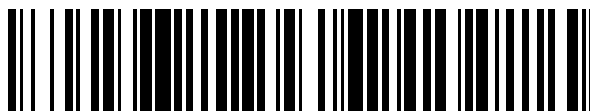


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 350 743**

51 Int. Cl.:

C01B 33/193 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.01.2004 PCT/EP2004/050004**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.08.2004 WO04065443**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2004 E 04700700 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **21.09.2016 EP 1590297**

54 Título: **Ácidos silícicos precipitados especialmente para aplicaciones en cauchos**

30 Prioridad:

22.01.2003 DE 10302301
13.12.2003 DE 10358466

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
16.05.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LUGINSLAND, DETLEF;
WEHMEIER, ANDRÉ;
STENZEL, OLEG y
UHRLANDT, STEFAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

DESCRIPCIÓN

Ácidos silícicos precipitados especialmente para aplicaciones en cauchos

Memoria descriptiva

5 El presente invento se refiere a unos ácidos silícicos de precipitación, que tienen una microporosidad extremadamente pequeña y una alta actividad en cauchos vulcanizados, a un procedimiento para su producción y a su utilización como un material de carga para mezclas de cauchos vulcanizados.

10 El empleo de ácidos silícicos de precipitación en mezclas de elastómeros, tales como por ejemplo mezclas para superficies de rodadura de cubiertas es conocido desde hace mucho tiempo (documento de patente europea EP 0 501 227). Para la utilización de ácidos silícicos como un material de carga reforzador en mezclas de cauchos, tal como encuentran utilización, entre otros usos, para la producción de cubiertas rellenas con aire (neumáticas) y artículos técnicos de cauchos vulcanizados, se plantean altos requisitos. Ellos deben de ser incorporables y dispersables con facilidad y de buena manera en el caucho, y en unión con un reactivo de acoplamiento, preferiblemente con un compuesto orgánico de silicio bifuncional, pasar a formar una unión química con el caucho, que conduce al alto refuerzo pretendido de la mezcla para caucho vulcanizado. La propiedad de refuerzo puede ser 15 afianzada en particular con unos altos valores de tensiones estáticas y con un bajo valor de la abrasión. Para la propiedad de refuerzo de los ácidos silícicos tienen una importancia decisiva en particular el tamaño de las partículas, la morfología de las superficies, la actividad superficial así como la capacidad de sujeción del reactivo de acoplamiento.

20 En aplicaciones de cauchos vulcanizados encuentran utilización usualmente unos ácidos silícicos de precipitación con unos diámetros de las partículas primarias de 10 a 50 nm. El diámetro de las partículas primarias puede ser determinado p.ej. mediante la evaluación de imágenes de la espectroscopia electrónica por transmisión (TEM) (R. H. Lange, J. Bloedom: "Das Elektronenmikroskop, TEM + REM [el microscopio electrónico, TEM + REM], editorial Thieme, Stuttgart, Nueva York (1981)). Las superficies medidas mediante la adsorción de la pequeña molécula de nitrógeno N₂, que en lo sucesivo se designan como superficie según BET, (compárese la cita de S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers" [adsorción de gases en capas multimoleculares], J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938)), están situadas típicamente en el intervalo de 50 a 200 m²/g, de manera preferida de 110 a 180 m²/g. La superficie accesible para el caucho es determinada mediante la adsorción de la molécula de bromuro de N-cetil-N,N,N-trimetil-amonio, de mayor tamaño, que en lo sucesivo se designa como superficie según CTAB (compárese Janzen, Kraus, Rubber Chem. Technol. 44, 1287 (1971)). Para la realización exacta de las 30 mediciones, se dan datos detallados en la evolución ulterior del texto. La diferencia entre las superficies según BET y según CTAB se puede designar en lo sucesivo como microporosidad y reproduce la superficie del ácido silícico, que no es accesible para el caucho y por consiguiente no puede actuar reforzando. Usualmente la relación de BET/CTAB de ácidos silícicos activos usuales en el comercio es > 1,05, lo cual indica un grado correspondientemente alto de microporosidad.

35 Además, es conocido para un experto en la especialidad el hecho de que unos compuestos de bajo peso molecular, tales como p.ej. los compuestos orgánicos de silicio bifuncionales y los agentes aceleradores de la vulcanización pueden fisi- y quimisorberse (sorberse física y químicamente) en los poros del ácido silícico microporoso y por consiguiente ya no pueden ejercer su función como agentes mediadores de adhesión al caucho o como agentes aceleradores de la vulcanización, para la reticulación del caucho.

40 Además, es conocido para un experto en la especialidad que el reactivo de acoplamiento, usualmente un compuesto orgánico de silicio bifuncional, conocido a partir de la cita (S. Wolff, "Chemical Aspects of Rubber Reinforcement by Fillers" [aspectos químicos del refuerzo de un caucho mediante materiales de carga], Rubber Chem. Technol. 69, 325 (1996)), debe modificar de la manera más homogénea y cuantitativa que sea posible a la superficie eficaz para el caucho. La modificación puede efectuarse mediante una previo cubrimiento del ácido silícico en sustancia o en 45 solución/suspensión (ex-situ) (U. Görl, R. Panenka, "Silanisierte Kieselsäuren - Eine neue Produktklasse für zeitgemäße Mischungsentwicklung" [ácidos silícicos silanizados – una nueva clase de productos para el desarrollo moderno de la mezcladura], Kautsch. Gummi Kunstst. 46, 538 (1993)) así como durante el proceso de mezcladura (in-situ) (H.-D. Luginsland, "Processing of Silica/Silane-Filled Tread Compounds" [tratamiento de composiciones para cubiertas cargadas con sílice/silanos], artículo (paper) n° 34, presentado en el congreso (Meeting) de ACS, 4-6 de Abril de 2000, Dallas, Texas/EE.UU.), constituyendo la modificación in situ el procedimiento que se ha de preferir y que también es usualmente utilizado. Con el fin de garantizar una silanización rápida y cuantitativa de la superficie eficaz para el caucho es por lo tanto necesario enriquecer la superficie de una manera deliberada con grupos silanoles reactivos, con los cuales puede efectuarse la sujeción del compuesto orgánico de silicio. La estructura entre conglomerados de ácidos silícicos es determinada usualmente mediante la medición del DBP (J. Behr, G. Schramm, "Über die Bestimmung der Ölzahl von Kautschukfüllstoffen mit dem Brabender-Plastographen" [acerca de la determinación del índice de aceite de materiales de carga para cauchos con el plastógrafo de Brabender, Gummi Asbest Kunstst. 19, 912 (1966)). Es necesario un alto índice de DBP con el fin de garantizar una óptima dispersión del material de carga en el caucho. Una humedad > 4 % es necesaria con el fin de garantizar una silanización rápida y completa de la superficie del ácido silícico con un compuesto orgánico de silicio (U. Görl, A. Hunsche, A. Müller, H. 55

G. Koban, "Investigations into the Silica/Silane Reaction System" [investigaciones en el sistema de reacción de sílice/silanos], Rubber Chem. Technol. 70, 608 (1997)).

A partir del documento de solicitud de patente japonesa JP 2002179844 se conocen mezclas de cauchos vulcanizados con ácidos silícicos, en las cuales la diferencia entre las superficies según BET y según CTAB de los ácidos silícicos es menor que $1 \text{ m}^2/\text{g}$. El alto número de Sears V_2 como medida del número de grupos silanoles que es necesario para tener una alta actividad en comparación con el compuesto orgánico de silicio bifuncional, y el alto índice de DBP, que es necesario para una dispersión muy buena en el caucho vulcanizado, no se mencionan. Ambas magnitudes son sin embargo decisivas, junto a la pequeña microporosidad, para obtener un alto grado de refuerzo de la mezcla para caucho vulcanizado y, como consecuencia de ello, una buena abrasión en carretera.

- 5 En lo que se refiere a la producción de ácidos silícicos, son conocidos para un experto en la especialidad diferentes procedimientos. Así, unas precipitaciones a un valor constante del pH se describieron en el documento de solicitud de patente europea EP 0 937 755. Unos ácidos silícicos, que habían sido precipitados con un exceso constante de cationes, fueron divulgados en el documento de patente alemana DE 101 24 298. En el documento de solicitud de patente alemana DE 101 12 441 A1, en el documento de solicitud de patente europea EP 0 755 899 A2 y en el documento de patente de los EE.UU US 4.001.379 se describen unas precipitaciones con un índice de álcali constante (índice AZ).

Los ácidos silícicos para aplicaciones en cauchos vulcanizados se producen en general de acuerdo con un procedimiento, en el cual la precipitación se efectúa a unas temperaturas comprendidas entre 60 y 95 °C y a un valor constante del pH comprendido entre 7 y 10, véase, p.ej. el documento EP 0 901 986 A1.

- 20 A partir del documento EP 0983 966 se conocen unos ácidos silícicos de precipitación, que están modificados con organosilanos y que se pueden emplear en cubiertas de neumáticos.

La meta del presente invento es la de poner a disposición unos nuevos ácidos silícicos de precipitación fácilmente dispersables, que se puedan incorporar en mezclas de elastómeros y mejoren sus propiedades. Además, se debe poner a disposición un procedimiento para la producción de los correspondientes ácidos silícicos.

- 25 Son objeto del presente invento, por lo tanto, unos ácidos silícicos fácilmente dispersables que están caracterizados por:

una superficie según CTAB	de $100 - 200 \text{ m}^2/\text{g}$ con los intervalos preferentes de $100 - 160 \text{ m}^2/\text{g}$, $100 - 130 \text{ m}^2/\text{g}$ y $110 - 125 \text{ m}^2/\text{g}$,
una relación de BET/CTAB	de $0,8 - 1,05$, intervalos preferentes $0,90 - 1,03$, $0,93 - 1,03$ y de manera especialmente preferida $0,96 - 1,03$,
un índice de DBP	de $210 - 280 \text{ g}/(100 \text{ g})$, intervalo preferente $250 - 280 \text{ g}/(100 \text{ g})$,
un número de Sears V_2	de $10 - 30 \text{ ml}/(5 \text{ g})$, con los intervalos preferentes $20 - 30 \text{ ml}/(5 \text{ g})$ y 21 a $28 \text{ ml}/(5 \text{ g})$,
una humedad	de $4 - 8 \%$, y una relación del número de Sears V_2 a la superficie según BET de $0,150$ a $0,370 \text{ ml}/(5 \text{ m}^2)$.

Además, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento pueden presentar de manera preferida uno o varios de los siguientes parámetros físicos y químicos:

Superficie según BET	$80 - 210 \text{ m}^2/\text{g}$, teniendo los ácidos silícicos de precipitación en una primera forma de realización una superficie según BET de $80 - 110 \text{ m}^2/\text{g}$ y en una segunda forma de realización una de $110 - 150 \text{ m}^2/\text{g}$. De manera preferida tienen una de $110 - 129 \text{ m}^2/\text{g}$
Relación del número de Sears V_2 a la superficie según BET	con los intervalos preferentes de $0,150 - 0,320 \text{ ml}/(5 \text{ m}^2)$, $0,170 - 0,320 \text{ ml}/(5 \text{ m}^2)$, $0,180 - 0,300 \text{ ml}/(5 \text{ m}^2)$, de manera especialmente preferida de $0,190 - 0,280 \text{ ml}/(5 \text{ m}^2)$ y $0,190 - 0,240 \text{ ml}/(5 \text{ m}^2)$,
Diámetro de las partículas primarias	$10 - 50 \text{ nm}$.

- 30 En una forma preferida de realización, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento tienen un número de Sears V_2 de $22 - 25 \text{ ml}/(5 \text{ g})$ y en otra forma adicional uno de $25 - 28 \text{ ml}/(5 \text{ g})$.

Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento tienen, junto a un alto número absoluto de grupos silanoles (número de Sears V_2), una relación grandemente aumentada del número de Sears V_2 a la superficie según BET, en comparación con ácidos silícicos de precipitación del estado de la técnica. Es decir, que los ácidos silícicos de

precipitación conformes al invento tienen particularmente en relación con la superficie global un número muy alto de grupos silanoles.

Junto al número aumentado de grupos silanoles, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se distinguen por una pequeña microporosidad, es decir por una muy baja relación de BET a CTAB.

5 La combinación de las características mencionadas, en particular la alta relación del número de Sears V_2 /BET conducen a que los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento sean sobresalientemente adecuados como un material de carga reforzador para elastómeros. Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se distinguen en tal caso por una actividad elevada en cauchos, muestran un comportamiento muy bueno de dispersión y un más bajo tiempo de vulcanización.

10 Un objeto adicional del presente invento es un procedimiento que se emplea para la producción de los ácidos silícicos de precipitación con

una superficie según CrAB	de 100 - 200 m ² /g con los intervalos preferentes de 100 - 160 m ² /g, 100 - 130 m ² /g y 110 - 125 m ² /g,
una relación de BET/CTAB	de 0,8 - 1,05, intervalos preferentes 0,90 - 1,03, 0,93 - 1,03 y de manera especialmente preferida 0,96 - 1,03,
un índice de DBP	de 210 - 280 g/(100 g), intervalo preferente 250 - 280 g/(100 g),
un número de Sears V_2	de 10 - 30 ml/(5 g), con los intervalos preferentes 20 - 30 ml/(5 g) y 21 a 28 (ml/5 g),
una humedad	de 4 - 8 %, y una relación del número de Sears V_2 a la superficie según BET de 0,150 a 0,370 ml/(5 m ²).

así como eventualmente con uno o varios de los siguientes parámetros físicos y químicos:

Superficie según BET	80 - 210 m ² /g, teniendo los ácidos silícicos de precipitación en una primera forma de realización una superficie según BET de 80 - 110 m ² /g y en una segunda forma de realización una de 110 - 150 m ² /g. De manera preferida tienen una de 110 - 129 m ² /g,
Relación del número de Sears V_2 a la superficie según BET	con los intervalos preferentes de 0,150 - 0,320 ml/(5 m ²), 0,170 - 0,320 ml/(5 m ²), 0,180 - 0,300 ml/(5 m ²), de manera especialmente preferida de 0,190 - 0,280 ml/(5 m ²) y 0,190-0,240 ml/(5 m ²),
Diámetro de las partículas primarias	10-50 nm,

y que está caracterizado porque en primer lugar

- 15 a) se dispone previamente una solución acuosa de un silicato de metal alcalino o de metal alcalino-térreo y/o de una base orgánica y/o inorgánica con un valor del pH de 7,0 a 14, y
- b) en esta carga previa se introducen dosificadamente mediando agitación a 55 a 95 °C durante 10 a 120, de manera preferida durante 10 a 60 minutos, al mismo tiempo un vidrio soluble y un agente de acidificación,
- 20 g) la suspensión obtenida se agita posteriormente durante 1 a 120 minutos, de manera preferida durante 10 a 60 minutos, a unas altas temperaturas de 80 a 98 °C,
- h) se acidifica con un agente de acidificación hasta llegar a un valor del pH de aproximadamente 2,5 a 5 y
- i) se filtra y se seca.

25 La carga previa puede constituir aproximadamente un 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 o 90 % del volumen final del precipitado. Los compuestos de carácter básico, añadidos a la carga previa, se seleccionan en particular entre el conjunto de los hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales de metales alcalino-térreos, carbonatos de metales alcalinos, hidrógeno-carbonatos de metales alcalinos y silicatos de metales alcalinos. De manera preferida, se utilizan un vidrio soluble y/o una solución de hidróxido de sodio (también conocida como lejía de sosa). El valor del pH de la carga previa está situado entre 7 y 14, de manera preferida entre 10 y 11.

30 La adición del vidrio soluble y del agente de acidificación durante la etapa b) puede efectuarse de tal manera que el valor del pH de la solución de reacción sea mantenido constante o permanezca variable. Sin embargo, también es

posible que la precipitación se efectúe con un índice de álcali constante. Si la precipitación se efectúa a un valor constante del pH, entonces éste está situado preferentemente en el intervalo de 7 a 11. Las precipitaciones con un índice constante de álcali se efectúan preferiblemente en el caso de un índice de álcali de 15 a 40.

Después de la etapa b) el procedimiento conforme al invento puede presentar de uno a dos puntos de detención del tipo de

c) detención de la adición dosificada durante 30 – 90 minutos mediando mantenimiento de la temperatura y

d) a continuación, una adición dosificada eventualmente simultánea de un vidrio soluble y de un agente de acidificación a la misma temperatura mediando agitación durante 20 a 120, de manera preferida durante 20 a 80 minutos.

A continuación de la etapa b) o respectivamente d), en el procedimiento conforme al invento se detiene la adición del vidrio soluble y en el caso de que todavía no se haya alcanzado el deseado valor del pH, en la etapa

e) se sigue aportando una adición dosificada de un agente de acidificación con una velocidad igual o modificada, durante tanto tiempo, hasta que se haya alcanzado un valor del pH de 5 a 11, de manera preferida de 7 a 10.

Con el fin de hacer variar la concentración del vidrio soluble que está a disposición para la reacción, eventualmente se puede

f) ajustar el valor del pH a 3 hasta 11 por adición de más cantidad del agente de acidificación y/o, por adición dosificada de uno o varios compuestos de carácter básico tomados del conjunto de los hidróxidos de metales alcalino, hidróxidos de metales alcalinos-térreos, carbonatos de metales alcalinos, hidrógeno-carbonatos de metales alcalino y silicatos de metales alcalinos, aumentar de nuevo a unos valores de 8 hasta 14, de manera preferida de 9-10 y especialmente de 7-11. De manera preferida se utilizan un vidrio soluble y/o una lejía de sosa.

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

Opcionalmente, entre las etapas d) y e) se puede incorporar un punto de detención adicional.

Además, opcionalmente se puede efectuar una adición de una cantidad adicional de sales orgánicas o inorgánicas durante una o varias de las etapas a) hasta h). Esto puede efectuarse en solución o en forma de un material sólido, en cada caso de manera continua a lo largo del período de tiempo de adición del vidrio soluble y del agente de acidificación o como una adición discontinua, por tandas (batch). También es posible disolver las sales en uno o ambos de los componentes y luego añadirlas al mismo tiempo que éstos.

Como sales inorgánicas se utilizan de manera preferida sales de metales alcalinos o alcalino-térreos. En particular, se pueden emplear todas las combinaciones de los siguientes iones:

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

Es posible aportar el agente de acidificación en las etapas b) y d) de igual o diferente modo, es decir con una concentración igual o diferente y/o con una velocidad de afluencia igual o diferente.

De manera análoga, también el vidrio soluble se puede aportar a la reacción en las etapas b) y d) de igual o diferente manera.

En una forma de realización especial, en las etapas b) y d) los componentes: agente de acidificación y vidrio soluble se aportan de manera tal que la velocidad de afluencia en la etapa d) sea de un 125 a 140 % de la velocidad de afluencia en la etapa b), empleándose los componentes en ambas etapas en cada caso en una concentración equimolar. De manera preferida, los componentes se añaden con una concentración y una velocidad de afluencia iguales.

Junto a un vidrio soluble (una solución de silicato de sodio) se pueden utilizar también otros silicatos tales como un silicato de potasio o de calcio. Como agentes de acidificación, junto al ácido sulfúrico, se pueden emplear también otros agentes de acidificación tales como HCl , HNO_3 , H_3PO_4 o CO_2 .

La filtración y la desecación a largo o corto plazo de los ácidos silícicos conformes al invento son habituales para un experto en la especialidad y se pueden consultar p.ej. en los siguientes documentos.

- De manera preferida, el ácido silícico conforme a la precipitación se seca en un aparato secador en corriente circulante, un aparato secador por atomización, un aparato secador de pisos, un aparato secador de cinta transportadora, un aparato secador de tubo rotatorio, un aparato secador por evaporación súbita, un aparato secador por rotación y evaporación súbita o una torre de boquillas. Estas variantes de la desecación incluyen el funcionamiento con un atomizador, con una boquilla para un solo material o para dos materiales, o con un lecho fluido integrado. De manera preferida, el ácido silícico de precipitación conforme al invento tiene, después de la etapa de desecación, una forma de las partículas con un diámetro medio situado por encima de 15 μm , en particular por encima de 80 μm , de manera especialmente preferida por encima de 200 μm (determinación de acuerdo con la norma ISO 2591-1, Diciembre de 1988). De manera especialmente preferida, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se presentan en forma de un polvo con un diámetro medio situado por encima de 15 μm o en forma de partículas esencialmente redondas con un diámetro situado por encima de 80 μm (Micro Bead = microglóbulos) o en forma de granulados con un diámetro medio $\geq 1 \text{ mm}$.
- Un objeto adicional del presente invento es la utilización de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento con

una superficie según CTAB	de 100 - 200 m^2/g con los intervalos preferentes de 100 - 160 m^2/g , 100 - 130 m^2/g y 110 - 125 m^2/g ,
una relación de BBT/CTAB	de 0,8 - 1,05, intervalos preferentes 0,90 - 1,03, 0,93 - 1,03 y de manera especialmente preferida 0,96 - 1,03,
un índice de DBP	de 210 - 280 $\text{g}/(100 \text{ g})$, intervalo preferente 250 - 280 $\text{g}/(100 \text{ g})$,
un número de Sears V_2	de 10 - 30 $\text{ml}/(5 \text{ g})$, con los intervalos preferentes 20 - 30 $\text{ml}/(5 \text{ g})$ y 21 a 28 ($\text{ml}/5 \text{ g}$),
una humedad	de 4 - 8 %, y una relación del número de Sears V_2 a la superficie según BET de 0,150 a 0,370 $\text{ml}/(5 \text{ m}^2)$.

así como eventualmente uno o varios de los siguientes parámetros físicos y químicos

Superficie según BET	80 - 210 m^2/g , teniendo los ácidos silícicos de precipitación en una primera forma de realización una superficie según BET de 80 - 110 m^2/g y en una segunda forma de realización una de 110 - 150 m^2/g . De manera preferida tienen una de 110 - 129 m^2/g ,
Relación del número de Sears V_2 a la superficie según BET	con los intervalos preferentes de 0,150 - 0,320 $\text{ml}/(5 \text{ m}^2)$, 0,170 - 0,320 $\text{ml}/(5 \text{ m}^2)$, 0,180 - 0,300 $\text{ml}/(5 \text{ m}^2)$, de manera especialmente preferida de 0,190 - 0,280 $\text{ml}/(5 \text{ m}^2)$ y 0,190-0,240 $\text{ml}/(5 \text{ m}^2)$,
Diámetro de las partículas primarias	10-50 nm,

para la preparación de mezclas de elastómeros, mezclas de cauchos vulcanizables y/o otros materiales vulcanizados.

- Un objeto adicional del invento son mezclas de elastómeros, mezclas de cauchos vulcanizables y/o demás materiales vulcanizados, que contienen el ácido silícico conforme al invento, tales como por ejemplo cuerpos moldeados tales como cubiertas neumáticas, superficies de rodadura de cubiertas, envolturas de cables, mangueras, correas de propulsión, cintas transportadoras, recubrimientos de cilindros, llantas y demás cubiertas, suelas de zapato, anillos de estanqueidad y elementos de amortiguación.
- Además, los ácidos silícicos conformes al invento se pueden utilizar en todos los sectores de aplicaciones en los cuales se emplean usualmente los ácidos silícicos, tal como p.ej. en elementos separadores de baterías, como agentes contra el apelmazamiento, como agentes de mateado en pinturas y barnices, como soportes o vehículos de productos agrarios y alimentos, en revestimientos, en tintas de impresión, en polvos extintores de incendios, en materiales sintéticos, en el sector de impresión sin impacto (en inglés non impact printing), en una masa para papel, en el sector de los cuidados personales (en inglés personal care) y en aplicaciones especiales. Por una utilización en el sector de impresión sin impacto, p.ej. según el procedimiento por chorros de tinta (inkjet) ha de entenderse la utilización de los ácidos silícicos conformes al invento

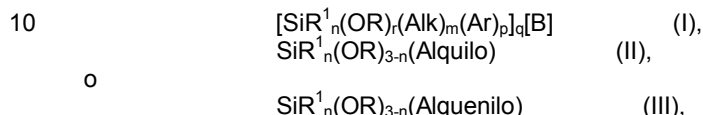
- en tintas de impresión para el espesamiento o para la evitación de salpicaduras y transferencias de tinta entre pliegos superpuestos

- en un papel como material de carga y relleno, como pigmento de estucado, como papel de calco heliográfico, como papel térmico, en el caso de la termosublimación con el fin de impedir el calco o traspaso de tintas de impresión, para el mejoramiento de la estabilidad del fondo de una imagen y el contraste, con el fin de mejorar la nitidez de los puntos y el brillo de los colores.

5 Por una utilización en el sector de los cuidados

personales ha de entenderse la utilización de los ácidos silícicos conformes al invento como un material de carga y relleno o como un agente espesante, p.ej. en el sector de la farmacia o del aseo corporal.

Opcionalmente, el ácido silícico conforme al invento puede ser modificado con silanos u organosilanos de las fórmulas I hasta III



en las cuales significan:

B: -SCN, -SH, -Cl, -NH₂, -OC(O)CHCH₂,
-OC(O)C(CH₃)CH, (cuando q es = 1) o -S_w-(cuando q = 2), estando B unido químicamente a Alk,

R y R¹: un radical alifático, olefínico, aromático o arilaromático con 2 - 30 átomos de C, que opcionalmente puede estar sustituido con uno de los siguientes grupos: radicales hidroxilo, amino, alcoholato, cianuro, tiocianuro, halógeno, ácido sulfónico, éster de ácido sulfónico, tiol, ácido benzoico, éster de ácido benzoico, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, acrilato, metacrilato y organosilano, pudiendo tener R y R¹ un significado o una sustitución igual o diferente,

n: 0, 1 ó 2,

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

m: 0 ó 1,

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

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

q: 1 ó 2,

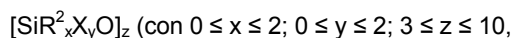
w: un número de 2 a 8,

r: 1, 2 ó 3, con la condición de que ha de realizarse que r + n + m + p = 4,

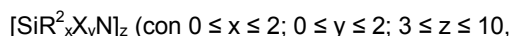
Alquilo: un radical hidrocarbilo monovalente saturado, sin ramificar o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono, de manera preferida con 2 a 8 átomos de carbono,

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

15 También, el ácido silícico conforme al invento puede ser modificado con compuestos orgánicos de silicio que tienen la composición SiR²_{4-n}X_n (con n = 1, 2, 3, 4),



con x + y = 2),



20 con x + y = 2),

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

$0 \leq p \leq 3$, con $n + m = 3$, $o + p = 3$),

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

$0 \leq p \leq 3$, con $n + m = 3$, $o + p = 3$),

5 $\text{SiR}^2_n\text{X}_m[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$ (con $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 3$;

$0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 3$;

$1 \leq z \leq 10.000$, con $n + m = 3$, $x + y = 2$, $o + p = 3$).

10 En el caso de estos compuestos puede tratarse de compuestos silanos, silazanos y siloxanos lineales, cíclicos y ramificados. En el caso de R^2 puede tratarse de radicales alquilo y/o arilo sustituidos y/o sin sustituir con 1 - 20 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos con grupos funcionales tales como el grupo hidroxilo, el grupo amino, poliéteres tales como óxido de etileno y/u óxido de propileno y grupos halogenuros tales como el fluoruro. R^2 puede contener también grupos tales como grupos alcoxi, alquenoilo, alquinoilo y arilo y grupos que contienen azufre. En el caso de X puede tratarse de grupos reactivos tales como grupos silanol, amino, tiol, halógeno, alcoxi o alquenoilo y el radical hidrógeno.

15 De manera preferida, se utilizan unos polisiloxanos lineales que tienen la composición $\text{SiR}^2_n\text{X}_m[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$ (con $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 3$; $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $0 \leq o \leq 3$;

$0 \leq p \leq 3$; $1 \leq z \leq 10.000$, con $n + m = 3$; $x + y = 2$;

$o + p = 3$), en los cuales R^2 es representado de manera preferida por metilo.

Se prefieren especialmente unos polisiloxanos de la composición $\text{SiR}^2_n\text{X}_m[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$ (con $0 \leq n \leq 3$;

20 $0 \leq m \leq 1$; $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 1$;

$1 \leq z \leq 1.000$, con $n + m = 3$, $x + y = 2$, $o + p = 3$, en los cuales R^2 es representado de manera preferida por metilo.

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

30 Como compuestos orgánicos de silicio son apropiados fundamentalmente todos los silanos bifuncionales que por un lado pueden realizar un acoplamiento con el material de carga que contiene grupos silanoles y por otro lado pueden realizar un acoplamiento con el polímero. Unas cantidades usuales utilizadas de los compuestos orgánicos de silicio son las de 1 a 10 % en peso, referidas a la cantidad total de ácido silícico de precipitación.

35 Ejemplos de estos compuestos orgánicos de silicio son:

Bis(3-trietoxi-silil-propil)-tetrasulfano,

bis(3-trietoxi-silil-propil)disulfano,

vinil-trietoxi-silano, vinil-trietoxi-silano,

3-mercapto-propil-trietoxi-silano,

40 3-mercapto-propil-trietoxi-silano,

3-amino-propil-trietoxi-silano y

3-amino-propil-trietoxi-silano.

Otros compuestos orgánicos de silicio se describen en el documento de solicitud de patente internacional WO 99/09036, y en los documentos

45 EP 1108231, DE 10137809, DE 10163945 y DE 10223658.

En una forma preferida de realización del invento, se puede emplear como silano el bis(trietoxi-silil-propil)-tetrasulfano.

El ácido silícico conforme al invento se puede incorporar en mezclas de elastómeros, cubiertas o mezclas de cauchos vulcanizables, como un material de carga reforzador en unas cantidades de 5 a 200 partes, referidas a 100 partes de caucho, en forma de un polvo, un producto de forma esférica o un granulado, tanto con una modificación por silanos como también sin ninguna modificación por silanos. Las mezclas de cauchos y las de elastómeros han de considerarse como equivalentes en el sentido del presente invento.

Los grupos silanoles que están situados sobre la superficie del ácido silícico actúan en mezclas de cauchos o respectivamente en mezclas para cauchos vulcanizados como posibles partícipes químicos en la reacción con un reactivo de acoplamiento. Éste es, por ejemplo, un silano bifuncional tal como bis(3-trietoxi-silil-propil)-tetrasulfano, que hace posible la sujeción del ácido silícico a la matriz de caucho. Mediante un número lo más alto que sea posible de grupos silanoles se consigue por lo tanto una alta probabilidad de un acoplamiento entre el ácido silícico y el reactivo de acoplamiento y de esta manera una alta probabilidad de la sujeción del ácido silícico a la matriz de caucho, lo cual a fin de cuentas conduce a un más alto potencial de refuerzo. El número de Sears V_2 es una medida para la descripción del número de grupos silanoles del ácido silícico, mientras que la superficie según BET de un ácido silícico describe la superficie específica de éste, que tiene una gran influencia sobre el comportamiento de elaboración y otras propiedades técnicas de cauchos vulcanizados de una composición. La indicación del número absoluto de los grupos silanoles a solas, sin embargo, no es bastante como para caracterizar suficientemente a un ácido silícico de precipitación, puesto que los ácidos silícicos de precipitación con una alta superficie tienen por regla general un número absoluto de grupos silanoles que es más alto que el de los ácidos silícicos de precipitación con una baja superficie. Es importante, por lo tanto, el cociente entre el número de Sears V_2 y la superficie según BET (V_2/BET). De esta manera se puede representar el potencial reforzador generado por los grupos silanoles por cada unidad de superficie específica incorporada.

Junto a unas mezclas que exclusivamente contienen como materiales de carga los ácidos silícicos conformes al invento, con y sin los mencionados organosilanos, las mezclas de elastómeros o de cauchos pueden ser rellenadas adicionalmente con uno o varios materiales de carga más o menos reforzadores.

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

- negros de carbono: los negros de carbono utilizables en este caso se producen de acuerdo con el procedimiento de negro de carbono a la llama, en horno o de gas y poseen unas superficies según BET de 20 a 200 m^2/g , tales como p.ej. los negros de carbono de SAF, ISAF, HSAF, HAF, FEF o GPF.

Los negros de carbono pueden contener eventualmente también unos heteroátomos tales como por ejemplo silicio.

- ácidos silícicos pirógenos altamente dispersos, producidos por ejemplo mediante una hidrólisis a la llama de halogenuros de silicio. Los ácidos silícicos se pueden presentar eventualmente también como óxidos mixtos con otros óxidos metálicos, tales como los óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn y titanio,

- otros ácidos silícicos comerciales,

- silicatos sintéticos, tales como silicato de aluminio, silicatos de metales alcalino-térreos, tales como silicato de magnesio o silicato de calcio, con unas superficies según BET de 20 a 400 m^2/g y unos diámetros de partículas primarias de 10 a 400 nm,

- óxidos e hidróxidos de aluminio sintéticos o naturales,

- silicatos naturales, tales como caolín y otros compuestos de dióxido de silicio presentes en la naturaleza,

- fibras de vidrio y productos de fibras de vidrio (esterillas, cordones) o microesferas de vidrio,

- almidones y tipos de almidones modificados,

- materiales de carga naturales, tales como por ejemplo arcillas y greda sílicea.

La relación de mezcladura se ajusta también aquí, igual que en el caso de la adición dosificada de organosilanos de acuerdo con el cuadro de propiedades que se ha de conseguir de la mezcla acabada para caucho vulcanizado. Una relación de 5 - 95 % entre los ácidos silícicos conformes al invento y los otros materiales de carga más arriba mencionados (también en forma de una mezcla) se puede concebir y también se realiza dentro de este marco.

En una forma de realización especialmente preferida se pueden emplear de 10 a 150 partes en peso de ácidos silícicos, que se componen total o parcialmente del ácido silícico conforme al invento, eventualmente junto con 0 a 100 partes en peso de un negro de carbono, así como de 1 a 10 partes en peso de un compuesto orgánico de silicio en cada caso referidas a 100 partes en peso de un caucho, para la preparación de las mezclas.

- 5 Junto a los ácidos silícicos conformes al invento, los organosilanos y otros materiales de carga, los elastómeros constituyen otra importante parte componente de la mezcla de cauchos. Habrían de mencionarse en este contexto elastómeros, naturales y sintéticos, extendidos o no en aceite, como polímeros individuales o como una mezcla preparada (en inglés Blend) con otros cauchos, tales como por ejemplo cauchos naturales, polímeros de polibutadieno (BR), poliisopreno (IR), copolímeros de estireno y butadieno con unos contenidos de estireno de 1 a 60, de manera preferida de 2 a 50 % en peso (SBR) producidos en particular mediante el procedimiento de polimerización en solución, cauchos butílicos, copolímeros de isobutileno/isopreno (IIR), copolímeros de butadieno/acrilonitrilo con unos contenidos de acrilonitrilo de 5 a 60, de manera preferida de 10 a 50 % en peso (NBR), un caucho de NBR parcialmente hidrogenado o completamente hidrogenado (HNBR), copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), así como mezclas de estos cauchos.
- 10 Además, para mezclas de cauchos con los mencionados cauchos entran en cuestión los siguientes cauchos adicionales: cauchos carboxílicos, cauchos epoxídicos, trans-polipentenámeros, cauchos butílicos halogenados, cauchos a base de 2-cloro-butadieno, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, copolímeros de etileno y propileno, eventualmente también derivados químicos del caucho natural así como de los cauchos naturales modificados.

- 20 Preferidos cauchos sintéticos se describen por ejemplo en la obra de W. Hofmann, "Kautschuktechnologie" [tecnología de los cauchos], editorial Genter, Stuttgart 1980.

Para la producción de las cubiertas conformes al invento tienen interés en particular unos cauchos L-SBR (SBR en solución) polimerizados aniónicamente, que tienen una temperatura de transición vítrea situada por encima de -50 °C, así como sus mezclas con cauchos de dienos.

- 25 Los ácidos silícicos conformes al invento, con o sin un silano, pueden encontrar empleo en todas las aplicaciones de los cauchos vulcanizados, tales como por ejemplo cuerpos moldeados, cubiertas, superficies de rodadura de cubiertas, correas transportadoras, cintas transportadoras, juntas de estanqueidad, correas propulsoras, mangueras, suelas de zapatos, envolturas de cables, recubrimientos de cilindros, elementos de amortiguación, etc.

- 30 La incorporación de estos ácidos silícicos y la preparación de las mezclas que contienen estos ácidos silícicos se efectúan del modo que es usual en la industria de los cauchos vulcanizados, en un mezclador o dispositivo de laminación preferiblemente a 80 – 200 °C. La forma de presentación o respectivamente de empleo de los ácidos silícicos puede efectuarse tanto como un polvo, un producto de forma esférica o un granulado. Tampoco en este contexto se diferencian los ácidos silícicos conformes al invento con respecto de los materiales de carga claros conocidos.

- 35 Los materiales vulcanizados de cauchos conformes al invento pueden contener otras sustancias coadyuvantes para cauchos en las dosificaciones usuales, tales como agentes aceleradores de la reacción, agentes protectores contra el envejecimiento, agentes estabilizadores frente al calor, agentes fotoprotectores, agentes protectores contra el ozono, agentes coadyuvantes de la elaboración, agentes plastificantes, agentes conferidores de adhesión, agentes propulsores o de expansión, colorantes, pigmentos, ceras, agentes extendedores, ácidos orgánicos, agentes retardadores, óxidos metálicos así como agentes activadores, tales como trietanolamina, un poli-(etilenglicol) o hexanotriol. Estos compuestos son conocidos en la industria de los cauchos.

- 40 Los agentes coadyuvantes para cauchos se pueden emplear en unas cantidades conocidas, que se ajustan, entre otras cosas, a la finalidad de utilización. Unas cantidades usuales son por ejemplo unas proporciones de 0,1 a 50 % en peso, referidas al caucho. Como agentes reticulantes se pueden emplear azufre o sustancias donantes de azufre. Las mezclas de cauchos conformes al invento pueden contener, además de esto, agentes aceleradores de la vulcanización. Ejemplos de apropiados agentes aceleradores principales son mercapto-benzotiazoles, sulfenamidas, tiurames o ditiocarbamatos en unas proporciones de 0,5 a 3 % en peso. Ejemplos de agentes aceleradores concomitantes son guanidienos, tioureas y tiocarbonatos en unas proporciones de 0,5 a 5 % en peso. El azufre se puede emplear usualmente en unas proporciones de 0,1 a 10 % en peso, de manera preferida de 1 a 3 % en peso, referidas al caucho.

- 50 Los ácidos silícicos conformes al invento se pueden emplear en unos cauchos, que son reticulables con agentes aceleradores y/o con azufre, pero también con peróxidos.

- 55 La vulcanización de las mezclas de cauchos conformes al invento se puede efectuar a unas temperaturas de 100 a 200 °C, de manera preferida de 130 a 180 °C, eventualmente bajo una presión de 10 a 200 bares. La mezcladura de los cauchos con el material de carga, eventualmente con agentes coadyuvantes para cauchos y con el compuesto orgánico de silicio, puede efectuarse en conocidos equipos mezcladores, tales como mezcladores de rodillos, mezcladores internos y extrusores mezcladores.

Las mezclas de cauchos conformes al invento son apropiadas para la producción de cuerpos moldeados, por ejemplo para la producción de cubiertas neumáticas, superficies de rodadura de cubiertas para cubiertas de verano, de invierno y de todo el año, cubiertas para PKW (coches), cubiertas para vehículos industriales, cubiertas para motocicletas, piezas de subestructura para cubiertas, envolturas de cables, mangueras, correas de propulsión, cintas transportadoras, recubrimientos de cilindros, suelas de zapatos, anillos de estanqueidad y elementos de amortiguación.

Los ácidos silícicos conformes al invento tienen la ventaja de que son altamente dispersables y confieren a los materiales vulcanizados de cauchos, a causa de su pequeña microporosidad, una actividad más alta en cauchos y de esta manera un refuerzo más alto.

En comparación con una misma mezcla de cauchos con un ácido silícico de acuerdo con el estado de la técnica, los ácidos silícicos conformes al invento muestran además ciertas ventajas en el tiempo de vulcanización.

Las mezclas de cauchos conformes al invento son apropiadas en particular para la producción de superficies de rodadura de cubiertas para PKW (coches) y motocicletas pero también de cubiertas para vehículos industriales con una resistencia a la rodadura disminuida junto con una buena resistencia a la abrasión, y son apropiadas por su buena idoneidad en invierno.

Además, las mezclas de cauchos conformes al invento, sin la adición de compuestos orgánicos de silicio, en forma de una mezcla preparada con un típico negro de carbono para superficies de rodadura, son apropiadas para el mejoramiento del comportamiento en Cut & Chip de cubiertas de máquinas de construcción, máquinas agrícolas y de minería (para la definición y otras explicaciones adicionales véase "New insights into the tear mechanism" [nuevos conocimientos en el mecanismo del desgarramiento] y las referencias allí existentes, presentado en el congreso Tire Tech 2003 en Hamburgo por el Dr. W. Niedermeier).

Las condiciones de reacción y los datos físicos y químicos de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se determinan con los siguientes métodos:

Determinación de la humedad de ácidos silícicos

De acuerdo con este método, apoyándose en la norma ISO 787-2, se determinan las porciones volátiles (que se denominan en lo sucesivo humedad por motivos de sencillez) de un ácido silícico después de una desecación durante 2 horas a 105 °C. Esta pérdida por desecación se compone en lo general predominantemente de la humedad del agua.

Realización

En un vaso para pesaje seco con una tapa esmerilada (diámetro 8 cm, altura 3 cm) se pesan inicialmente e introducen, con una precisión de 0,1 mg, 10 g del ácido silícico pulverulento, de forma esférica o granular.

(Pesaje de entrada E). La muestra, estando abierta la tapa, se seca durante 2 h a 105 ± 2 °C en un armario de desecación. A continuación, se cierra el vaso para pesaje y se enfría en un armario desecador con gel de sílice como agente de desecación a la temperatura ambiente. El pesaje de salida A se determina gravimétricamente.

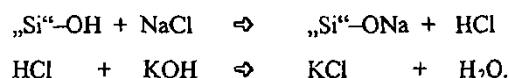
Se determina la humedad en % según

$$((E \text{ en g} - A \text{ en g}) * 100 \%) / (E \text{ en g}).$$

Determinación del número de Sears modificado de ácidos silícicos

Mediante la valoración de un ácido silícico con una solución de hidróxido de potasio en el intervalo de desde pH 6 hasta pH 9, se puede determinar el número de Sears modificado (en lo sucesivo denominado número de Sears V₂) como medida para el número de grupos hidroxilo libres.

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



Realización

10,00 g de un ácido silícico pulverulento, de forma esférica o granular con 5 ± 1 % de humedad se desmenuzan durante 60 segundos con un molino universal IKA M 20 (550 W; 20.000 rpm = revoluciones por minuto). Eventualmente, el contenido de humedad de la sustancia de partida se debe de ajustar mediante desecación a 105 °C en un armario de desecación o por un humedecimiento uniforme y el desmenuzamiento se debe de repetir. 2,50 g del ácido silícico tratado de esta manera se pesan de entrada e introducen a la temperatura ambiente en un

recipiente para valoración con una capacidad de 250 ml, y se reúnen con 60,0 ml de metanol p. A. (analíticamente puro). Después de una mojadura total de la muestra, se añaden 40,0 ml de agua desionizada y se dispersan mediante un agitador Ultra Turrax T 25 (con un árbol de agitación KV-18G, diámetro 18 mm) durante 30 segundos con un número de revoluciones de 18.000 rpm. Con 100 ml de agua desionizada se enjuagan en la suspensión las partículas de la muestra adheridas junto al borde del recipiente y al agitador, y se atemperan a 25 °C en un baño de agua regulado termostáticamente.

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

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

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

Determinación de la superficie según BET

La superficie específica con nitrógeno (en lo sucesivo denominada superficie según BET) del ácido silícico pulverulento, de forma esférica o granular, se determina de acuerdo con la norma ISO 5794-1/anejo D con un medidor de áreas AREA-meter (de la entidad Ströhlein, JUWE).

Determinación de la superficie según CTAB

El método se basa en la adsorción de CTAB (bromuro de N-hexadecil-N,N,N-trimetil-amonio) junto a la superficie "externa" del ácido silícico, que también es designada como "superficie eficaz para cauchos" apoyándose en la norma ASTM 3765, o respectivamente NFT 45-007 (capítulo 5.12.1.3). La adsorción de CTAB se efectúa en una solución acuosa mediando agitación y tratamiento con ultrasonidos. El CTAB no adsorbido, en exceso, se determina por retrovaloración con NDSS (solución de dioctil-sulfosuccinato de sodio, solución "Aerosol OT") con un Titroprozessor (procesador de valoración), estando dado el punto final por el máximo del enturbiamiento de la solución y siendo determinado con un fototrodo (Phototrode). La temperatura durante todas las operaciones llevadas a cabo es de 23-25 °C, con el fin de impedir una separación de CTAB por cristalización. La retrovaloración se basa en la siguiente ecuación de reacción:



Aparatos:

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

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

Recipiente de vidrio para valoración, con una capacidad de 150 ml, con una tapa

Aparato de filtración a presión, con una capacidad de cabida de 100 ml

Filtro de membrana a base de nitrato de celulosa, tamaño de poros 0,1 µm, diámetro Ø 47 mm, p.ej. de Whatman (nº de encargo 7181-004)

Reactivos

Las soluciones de CTAB (0,015 mol/l en agua desionizada) y de NDSS (0,00423 mol/l en agua desionizada) se adquieren en estado presto para el uso (de la entidad Kraft, Duisburgo: nº de encargo 6056.4700 de solución CTAB 0,015 mol/l; nº de encargo 6057.4700 solución de NDSS 0,00423 mol/l), conservado a 25 °C y consumido en el transcurso de un mes.

Realización

Valoración a ciegas

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

- 5 Se añaden con pipeta exactamente 5,00 ml de una solución de CTAB a un vaso para valoración y se añaden a esto 50,0 ml de agua desionizada. Mediando agitación se efectúa la valoración con una solución de NDSS de acuerdo con el método de medición que sea habitual para el experto en la especialidad, con el Titroprozessor DL 55, hasta llegar al enturbiamiento máximo de la solución. Se determina el consumo V_1 de una solución de NDSS en ml. Cada valoración ha de realizarse como una determinación por triplicado.

10 Adsorción

- 10,0 g del ácido silícico pulverulento, de forma esférica o granulado, con un contenido de humedad de 5 ± 2 % (eventualmente la humedad se ajusta por desecación a 105°C en un armario de desecación o por humedecimiento uniforme) se desmenuzan durante 30 segundos con un molino (de la entidad Krups, modelo KM 75, n° de artículo 2030-70). Exactamente 500,0 mg de la muestra desmenuzada se transfieren a un recipiente para valoración con una capacidad de 150 ml, provisto de una varilla de agitación magnética, y se añaden dosificadamente con exactitud 100,0 ml de una solución de CTAB. El recipiente para valoración se cierra con una tapa y se agita durante 15 minutos con un agitador magnético. Los ácidos silícicos hidrófobos se agitan con un agitador Ultra Turrax T 25 (árbol de agitación KV-18G, diámetro 18 mm) a 18.000 rpm como máximo durante 1 min hasta la mojadura total. El recipiente para valoración se atornilla al Titroprozessor DL 70 y el valor del pH de la suspensión se ajusta con KOH ($0,1$ mol/l) a un valor de $9 \pm 0,05$. Se efectúa un tratamiento con ultrasonidos durante 4 minutos de la suspensión en el recipiente para valoración dentro de un baño de ultrasonidos (de la entidad Bandelin, Sonorex RK 106 S, 35 kHz) a 25°C . A continuación se efectúa una inmediata filtración a presión a través de un filtro de membrana con una presión de nitrógeno de 1,2 bar. La fracción previa de 5 ml se desecha.

Valoración

- 25 5,00 ml del restante material filtrado se añaden con pipeta a un vaso para valoración con una capacidad de 100 ml y se completan hasta 50,00 ml con agua desionizada. El vaso para valoración se atornilla al Titroprozessor DL 55 y mediando agitación se efectúa la valoración con una solución de NDSS hasta el enturbiamiento máximo. Se determina el consumo V_n de la solución de NDSS en ml. Cada enturbiamiento ha de comprobarse como una determinación en triplicado.

30 Cálculo

Con ayuda de los valores medidos de

V_1 = consumo de la solución de NDSS en ml al efectuar la valoración de la muestra a ciegas

V_{II} = consumo de la solución de NDSS en ml al utilizarse el material filtrado

resulta:

- 35 V_1/V_{II} = cantidad de sustancia de CTAB de la muestra a ciegas / cantidad de sustancia de CTAB todavía presente en la muestra del material filtrado.

A partir de esto se deduce para la cantidad de sustancia adsorbida N de CTAB en g:

$$N = ((V_1 - V_{II}) * 5.5 \text{ g} * 5 \text{ ml}) / (V_1 * 1000 \text{ ml}).$$

- 40 Puesto que de 100 ml del material filtrado se valoraron solamente 5 ml, se emplearon 0,5 g de un ácido silícico con una humedad definida y el consumo de espacio de 1 g de CTAB es de $578435 * 10^{-3} \text{ m}^2$, se deducen a partir de ello: La superficie según CTAB (no corregida por el agua) en m^2/g = $(N * 20 * 578,435 \text{ m}^2/\text{g}) / (0,5 \text{ g})$ y

la superficie según CTAB (no corregida por el agua) en m^2/g = $((V_1 - V_{II}) * 636,2785 \text{ m}^2/\text{g}) / V_1$.

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

- 45 **Superficie según CTAB en m^2/g = (superficie según CTAB (no corregida por el agua) en m^2/g * 100 %) / (100 % - humedad en %)**

Determinación de la absorción de DBP

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

Realización

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

Valoración

La absorción de DBP se indica en g/(100 g) y se calcula con ayuda de la siguiente fórmula a partir del consumo medido de DBP. La densidad del DBP es a 20 °C de modo típico 1,047 g/ml.

Absorción de DBP en g/(100 g) = ((consumo de DBP en ml) * (con una densidad de del DBP en g/ml) * 100)/(12,5 g)

La absorción de DBP está definida para el ácido silícico anhidro secado. En el caso de la utilización de ácidos silícicos de precipitación húmedos, el valor ha de ser corregido mediante la siguiente Tabla de correcciones. El valor corregido correspondiente al contenido de agua, es sumado con el valor de DBP determinado experimentalmente; p.ej. un contenido de agua de 5,8 % significaría una adición de 33 g/(100 g) para la absorción de DBP.

Tabla de correcciones para la absorción de ftalato de dibutilo – anhidro

% de agua	.%de agua				
	.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 del valor del pH

El procedimiento apoyado en la norma DIN EN ISO 787-9 sirve para la determinación del valor del pH de una suspensión acuosa de ácidos silícicos a 20 °C. Para esto, se prepara una suspensión acuosa de la muestra que se ha de investigar. Después de un sacudimiento durante breve tiempo de la suspensión, se determina su valor del pH mediante un aparato medidor del pH que ha sido calibrado previamente.

Realización

Antes de la realización de la medición del pH, hay que calibrar el aparato medidor del pH (de la entidad Knick, tipo: 766 medidor del pH Calimatic con un sensor de la temperatura) y el electrodo de pH (cadena de medición de una sola varilla de la entidad Schott, tipo N7680) diariamente mediando utilización de las soluciones tamponadoras a 20 °C. La función de calibración ha de escogerse de tal manera que las dos soluciones tamponadoras utilizadas incluyan el esperado valor de pH de la muestra (soluciones tamponadoras con pH 4,00 y 7,00, pH 7,00 y pH 9,00 y eventualmente pH 7,00 y 12,00). En el caso de la utilización de granulados, se desmenuzan primeramente 20,0 g de un ácido silícico mediante un molino (de la entidad Krups, modelo KM 75, nº de artículo 2030-70) durante 20 s.

5,00 g de un ácido silícico pulverulento o de forma esférica con un contenido de humedad de 5 ± 1 % (eventualmente el contenido de humedad es ajustado por desecación a 105 °C en un armario de desecación o por humedecimiento uniforme antes del eventual desmenuzamiento), se pesan inicialmente en una báscula de precisión, con una exactitud de 0,01 g, dentro de un frasco de boca ancha de vidrio previamente tarado. 95,0 ml de agua desionizada se añaden a la muestra. A continuación la suspensión se sacude en el recipiente cerrado durante un período de tiempo de 5 minutos mediante una máquina sacudidora (de la entidad Gerhardt, modelo LS10, 55 W, etapa 7) a la temperatura ambiente. La medición del valor del pH se efectúa directamente a continuación del sacudimiento. Para esto, el electrodo se enjuaga primeramente con agua desionizada y seguidamente con una parte de la suspensión, y a continuación se sumerge en la suspensión. Después de la adición de un pez imantado (Magnetfisch) en la suspensión se lleva a cabo la medición del pH a una velocidad constante de agitación con una ligera formación de trombos de la suspensión. Cuando el aparato medidor del pH indica un valor constante, se lee el valor del pH en el indicador.

En el caso de la utilización de un ácido silícico hidrófobo, la realización del ensayo se efectúa de una manera análoga, pero entonces se pesan inicialmente 5,00 g de la muestra eventualmente desmenuzada con un contenido de humedad de 5 ± 1 % en la báscula de precisión con una exactitud de 0,01 g, y se introducen en un frasco de boca ancha de vidrio previamente tarado. Se añaden a esto 50,0 ml de metanol p. A. y 50,0 ml de agua desionizada y a continuación la suspensión se sacude en el recipiente cerrado durante un período de tiempo de 5 minutos mediante una máquina sacudidora (de la entidad Gerhardt, modelo LS10, 55 W, etapa 7) a la temperatura ambiente. La medición del valor del pH se efectúa asimismo mediando agitación, pero después de exactamente 5 min.

Determinación del contenido de materiales sólidos de la torta del filtro

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

Realización

En una cubeta de porcelana tarada y secada (con un diámetro de 20 cm) se pesan inicialmente 100,00 g de la torta del filtro (pesaje de entrada E). Eventualmente la torta del filtro se desmenuza con una espátula con el fin de obtener unos trozos descohesionados de como máximo 1 cm³. La muestra se seca a 105 ± 2 °C en un armario de desecación hasta obtener la constancia del peso. A continuación, la muestra se enfría a la temperatura ambiente en un armario desecador con gel de sílice como agente de desecación. El pesaje de salida A se determina gravimétricamente.

Se determina el contenido de materiales sólidos en % según

$$100 \% - (((E \text{ en g} - A \text{ en g}) * 100 \%) / (E \text{ en g})).$$

Determinación de la conductividad eléctrica

La determinación de la conductividad eléctrica (LF) de los ácidos silícicos se lleva a cabo en una suspensión acuosa.

Realización

En el caso de la utilización de granulados, se desmenuzan durante 20 s en primer lugar 20,0 g de un ácido silícico mediante un molino (de la entidad Krups, modelo KM 75, nº de artículo 2030-70). 4,00 g de un ácido silícico pulverulento o de forma esférica con un contenido de humedad de 5 ± 1 % (eventualmente el contenido de humedad se ajusta por desecación a 105 °C en un armario de desecación o por humedecimiento uniforme antes del eventual desmenuzamiento) se suspenden en 50,0 ml de agua desionizada y se calientan a 100 °C durante 1 min. La muestra enfriada a 20 °C se completa hasta exactamente 100 ml y se homogeneiza removiendo por sacudimiento.

La celda de medición del aparato medidor de la conductividad LF 530 (de la entidad WTW) se enjuaga con una pequeña cantidad de la muestra, antes de que la celda de medición LTA 01 sea sumergida dentro de la suspensión. El valor indicado en el presentador visual corresponde a la conductividad a 20 °C, puesto que el sensor externo de la temperatura TFK 530 lleva a cabo una compensación automática de la temperatura. Este coeficiente de temperatura, así como también la constante k de la celda han de comprobarse antes de cada serie de mediciones. Como solución de calibración se utilizan 0,01 mol/l de una solución de cloruro de potasio (LF a 20 °C = 1.278 µS/cm).

Determinación del contenido de materiales sólidos de suspensiones de precipitación

El contenido de materiales sólidos de la suspensión de precipitación se determina gravimétricamente después de una filtración de la muestra

Realización

- 5 100,0 ml de la suspensión homogeneizada de precipitación ($V_{\text{suspensión}}$) se miden a la temperatura ambiente con ayuda de un cilindro de medición. La muestra es filtrada con succión a través de un filtro circular (del tipo 572, de la entidad Schleicher & Schuell) en un filtro de succión de porcelana, pero no se succiona hasta sequedad, con el fin de impedir la formación de grietas en la torta del filtro. A continuación, la torta del filtro se lava con 100,0 ml de agua desionizada. La torta del filtro lavada es filtrada con succión por completo, transferida a una cubeta de porcelana tarada y secada a 105 ± 2 °C en un armario de desecación hasta obtener una constancia del peso. El peso del ácido silícico secado (m_{muestra}). Se determina el contenido de materiales sólidos se determina de acuerdo con la ecuación:
- 10

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

Determinación del índice de álcali

- 15 Como determinación del índice de álcali (AZ) se entiende el consumo de ácido clorhídrico en ml (en el caso de un volumen de la muestra de 50 ml, 50 ml de agua destilada y un ácido clorhídrico utilizado en la concentración de 0,5 mol/l) en el caso de una valoración potenciométrica directa de soluciones o respectivamente suspensiones alcalinas hasta llegar a un valor del pH de 8,30. Se determina de esta manera el contenido de álcali libre en la solución o respectivamente suspensión.

Realización

- 20 El aparato medidor del pH (de la entidad Knick, tipo: 766, medidor del pH Calimatic con sensor de la temperatura) y el electrodo de pH (cadena de medición de una sola varilla de la entidad Schott, tipo N7680) se calibran con ayuda de dos soluciones tamponadoras (pH = 7,00 y pH = 10,00) a la temperatura ambiente. La cadena de medición de una sola varilla se sumerge en la solución o respectivamente suspensión de medición atemperada a 40 °C, que se compone de 50,0 ml de una muestra y de 50,0 ml de agua desionizada. A continuación se añade gota a gota una solución de ácido clorhídrico con la concentración de 0,5 mol/l, hasta que se ajusta un valor constante del pH de 8,30. A causa del equilibrio, que al principio se ajusta lentamente, entre el ácido silícico y el contenido de álcali libre, se necesita un período de tiempo de espera de 15 min hasta llegar a una lectura definitiva del consumo del ácido. En el caso de las cantidades de sustancia y de las concentraciones que se escogen, el consumo leído de ácido clorhídrico ml corresponde directamente al índice de álcali, que se indica como magnitud adimensional.
- 25
- 30 Los siguientes Ejemplos deben explicar el invento con mayor detalle, sin limitar su extensión.

Ejemplo 1**Ácido silícico 1**

- 35 En un reactor a base de un acero noble inoxidable con un sistema de agitación por hélice propulsora y un sistema de calefacción de doble envolvente se disponen previamente 1.550 l de agua así como 141,4 kg de un vidrio soluble (con una densidad de 1,348 kg/l, 27,0 % de SiO_2 , 8,05 % de Na_2O). A continuación, se añaden mediando intensa agitación a 92 °C durante 80 minutos 5,505 kg/min del vidrio soluble antes mencionado y alrededor de 0,65 kg/min de un ácido sulfúrico (con una densidad de 1,83 kg/l, H_2SO_4 al 96 %). Esta adición dosificada de ácido sulfúrico se regula de tal manera que en el medio de reacción reine un índice AZ de 20. A continuación, se detiene la adición del vidrio soluble y se continúa aportando el ácido sulfúrico, hasta que se haya alcanzado un pH de 9,0 (medido a la temperatura ambiente). La adición del ácido sulfúrico se detiene y se agita posteriormente la suspensión obtenida durante 60 minutos a 90 °C. A continuación de ello se reanuda de nuevo la adición del ácido sulfúrico y se ajusta un valor del pH de 3,5 (medido a la temperatura ambiente).
- 40

- 45 La suspensión obtenida se filtra con un filtro prensa de membrana y se lava con agua. La torta del filtro con un contenido de materiales sólidos de 23 % se licúa con un ácido sulfúrico acuoso y un equipo de cizalladura. La alimentación de ácido silícico con un contenido de materiales sólidos de 19 % y un valor de pH de 3,7 es a continuación secada por atomización mediando adición dosificada de amoníaco.

El polvo la obtenido tiene una superficie según BET de 114 m²/g y una superficie según CTAB de 123 m²/g. El producto de microglóbulos (Micro Bead) lb secado en una torre de boquillas, que se ha obtenido alternativamente, presenta una superficie según BET de 126 m²/g y una superficie según CTAB de 123 m²/g.

50 Ácido silícico II

En un reactor a base de un acero noble inoxidable con un sistema de agitación por hélice propulsora y un sistema de calefacción de doble envolvente se disponen previamente 1.550 l de agua así como 141,4 kg de un vidrio soluble (con una densidad de 1,348 kg/l, 27,0 % de SiO_2 , 8,05 % de Na_2O). A continuación, se añaden mediando intensa

agitación a 92 °C durante 80 minutos 5,505 kg/min del vidrio soluble antes mencionado y alrededor de 0,65 kg/min de un ácido sulfúrico (con una densidad de 1,53 kg/l, H₂SO₄ al 96 %). Esta adición dosificada de ácido sulfúrico se regula de tal manera que en el medio de reacción reine un índice AZ de 20. A continuación se detiene la adición del vidrio soluble y se continúa aportando el ácido sulfúrico, hasta que se haya alcanzado un pH de 7,0 (medido a la temperatura ambiente). La adición del ácido sulfúrico se detiene y se agita posteriormente la suspensión obtenida durante 60 minutos a 90 °C. A continuación de ello se reanuda de nuevo la adición del ácido sulfúrico y se ajusta un valor del pH de 3,5 (medido a la temperatura ambiente).

La suspensión obtenida se filtra con un filtro prensa de membrana y se lava con agua. La torta del filtro, con un contenido de materiales sólidos de 22 %, se licúa con un ácido sulfúrico acuoso y un equipo de cizalladura. La alimentación de ácido silícico con un contenido de materiales sólidos de 19 % y un valor de pH de 3,6 es a continuación secada por atomización mediando adición dosificada de amoníaco.

El producto de microglóbulos (Micro Bead) que se ha obtenido, presenta una superficie según BET de 116 m²/g y una superficie según CTAB de 117 m²/g.

Ácido silícico III

En un reactor a base de un acero noble inoxidable con un sistema de agitación por hélice propulsora y un sistema de calefacción de doble envoltante se disponen previamente 1.550 l de agua así como 141,4 kg de un vidrio soluble (con una densidad de 1,348 kg/l, 27,0 % de SiO₂, 8,05 % de Na₂O). A continuación, se añaden mediando intensa agitación a 92 °C durante 100 minutos 5,505 kg/min del vidrio soluble antes mencionado y alrededor de 0,65 kg/min de un ácido sulfúrico (con una densidad de 1,83 kg/l, H₂SO₄ al 96 %). Esta adición dosificada de ácido sulfúrico se regula de tal manera que en el medio de reacción reine un índice AZ de 20. A continuación se detiene la adición del vidrio soluble y se continúa aportando el ácido sulfúrico, hasta que se haya alcanzado un pH de 9,0 (medido a la temperatura ambiente). La adición del ácido sulfúrico se detiene y se agita posteriormente la suspensión obtenida durante 60 minutos a 90 °C. A continuación de ello se reanuda de nuevo la adición del ácido sulfúrico y se ajusta un valor del pH de 3,5 (medido a la temperatura ambiente). La suspensión obtenida se filtra con un filtro prensa de membrana y se lava con agua. La torta del filtro con un contenido de materiales sólidos de 23 % se licúa con un ácido sulfúrico acuoso y un equipo de cizalladura. La alimentación de ácido silícico con un contenido de materiales sólidos de 19 % y un valor de pH de 3,8 es a continuación secada por atomización mediando adición dosificada de amoníaco.

El producto pulverulento que se ha obtenido presenta una superficie según BET de 102 m²/g y una superficie según CTAB de 104 m²/g.

Los datos físicos de los ácidos silícicos (KS) anteriores se recopilan en la siguiente Tabla

		KS Ia	KS Ib	KS II	KS III	REF Ultrasil 7000 GR
Acabado		pH 9	pH 9	pH7	pH 9	---
Humedad	[%]	4,5	5,1	5,1	5,0	5,4
pH	[-]	5,6	5,5	5,5	5,6	6,2
Conductividad	[μS/cm]	610	550	600	590	620
BET	[m ² /g]	114	126	116	102	174
CTAB	[m ² /g]	123	123	117	104	163
BET/CTAB	[-]	0,93	1,02	0,99	0,98	1,07
DBP	[g/(100g)]	278	258	274	256	228
Número de Sears V ₂	[ml/(5 g)]	22	21	22	22	16
Número de Sears V ₂ /BET	[ml/(5 m ²)]	0,193	0,167	0,190	0,216	0,092

Ejemplo 2

Los ácidos silícicos precipitados 1b y II conformes al invento, procedentes del Ejemplo 1, se investigaron en una mezcla de cauchos S-SBR/BR. Como estado de la técnica se escogió el ácido silícico fácilmente dispersable Ultrasil 7000 GR (Ref) de la entidad Degussa AG.

La receta utilizada para las mezclas de cauchos se indica en la siguiente Tabla 1. En ella, la unidad phr significa unas partes en peso, referidas a 100 partes del caucho en bruto empleado.

Tabla 1

1ª Etapa	
Buna VSL 5025-1	96
Buna CB 24	30
Acido silícico	80
X50-S	12,8
ZnO	2
Acido esteárico	2
Naftolen ZD	10
Vulkanox 4020	1,5
Protektor G 3108	1
2ª Etapa	
Tanda de la Etapa 1	
3ª Etapa	
Tanda de la Etapa 2	
Vulkacit D/C	2,0
Vulkacit CZ/EG	1,5
Perkazit TBZTD	0,2 1,2

5 En el caso del polímero VSL 5025-1 se trata de un copolímero de SBR polimerizado en solución de la entidad Bayer AG con un contenido de estireno de 25 % en peso y con un contenido de butadieno de 75 % en peso. El copolímero contiene 37,5 phr de un aceite y presenta una viscosidad Mooney (ML 1+4/100 °C) de 50 ± 4 . En el caso del polímero Buna CB 24 se trata de un cis-1,4-polibutadieno (del tipo de neodimio) de la entidad Bayer AG con un contenido de cis 1,4 de por lo menos 97 % y con una viscosidad Mooney de 44 ± 5 .

10 La X50-S es una mezcla de 50/50 de Si 69 [Bis(3-trietoxi-silil-propil)-tetrasulfano] y de negro de carbono, obtenible de la entidad Degussa AG. Como aceite aromático se utiliza el Naftolen ZD de la entidad Chemetall. En el caso del Vulkanox 4020 se trata del 6PPD de la entidad Bayer AG y el Protektor G 3108 es una cera protectora contra el ozono de la entidad HB-Fuller GmbH. Los Vulkacit D/C (DPG) y Vulkacit CZ/EG (CBS) son productos comerciales de la entidad Bayer AG. El Perkazit TBZTD es obtenible de la entidad Akzo Chemie GmbH.

15 Las mezclas de cauchos se preparan en un mezclador interno de manera correspondiente a la prescripción de mezcladura dada en la Tabla 2. En la Tabla 3 se recopilan los métodos utilizados para el ensayo del caucho vulcanizado. Las mezclas se vulcanizan durante 20 minutos a 165 °C. La Tabla 4 muestra la comprobación técnica de cauchos vulcanizados.

Tabla 2

Etapa 1	
Ajustes	
Equipo mezclador	Werner & Pfleiderer tipo 1,5N
Número de revoluciones	70 min^{-1}
Fricción	1:1,11

ES 2 350 743 T5

Presión de la estampa	5,5 bares
Volumen vacío	1,61
Grado de relleno	0,73
Temperatura de flujo de paso	70 °C
Proceso de mezclado	
de 0 a 0,5 min	Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24
de 0,5 a 1,5 min	1/3 del material de carga, X50-S
de 1,5 a 2,5 min	1/3 del material de carga,
de 2,5 a 3,5 min	1/3 del material de carga, los restantes componentes de la Etapa 1
de 3,5 a 4,5 min	mezclar
de 4,5 a 6,0 min	mezclar y salir
Almacenamiento	durante 24 h a la temperatura ambiente

Etapa 2	
Ajustes	
Equipo mezclador	como en la Etapa 1 exceptuando:
Número de revoluciones	80 min ⁻¹
Temperatura de flujo de paso	80 °C
Grado de relleno	0,71
Proceso de mezclado	
de 0 a 5 min	Etapa discontinua 1, mantener la temperatura de la tanda a 140-150°C por variación del número de revoluciones
5 min	salir
Almacenamiento	durante 4 h a la temperatura ambiente

Etapa 3	
Ajustes	
Equipo mezclador	como en la Etapa 1 exceptuando:
Número de revoluciones	40 min ⁻¹
Temperatura de flujo de paso	50 °C
Grado de relleno	0,69

Proceso de mezclado	
de 0 a 2 min	Etapa discontinua 2, componentes de la Etapa 3
	salir y formar una lámina en bruto en un equipo laminador mezclador de laboratorio, (diámetro 200 mm, longitud 450

2 min	mm, temperatura de flujo de paso 50 °C
	Homogeneizar: cortar 3* a la izquierda y 5* a la derecha, rebatir así como voltear 5* en el caso de una estrecha rendija entre rodillos (1 mm) y 3* en el caso de una ancha rendija entre rodillos (3,5 mm) y sacar la lámina en bruto

Tabla 3

Ensayo físico	Norma/condiciones
Comprobación en el vulcámetro, 165 °C	DIN 53529/3, ISO 6502
Diferencia de momentos de torsión	
Dmax - Dmin [dNm]	
t10% y t90% [min]	
Ensayo de tracción junto al anillo, 23 °C	DIN 53504, ISO 37
Valores de tensión de 100 % y 300 %[Mpa]	
Factor de refuerzo: Valor de tensión de 300 %/100 % [-]	
Dureza Shore A , 23 °C (-)	DIN 53 505
Rebote de bola (Ball rebound) (%)	DIN EN ISO 8307,
a 0 °C y 60 °C	bola de acero 19 mm, 28 g
Coefficiente de dispersión (%)	véase el texto
Propiedades viscoelásticas	DIN 53 513, ISO 2856
0 y 60 °C, 16 Hz, fuerza preliminar 50 N y fuerza de amplitud 25 N	
Registro de los valores medidos después de un período de tiempo de ensayo de 2 min, o de un acondicionamiento durante 2 min	
Módulo E* más complejo [Mpa]	
Factor de pérdidas tan δ [-]	

El coeficiente de dispersión se determinó mediante la topografía de la superficie, incluyendo la corrección de Medalia (A. Wehmeier, "Filler Dispersion Analysis by Topography Measurements" [Análisis de la dispersión de materiales de carga por mediciones de la topografía], Informe técnico TR 820, Degussa AG, División de materiales de carga y pigmentos avanzados). El coeficiente de dispersión así determinado se correlaciona con una dimensión de determinación von > 0,95 con el coeficiente de dispersión determinado con un sistema óptico luminoso, tal como es determinado p.ej. por el Deutsche Institut für Kautschuktechnologie (Instituto Alemán para la Tecnología del Caucho) e.V., Hannover/Alemania (H. Geisler, "Bestimmung der Mischgüte" [Determinación de la calidad de mezcladura], presentado en el DIK-Workshop, 27-28 de Noviembre de 1997, Hannover/Alemania

Tabla 4

Datos de la mezcla en bruto	REF	KS Ib	KS II
Dmax-Dmin	16,4	16,5	16,1
t10%	1,4	1,8	1,8
t90%	6,2	5,5	5,6

Datos del material vulcanizado			
Valor de tensión de 100 %	1,7	2,1	2,1
Valor de tensión de 300 %	9,2	12,3	12,4
Valor de tensión de 300 %/100 %	5,4	5,9	5,9
Dureza Shore-A	62	64	63
Rebote de bola a 0 °C	15,8	15,1	14,8
Rebote de bola a 60 °C	62,5	64,2	64,4
E* (0 °C)	19,2	19,0	18,2
E* (60 °C)	7,7	7,9	7,7
tan δ (0 °C)	0,475	0,460	0,454
tan δ (60 °C)	0,124	0,108	0,106
Coeficiente de dispersión	94	96	97

Tal como se reconoce con ayuda de los datos que se presentan en la Tabla 4, las mezclas KS Ib y KS II con los ácidos silícicos conformes al invento, a causa de la menor microporosidad y de la adsorción por consiguiente menor del agente acelerador sobre la superficie, muestran un tiempo de vulcanización t90% más rápido que la mezcla de referencia REF. La actividad ventajosamente más alta de estos ácidos silícicos se refleja en los más altos valores de tensión de 100 % y 300 % así como en el factor de refuerzo aumentado. Los datos característicos dinámicos de las mezclas con los ácidos silícicos conformes al invento son asimismo mejorados. Se encuentra un valor más bajo del rebote de bola a 0 °C, que permite esperar una mejorada resistencia al mejoramiento en húmedo y valor más alto del rebote de bola a 60 °C, que apunta a una más favorable resistencia a la rodadura de la superficie de rodadura de una cubierta. Las rigideces dinámicas a 0 y 60 °C están en el mismo nivel en comparación con la mezcla de referencia, mientras que la pérdida por histéresis tan δ (60 °C) es ventajosamente disminuida, lo cual indica una más baja resistencia a la rodadura. Además, la calidad de dispersión de los ácidos silícicos conformes al invento es extraordinariamente alta y, entre otras cosas, es menor que la del ácido silícico ya fácilmente dispersable Ultrasil 7000 GR de acuerdo con el estado de la técnica, con lo cual se consiguen ventajas en la abrasión en carretera.

REIVINDICACIONES

1. Ácido silícico de precipitación **caracterizado por** los siguientes parámetros físicos y químicos
- Superficie según CTAB 100 - 200 m²/g
- Relación de BET/CTAB 0,8 – 1,05
- Índice de DBP 210 - 280 g/(100 g)
- Número de Sears V₂ 10 - 30 ml/(5 g)
- Humedad 4 - 8 %
- Relación del número de Sears V₂ a la superficie según BET 0,150 a 0,370 ml/(5 m²).
2. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado porque
- 5 la relación de BET/CTAB es de 0,9 a 1,03.
3. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2,
caracterizado porque
- el número de Sears V₂ es de 20 a 30 ml/(5 g).
4. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3,
caracterizado porque
- 10 la superficie según CTAB es de 100 a 160 m²/g.
5. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4,
caracterizado porque
- el índice de DBP es de 250 a 280 g/(100 g).
- 15 6. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5,
caracterizado porque
- la superficie según BET es de 80 - 110 m²/g.
7. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5,
caracterizado porque
- 20 la superficie según BET es de 110 - 150 m²/g.
8. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7,
caracterizado porque
- la relación del número de Sears V₂ a la superficie según BET es de 0,170 a 0,370 ml/(5 m²).
- 25 9. Procedimiento para la producción de ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 8,
caracterizado porque
- consecutivamente
- a) se dispone previamente una solución acuosa de un silicato de metal alcalino o alcalino-térreo y/o de una base orgánica y/o inorgánica con un valor del pH de 7 a 14,
- 30 b) en esta carga previa se añaden dosificadamente mediando agitación a 55 a 95 °C durante 10 a 120 minutos, al mismo tiempo, un vidrio soluble y un agente de acidificación,

g) la suspensión obtenida se agita posteriormente durante 1 a 120 minutos a 80 a 98 °C,

h) con un agente de acidificación se acidifica a un valor del pH de 2,5 a 5 y

i) se filtra y se seca.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9,

5 caracterizado porque

después de la etapa b) se llevan a cabo adicionalmente de una a dos veces las etapas de

c) detener la adición dosificada durante 30 a 90 minutos mediando mantenimiento de la temperatura, y

d) a continuación añadir dosificadamente de manera eventualmente simultánea un vidrio soluble y un agente de acidificación a la misma temperatura mediando agitación durante 20 a 120, de manera preferida durante 20 a 80 minutos.

10

11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 9 y 10,

caracterizado porque

después de la etapa b) o d) el valor del pH se ajusta en la etapa e) a 3 hasta 11 por adición de un agente de acidificación.

15 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11,

caracterizado porque

después de la etapa b) o d) el valor del pH se ajusta en la etapa e) a 7 hasta 10 por adición de un ácido.

13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 hasta 12,

caracterizado porque

20 el valor del pH se aumenta a 8 hasta 14 en una etapa f) adicional, mediante la adición de un compuesto de carácter básico.

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13,

caracterizado porque

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

15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 hasta 14,

caracterizado porque

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

16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 hasta 15,

30 caracterizado porque

para la desecación se emplea un aparato secador en corriente circulante, un aparato secador por atomización, un aparato secador de pisos, un aparato secador de cinta transportadora, un aparato secador de tubo rotatorio, un aparato secador por evaporación súbita, un aparato secador por rotación y evaporación súbita o una torre de boquillas

35 17. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 hasta 16,

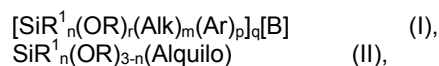
caracterizado porque

después de la desecación se lleva a cabo una granulación con un compactador de cilindros.

18. Ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8 o producidos de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 hasta 17,

40 caracterizados porque

sus superficies están modificadas con organosilanos de las fórmulas I hasta III



o



5 en las cuales significan:

B: -SCN, -SH, -Cl, -NH₂, -OC(O)CHCH₂,

-OC(O)C(CH₃)CH, (cuando q es = 1) o -S_w- (cuando q = 2), estando B unido químicamente a Alk,

R y R¹: un radical alifático, olefínico, aromático o arilaromático con 2 - 30 átomos de C, que opcionalmente puede estar sustituido con uno de los siguientes grupos: radicales hidroxilo, amino, alcoholato, cianuro, tiocianuro, halógeno, ácido sulfónico, éster de ácido sulfónico, tiol, ácido benzoico, éster de ácido benzoico, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, acrilato, metacrilato y organosilano, pudiendo tener R y R¹ un significado o una sustitución igual o diferente,

n: 0, 1 ó 2,

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

m: 0 ó 1,

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

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

q: 1 ó 2,

w: un número de 2 a 8,

r: 1, 2 ó 3, con la condición de que ha de realizarse que r + n + m + p = 4,

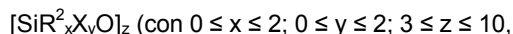
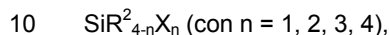
Alquilo: un radical hidrocarbilo monovalente saturado, sin ramificar o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono, de manera preferida con 2 a 8 átomos de carbono,

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

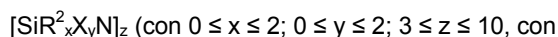
19. Ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8 o preparados de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 hasta 17,

caracterizados porque

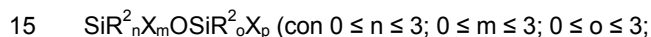
sus superficies están modificadas con compuestos orgánicos de silicio que tienen la composición



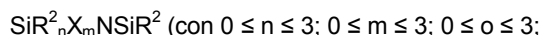
con x + y = 2),



x + y = 2),



$0 \leq p \leq 3$, con n + m = 3, o + p = 3),



$0 \leq p \leq 3$, con n + m = 3, o + p = 3),

$\text{SiR}^2_n\text{X}_m[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$ (con $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 3$;

$0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 3$;

$1 \leq z \leq 10.000$, con $n + m = 3$, $x + y = 2$, $o + p = 3$),

significando

- 5 R^2 : radicales alquilo y/o arilo sustituidos y/o sin sustituir con 1 - 20 átomos de carbono, y/o grupos alcoxi y/o alquenilo y/o alquinilo y/o grupos que contienen azufre

X: un radical silanol, amino, tiol, halógeno, alcoxi, alquenilo y/o hidrógeno.

- 10 20. Procedimiento para la producción de los ácidos silícicos de acuerdo con una de las reivindicaciones 18 ó 19, **caracterizado porque** los ácidos silícicos de precipitación son modificados con unos organosilanos en mezclas de 0,5 a 50 partes, referidas a 100 partes del ácido silícico de precipitación, en particular de 1 a 15 partes, referidas a 100 partes de un ácido silícico de precipitación, siendo llevada a cabo la reacción entre el ácido silícico de precipitación y el organosilano durante la preparación de la mezcla (in situ) o fuera de ella mediante aplicación por atomización y subsiguiente atemperamiento de la mezcla, por mezcladura del organosilano y de la suspensión de ácido silícico con desecación y atemperamiento subsiguientes.

- 15 21. Utilización de ácidos silícicos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 20, en mezclas de elastómeros, mezclas de cauchos vulcanizables y/o demás materiales vulcanizados, tales como cubiertas neumáticas, superficies de rodadura de cubiertas, envolturas de cables, mangueras, correas de propulsión, cintas transportadoras, correas trapezoidales, llantas y demás cubiertas, suelas de zapatos, juntas de estanqueidad y elementos de amortiguación.

- 20 22. Utilización de ácidos silícicos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 20, en elementos separadores de baterías, como agentes contra el apelmazamiento, como agentes de mateado en pinturas y barnices, como soportes o vehículos de productos agrarios y alimentos, en revestimientos, en tintas de impresión, en polvos extintores de incendios, en materiales sintéticos, en el sector de impresión sin impacto, en una masa para papel y en el sector de los cuidados personales.

- 25 23. Mezclas de cauchos vulcanizables y materiales vulcanizados que contienen como material de carga el ácido silícico de precipitación de acuerdo con la reivindicación 1, con los siguientes parámetros físicos y químicos

Superficie según CTAB	100 - 200 m ² /g
Relación de BET/CTAB	0,8 - 1,05
Índice de DBP	210 - 280 g/(100 g)
Número de Sears V ₂	10 - 30 ml/(5 g)
Humedad	4 - 8 %
Relación del número de Sears V ₂ a la superficie según BET	0,150 a 0,370 ml/(5 m ²).