grosch, K.A. et al., Kautschuk Gummi Kunststoffe, 50, 841 (1997)

30 El dato phr empleado en este documento (parts per hundred parts of rubber by weight) es en este caso el dato cuantitativo habitual para recetas de mezcla en la industria del caucho. En este caso, la dosificación de las partes en peso de sustancias aisladas se refiere siempre a 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos sólidos presentes en la mezcla. Como se puede extraer de la Tabla 3, las mezclas de caucho E1 a E5 según la invención presentan una clara mejora respecto al comportamiento de abrasión, con dureza constante. La ventaja de la abrasión se duplica incluso en parte, véase E2 y E3. Simultáneamente, el comportamiento de resistencia a la rodadura, representado mediante el valor de elasticidad de rebote a 70°C, y el comportamiento de dilatación permanecen en un nivel comparable.

Tabla 2

Componentes	Unidad	V1	V2	E1	E2	E3	E4	E5
Matriz de caucho ^a	Phr	100	100	100	100	100	100	100
Ácido silícico A ¹	Phr	92						
Ácido silícico B ²	Phr		92					
Ácido silícico C	Phr			92				
Ácido silícico D	Phr				92			
Ácido silícico E	Phr					92		
Ácido silícico F	Phr						92	
Ácido silícico G	Phr							92

ES 2 713 861 T3

Componentes	Unidad	V1	V2	E1	E2	E3	E4	E5
Plastificante ^b	Phr	24	24	24	24	24	24	24
Agente antienviejamiento	Phr	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
ZnO, ácido esteárico y agentes auxiliar de proceso	Phr	8	8	8	8	8	8	8
Silano ^c	Phr	8	8	8	8	8	8	8
Acelerador	Phr	4	4	4	4	4	4	4
Azufre	Phr	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Propiedades								
Dureza a RT	Shore A	61	61	61	61	61	61	61
Recuperación 70°C	N/mm ²	36.9	36.5	36	36.8	37	36.4	37
Valor de tensión 300 %	MPa	4.9	5	5.2	5.2	5.3	5.4	5.3
Abrasión (Grosch)	%	100	130	190	200	200 .	195	180

^a Composición de la matriz de caucho: 17 phr NR (SMR 20, AC Regional Rubber), 43 phr BR (Buna CB 24, Lanxess), 40 phr SSSBR (Budene 7076, Goodyear Chemicals)
^b Plastificante: TDAE
^c Silano: Silquest A-1589 Silane, General Electric SP
¹ Ultrasil 7000 GR, Evonik Degussa GmbH
² Zeosil 1165 MP, Rhodia Deutschland GmbH

Tabla 3

Propiedad	Unidad	A ¹	B ²	C	D	E	F	G
BET	m ² /g	173	152	185	190	183	170	172
CTAB	m ² /g	157	159	177	174	176	162	152
DBP	g/(100g)	235	240	221	216	261	222	224
Índice Sears modificado Vol 2	ml/(5 g)	15,9	20,2	25,8	25,2	25,1	26,3	24,7
Centrifugadora CPS Disc								
Semianchura/reflejo		1,07	0,91	0,82	0,79	0,84	0,78	0,81
Proporción d25%/d75%		1,86	1,70	1,63	1,58	1,63	1,57	1,59
Porosimetría de Hg con tratamiento previo de presión								
Anchura relativa $\gamma_{(gepresst)}$	nm g	3,20	3,09	2,06	1,89	1,89	2,27	1,95
V2/V1 _(prensado)		0,65	0,68	0,46	0,36	0,39	0,7	0,66
Índice de finura F.V. _(gepresst)	Å	123	129	105	101	102	128	121
Porosimetría de Hg con tratamiento previo de presión								
Anchura relativa γ	nm g	3,61	4,60	2,43	1,93	2,39	2,07	2,06
V2/V1		0,57	0,55	0,61	0,64	0,65	0,72	0,69
Índice de finura F.V.	Å	145	148	119	119	130	137	134
Índice morfológico (IM) (valor medio)		0,85	0,86	0,66	0,63	0,62	0,69	0,72

¹ Ultrasil 7000 GR, Evonik Degussa GmbH
² Zeosil 1165 MP, Rhodia Deutschland GmbH

REIVINDICACIONES

- 1.- Mezcla de caucho caracterizada por la siguiente composición
- al menos un caucho dienico y
 - al menos un ácido silícico de precipitación con una superficie según CTAB mayor o igual a 150 m²/g y una superficie según BET mayor o igual a 150 m²/g, y un índice DBP entre 180 y 350 g/100 g y una semianchura de reflejo normalizada a la posición del reflejo menor o igual a 0,95, y una proporción de homogeneidad d 25 % respecto a d 75 % de 1,00 a 1,80, y una anchura relativa γ , prensado 5 s con 1 t, menor o igual a 2,8 (g nm)/ml y un índice de finura F.V., prensado 5 s con 1 t, 100 y 140 Å, y
 - otros aditivos.
- 2.- Mezcla de caucho según la reivindicación 1, caracterizada por que el ácido silícico de precipitación presenta un índice morfológico IM de 0,20 a 0,85.
- 3.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada por que el ácido silícico de precipitación presenta una proporción de volúmenes de poro (V2/V1), prensado 5 s con 1 t, de 0,2 a 0,75.
- 4.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el ácido silícico de precipitación presenta un contenido en Al₂O₃ de un 0,1 a un 50 % en peso.
- 5.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el ácido silícico de precipitación presenta un índice de finura F.V., prensado 5 s con 1 t, de 100 a 130 Å.
- 6.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el ácido silícico de precipitación presenta una anchura relativa γ , prensado 5 s con 1 t, de la distribución de tamaños de poro de 1,5 a 2,5 (g nm)/ml.
- 7.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que el ácido silícico de precipitación presenta una semianchura de reflejo normalizada a la posición del reflejo de 0,65 a 0,9.
- 8.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que el ácido silícico de precipitación presenta una proporción de homogeneidad d 25 % respecto a d 75 % de 1,20 a 1,80.
- 9.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que el ácido silícico de precipitación presenta una superficie según BET de 160 a 210 m²/g y/o una superficie según CTAB de 160 a 190 m²/g y/o un índice morfológico IM de 0,50 a 0,80 y/o una proporción de volúmenes de poro V2/V1 (prensado 5 s con 1 t) de 0,3 a 0,6 y/o un contenido en Al₂O₃ de un 0,1 a un 2 % en peso y/o un índice Sears modificado Vol 2 de 23 a 27 ml/(5 g).
- 10.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que, en el caso del ácido silícico de precipitación, se trata de un granulado con una distribución de tamaño de partícula que está configurado de modo que, por medio de la determinación de residuo de tamizado (Ro-Tap), al menos un 80 % de las partículas son mayores que 300 μ m, y un máximo de un 10 % en peso son menores que 75 μ m, o de un polvo con un tamaño medio de partícula d₅₀ de 15 a 80 μ m, determinado por medio de difracción de láser, o de partículas esféricas con un tamaño de partícula d₅₀ de 80 μ m a 1000 μ m, establecido por medio de determinación de residuo de tamizado (Alpine).
- 11.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que el ácido silícico de precipitación está unido a la matriz polimérica a través de un agente de copulación.
- 12.- Mezcla de caucho según la reivindicación 11, caracterizada por que la cantidad de agente de copulación asciende a 0,1 – 20 phr.
- 13.- Empleo de una mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 12 para la producción de un neumático.
- 14.- Empleo de una mezcla de caucho según la reivindicación 13 para la producción de la banda de rodadura de un neumático y/o de la mezcla interna de un neumático, incluyendo pared lateral, núcleo interno, ápex, cinturón, hombro, perfil de cinturón, squeegee, carcasa, refuerzo de talón y/o vendaje.

15.- Empleo de una mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 12 para la producción de un cinturón y/o una correa.

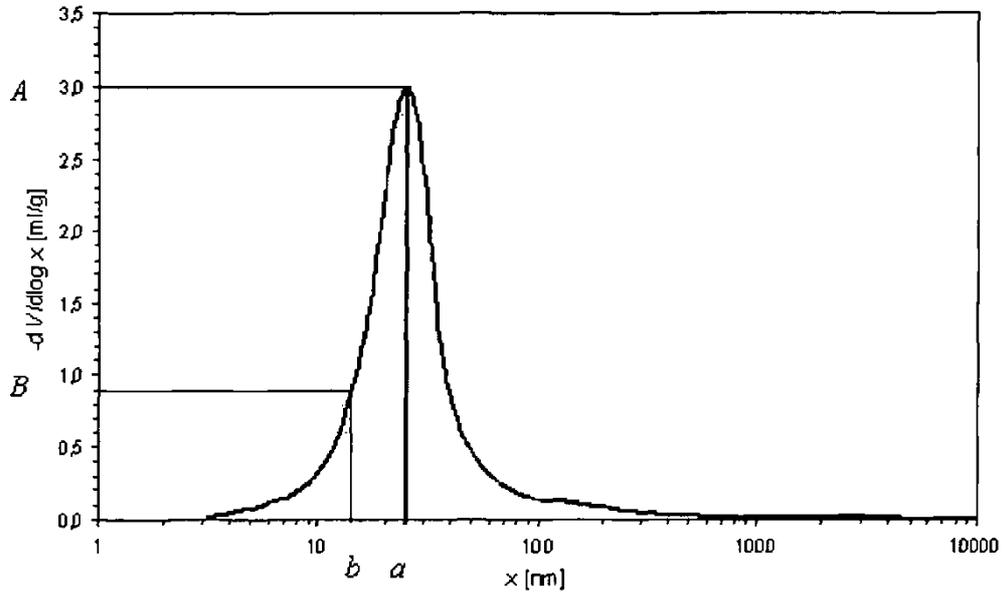


Figura 1: desarrollo de curva típica de la derivada logarítmica negativa del volumen de poro acumulado V respecto al diámetro de poro x con las características a , b , A y B .

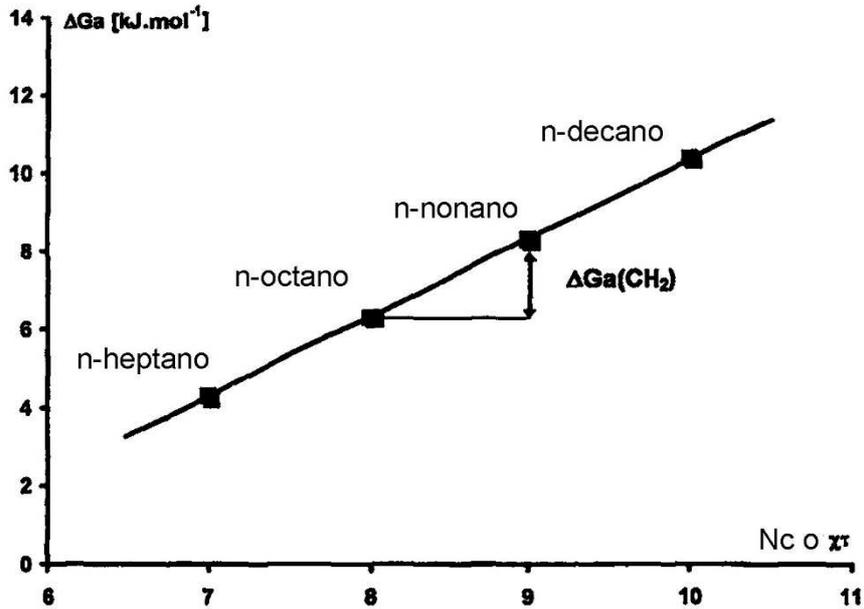


Figura 2: ejemplo de recta de n-alcamos para la determinación del índice morfológico.