

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 325**

51 Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)
C01B 33/18 (2006.01)
C01B 33/193 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C09C 1/30 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2014** **PCT/EP2014/077859**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015** **WO15091412**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2014** **E 14815661 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019** **EP 3083275**

54 Título: **Ácido silícico modificado con silano, procedimiento para su preparación y su uso**

30 Prioridad:

17.12.2013 DE 102013226162

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.02.2020

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

BLUME, ANKE;
PETERLE, TORSTEN y
MONKIEWICZ, JAROSLAW

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 744 325 T3

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

DESCRIPCIÓN

Ácido silícico modificado con silano, procedimiento para su preparación y su uso

La invención se refiere a un ácido silícico modificado con silano, a un procedimiento para su preparación, así como a su uso.

- 5 Es conocido tratar compuestos oxídicos o silicáticos con compuestos de organosilicio, con el fin de potenciar mediante este tratamiento la asociación entre la carga inorgánica y el polímero orgánico utilizado en elastómeros reforzados con cargas y, con ello, mejorar las propiedades de las cargas en los polímeros.

- 10 A partir de los documentos DE 2141159, DE 2212239 y US 3.978.103 es conocido emplear compuestos de organosilicio con contenido en azufre, tales como bis-(3-trietoxisililpropil)tetrasulfano o 3-mercaptopropiltriethoxisilano como inductores de la adherencia de silano o aditivo de refuerzo en mezclas de cauchos con cargas oxídicas, entre otros para superficies de rodadura y otras partes de neumáticos de automóviles.

- 15 Con el fin de evitar los considerables problemas durante el tratamiento, tales como, por ejemplo, pre-chamuscado, chamuscado y comportamiento de plasticidad de mercaptosilanos, es conocido utilizar como agente de acoplamiento para partes de neumáticos la mayoría de las veces organosilanos polisulfúricos, tales como, por ejemplo, el bis-(3-trietoxisililpropil)tetrasulfano o el bis-(3-trietoxisililpropil)disulfano (documentos DE 2542534, DE 2405758, DE 19541404, DE 19734295) que para vulcanizados con cargas de ácido silícico representan un compromiso en relación con la seguridad de vulcanización, la fabricación sencilla y el rendimiento de refuerzo.

La incorporación conocida de los correspondientes aditivos, especialmente de los organosilanos y de las cargas no modificadas en las mezclas poliméricas no vulcanizadas puede tener lugar de diferentes modos.

- 20 El procedimiento in-situ contiene un proceso de mezcladura común de cargas, tales como negro de carbono y ácido silícico, con organosilanos y los polímeros utilizados.

El procedimiento ex-situ contiene una modificación de la carga con el organosilano correspondiente o una mezcla de diferentes organosilanos antes de tratar la carga con el polímero para formar la mezcla bruta de caucho vulcanizado.

- 25 Es conocido, además, la dosificación líquida de organosilanos (documento US 3.997.356) en la preparación de la mezcla bruta para mezclas de caucho vulcanizado o también la dosificación de la carga activa a través de una mezcla física previamente formada a base de organosilano y carga (documentos DE 3314742, US 4.076.550). El inconveniente de estas mezclas térmicamente no tratadas previamente es la deficiente estabilidad al almacenamiento y, con ello, la estabilidad a menudo no dada de propiedades de los productos.

- 30 El documento US-PS 4.151.154 describe cargas silicáticas oxídicas, cuya superficie es expuesta a un tratamiento con dos tipos diferentes de compuestos de organosilicio. Las partículas oxídicas son tratadas en este caso de modo que muestran una mayor afinidad por el agua y también se pueden distribuir más fácilmente en sistemas acuosos.

- 35 A partir del documento US 3.567.680 se conoce la modificación de caolín suspendido en agua con diferentes organosilanos. Los compuestos de organosilicio descritos son, sin embargo, hidrosolubles en las cantidades necesarias para la modificación, de modo que en este caso el tratamiento de la carga puede tener lugar a partir de una solución acuosa.

El documento US 4.044.037 describe polisulfuros de arilo y cargas minerales tratadas con estos compuestos, que se emplean en mezclas de cauchos. La preparación tiene lugar en una formulación acuosa/alcohólica que contiene 80 a 99,9 % en peso de alcohol.

- 40 Además, a partir del documento EP-PS 01 26 871 se conoce un procedimiento, en el que la superficie de cargas silicáticas se modifica con ayuda de una emulsión acuosa de compuestos de organosilano insolubles en agua.

Es conocido que mediante la disolución del compuesto de organosilicio en un disolvente orgánico y el subsiguiente tratamiento de cargas, p. ej., arcillas, se puede modificar su superficie de la carga (documento US 3.227.675).

A partir del documento EP 1590297 y del documento EP 1585704 se conocen ácidos silícicos de precipitación con baja superficie.

- 45 A partir del documento DE 10122269.6 es conocido un procedimiento para la reacción de al menos una carga biopolimérica, bio-oligomérica, oxídica o silicática en un gas comprimido con al menos un silano.

A partir del documento DE 103 58 466 se conocen ácidos silícicos que pueden estar modificados con silanos.

Las cargas conocidas, modificadas ex-situ con organosilanos tienen el inconveniente de que las dispersiones de estas cargas modificadas ex-situ son muy malas, lo cual conduce a viscosidades de Mooney elevadas y a una resistencia a la abrasión mala.

- 5 Misión de la presente invención es proporcionar un ácido silícico modificado con silano que se pueda dispersar extraordinariamente y, con ello, presente propiedades técnicas del caucho vulcanizado mejoradas, por ejemplo abrasión, comportamiento en la vulcanización y viscosidad de Mooney.

Objeto de la invención es un ácido silícico modificado con silano, que se caracteriza porque la superficie según BET es 40 a 155 m²/g, el contenido en azufre oscila entre 0,05 y 25 % en peso y el tamaño de partícula d₅ ≥ 4 μm y d₅₀ ≥ 16 μm, y el ácido silícico modificado con silano contiene grupos SCN.

10 El ácido silícico modificado con silano puede tener una d_{mediana} de > 20,0 μm, preferiblemente de > 20,3 μm, de manera particularmente preferida de > 20,6 μm.

El ácido silícico modificado con silano de acuerdo con la invención puede presentar un contenido en carbono en forma pura o químicamente unida entre 0,1 y 25 % en peso, preferiblemente entre 0,1 y 10 % en peso, de manera particularmente preferida entre 0,1 y 5 % en peso.

El ácido silícico modificado con silano de acuerdo con la invención puede presentar un contenido en alcohol física y químicamente unido entre 0 y 25 % en peso, preferiblemente entre 0 y 15 % en peso, de manera particularmente preferida entre 0,1 y 10 % en peso.

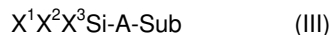
20 El ácido silícico modificado con silano de acuerdo con la invención puede presentar un contenido residual química y físicamente unido del alcohol procedente del silano menor que 75 % en moles, preferiblemente menor que 50 % en moles, de manera particularmente preferida menor que 30 % en moles, en particular preferiblemente menor que 20 % en moles de la cantidad de partida del alcohol en el silano utilizado.

El ácido silícico modificado con silano de acuerdo con la invención puede contener 0,1 a 50 % en peso, preferiblemente 0,1 a 25,0 % en peso, de manera particularmente preferida 0,1 a 10 % en peso de silano.

25 El ácido silícico modificado con silano de acuerdo con la invención puede contener 50 a 99,9 % en peso de ácido silícico, preferiblemente ácido silícico precipitado.

El silano puede estar unido química y/o físicamente, preferiblemente químicamente con la superficie del ácido silícico. El ácido silícico modificado con silano de acuerdo con la invención contiene grupos SCN,

30 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de un ácido silícico modificado con silano, que se caracteriza porque al menos un ácido silícico con una superficie según BET de 40 a 155 m²/g, preferiblemente de 50 a 155 m²/g, de manera particularmente preferida de 80 a 150 m²/g y un tamaño de partículas d₅ ≥ 4 μm, preferiblemente ≥ 4,05 μm y < 8 μm, de manera muy particularmente preferida ≥ 4,07 μm y < 6 μm y d₅₀ ≥ 16 μm, preferiblemente ≥ 17,5 μm y < 24,0 μm, de manera particularmente preferida ≥ 19 μm y < 22,0 μm, se hace reaccionar con al menos un silano con contenido en azufre, en donde como silano con contenido en azufre se utiliza un compuesto de organosilicio o una mezcla de compuestos de organosilicio de la fórmula general (III)



40 en donde X¹, X², X³, en cada caso independientemente uno de otro, pueden significar hidrógeno (-H), halógeno (-Cl, -Br-, -I) o hidroxilo (-OH),

un sustituyente alquilo, preferiblemente un sustituyente metilo, etilo, propilo o butilo, un sustituyente ácido alquílico (C_xH_{2x+1})-C(=O)O-, un sustituyente ácido alquénico, por ejemplo, acetoxi- CH₃-C(=O)O-,

un sustituyente ácido alquílico o bien ácido alquénico sustituido, por ejemplo oximato- R¹₂C=NO-,

45 una cadena hidrocarbonada con 1-8 átomos de carbono, lineal o ramificada, en forma de anillo, un radical cicloalquilo con 5-12 átomos de carbono, un radical bencilo o un radical fenilo sustituido con halógeno o alquilo, grupos alcoxi, preferiblemente alcoxi (C₁-C₂₄), de manera particularmente preferida metoxi- (CH₃O-) o etoxi- (C₂H₅O-), así como dodeciloxi- (C₁₂H₂₅O-), tetadeciloxi- (C₄H₂₉O-), hexadeciloxi- (C₁₆H₃₃O-) y octadeciloxi- (C₁₈H₃₇O-) con cadenas hidrocarbonadas lineales o ramificadas con átomos (C₁₋₂₄), grupos alcoxi con cadenas de poliéter lineales o ramificadas con átomos C₁-C₂₄,

50 un grupo cicloalcoxi con átomos (C₅-C₁₂),

un grupo fenoxi sustituido con halógeno o alquilo o un grupo benciloxi,

A es una cadena hidrocarbonada que comprende un doble enlace C₁-C₃₀, lineal o ramificada, saturada o insaturada, alifática, aromática o alifática/aromática mixta, preferiblemente C₁-C₃, de manera particularmente preferida (-CH₂-), (-CH₂)₂, (-CH₂)₃, (-CH(CH₃)-CH₂-) o (-CH₂-CH(CH₃)-) y Sub es -SCN.

- 5 El ácido silícico puede tener una d_{mediana} de > 18,0 µm, preferiblemente de > 19,0 µm, de manera particularmente preferida de > 21,0 µm.

El ácido silícico puede presentar índices de Sears (consumo de KOH 0,1 N) entre 1 y 50 ml por cada 5 g de muestra.

Como silano con contenido en azufre de la fórmula general (III) pueden utilizarse, por ejemplo, los siguientes compuestos:

- 10 (MeO)₃Si-(CH₂)₃-SCN,
(EtO)₃Si-(CH₂)₃-SCN,
(C₃H₇O)₃Si-(CH₂)₃-SCN,
(C₁₂H₂₅O)₂(C₁₄H₂₉O)-Si-(CH₂)₃-SCN, (C₁₂H₂₅O)₂(C₁₆H₃₃O)-Si-(CH₂)₃-SCN, (C₁₂H₂₅O)₂(C₁₈H₃₇O)-Si-(CH₂)₃-SCN,
(C₁₄H₂₉O)₂(C₁₂H₂₅O)-Si-(CH₂)₃-SCN, (C₁₄H₂₉O)₂(C₁₆H₃₃O)-Si-(CH₂)₃-SCN, (C₁₄H₂₉O)₂(C₁₈H₃₇O)-Si-(CH₂)₃-SCN,
15 (C₁₆H₃₃O)₂(C₁₂H₂₅O)-Si-(CH₂)₃-SCN, (C₁₆H₃₃O)₂(C₁₄H₂₉O)-Si-(CH₂)₃-SCN, (C₁₆H₃₃O)₂(C₁₈H₃₇O)-Si-(CH₂)₃-SCN,
(C₁₈H₃₇O)₂(C₁₂H₂₅O)-Si-(CH₂)₃-SCN, (C₁₈H₃₇O)₂(C₁₄H₂₉O)-Si-(CH₂)₃-SCN, (C₁₈H₃₇O)₂(C₁₆H₃₃O)-Si-(CH₂)₃-SCN o
mezclas de los silanos arriba mencionados.

- 20 Como silano con contenido en azufre pueden utilizarse oligómeros, es decir, oligo- y poli-siloxanos o co-oligómeros de los silanos de la fórmula general (III) o sus mezclas. Los siloxanos pueden obtenerse mediante oligomerización o co-oligomerización de los correspondientes compuestos de silano de las fórmulas generales (III) mediante la adición de agua y la adición de aditivo conocida en este campo por el experto en la materia.

Preferiblemente, como silano con contenido en azufre puede emplearse (EtO)₃Si-(CH₃)₃-SCN.

Como ácido silícico pueden utilizarse ácidos silícicos precipitados o pirógenos, preferiblemente ácidos silícicos precipitados.

- 25 Por ejemplo, puede utilizarse el ácido silícico de precipitación Ultrasil 5000 comercializado por Evonik Industries AG.

- 30 El contacto entre la carga no modificada y el componente silano puede realizarse en este caso mediante diferentes soluciones técnicas. Preferiblemente, esto puede tener lugar mediante un grupo mezclador adecuado con dosificación de líquido incorporada en el interior tal como es bien conocido por el experto en la materia en este campo. Estos pueden ser, por ejemplo, pero no exclusivamente, mezcladores tal como son ofrecidos por las razones sociales Drais, Eirich, Forberg, Gericke, Lödige, Ruberg o Zeppelin Reimelt.

El grupo mezclador puede garantizar una distribución homogénea y poco abrasiva del silano utilizado sobre el ácido silícico. La incorporación de energía puede ser preferiblemente baja. Pueden utilizarse para este fin mezcladores de caída libre (por ejemplo mezcladores de tambor) y mezcladores con útiles rotatorios y una baja sollicitación de las partículas (índice de Froude < 1).

- 35 En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención, 10-250 partes en peso de ácido silícico pueden hacerse reaccionar con 0,1-50 partes en peso, preferiblemente 0,5 – 15 partes en peso de silano.

En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención, la presión, que también se denomina presión de trabajo, puede oscilar en general entre 1 y 100 bares, preferiblemente entre 1 y 20 bares, de manera particularmente preferida entre 1 y 15 bares.

- 40 La temperatura (temperatura de trabajo) a la que se puede llevar a cabo el procedimiento, oscila entre 0 y 300 °C, preferiblemente entre 0 y 200 °C, de manera particularmente preferida entre 10 y 130 °C.

Durante la reacción puede incorporarse adicionalmente un aditivo.

Como aditivo puede utilizarse ácido esteárico, ácido láctico, ácido cítrico o polietilenglicol.

- 45 El ácido silícico mezclado con el silano puede hacerse circular continuamente con un grupo agitador adecuado en el sistema de aparatos de alta presión o bien en el recipiente de alta presión. En este caso, la velocidad de agitación puede adaptarse a la temperatura reinante y a la presión que reine en este caso.

Como grupo agitador pueden utilizarse agitadores de carrera, agitadores de paletas planas, agitadores de paletas, agitadores de paletas con agujeros, agitadores de paletas en cruz, agitadores de anclaje, agitadores de rejilla, cilindro de paletas, agitador de hélice, agitador de tornillo sinfín, agitador de turbina, agitador de discos, agitador planetario, mezcladores centrífugos o agitadores de paletas.

- 5 El grupo agitador puede trabajar con 1-100 revoluciones, preferiblemente 1-50 revoluciones, movimientos de carrera o revoluciones por minuto.

A continuación de la modificación de la superficie, el ácido silícico modificado con silano puede ser sometido a una etapa de evacuación o de alivio de la presión con separación de los aditivos añadidos o de una parte de los aditivos añadidos del producto final.

- 10 La etapa de evacuación o de alivio de presión puede llevarse a cabo en un tiempo entre 1 min y 180 min, preferiblemente entre 1 min y 120 min, de manera particularmente preferida entre 1 min y 60 min.

La etapa de evacuación o de alivio de presión puede llevarse a cabo a temperaturas entre 1 y 300°C, preferiblemente entre 1 y 200°C, de manera particularmente preferida entre 1 y 150°C y de manera muy particularmente preferida a temperaturas entre 1 y 130°C.

- 15 El ácido silícico modificado con silano de acuerdo con la invención puede ser sometido a una etapa de compactación o de mecanización adicional.

El ácido silícico modificado con silano de acuerdo con la invención puede obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

- 20 El ácido silícico modificado con silano puede utilizarse en pinturas, barnices, tintas de impresión, recubrimientos, revestimientos, sustancias adhesivas y lubricantes, cosméticos, pastas dentífricas, coadyuvantes de la construcción o como carga en cauchos vulcanizables, siliconas o materiales sintéticos.

Otro objeto de la invención son mezclas de cauchos que se caracterizan porque contienen caucho, el ácido silícico modificado con silano de acuerdo con la invención, eventualmente ácido silícico precipitado y/o negro de carbono y/u otros coadyuvantes del caucho.

- 25 Para la preparación de las mezclas de cauchos de acuerdo con la invención pueden utilizarse caucho natural o cauchos de síntesis. Cauchos de síntesis preferidos se describen, por ejemplo, W. Hofmann, Kautschuktechnologie, Genter Verlag, Stuttgart 1980. Entre otros, abarcan polibutadieno (BR), poliisopreno (IR), copolímeros de estireno/butadieno con contenidos en estireno de 1 a 60, preferiblemente de 5 a 50 % en peso (E- o S-SBR), copolímeros de isobutileno/isopreno (IIR), copolímeros de butadieno/acrilonitrilo con contenidos en acrilonitrilo de 5 a 60, preferiblemente 10 a 50 % en peso (NBR), cloropreno (CR), copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), así como mezclas de estos cauchos.

- 35 Las mezclas de cauchos de acuerdo con la invención pueden contener otros productos auxiliares del caucho, tales como, por ejemplo, aceleradores de la reacción, retardadores de la reacción, agentes protectores del envejecimiento, estabilizadores, coadyuvantes del tratamiento, plastificantes, ceras, óxidos de metales, así como activadores, tales como trietanolamina, polietilenglicol o hexanotriol, silanos orgánicamente modificados, así como otros productos auxiliares del caucho que son conocidos de la industria del caucho.

La mezcla de cauchos puede contener adicionalmente alquilsilanos y/o aceites de silicona.

- 40 Los coadyuvantes del caucho pueden emplearse en cantidades habituales que se orientan, entre otros, en función de la finalidad de uso. Cantidades habituales son, por ejemplo, cantidades de 0,1 a 50 % en peso, referidas al caucho.

Como reticulantes pueden servir azufre, donantes de azufre orgánicos o formadores de radicales. Las mezclas de cauchos de acuerdo con la invención pueden contener, además de ello, aceleradores de la vulcanización.

Ejemplos de aceleradores de la vulcanización adecuados son mercaptobenzotiazoles, sulfenamidas, guanidinas, tiurams, ditiocarbamatos, tioureas y tiocarbonatos.

- 45 Los aceleradores de la vulcanización y los reticulantes pueden emplearse en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso, referido al caucho.

La mezcla de los cauchos con el ácido silícico modificado con silano de acuerdo con la invención, eventualmente con ácido silícico precipitado y/o negro de carbono y/u otros coadyuvantes del caucho puede llevarse a cabo en grupos de mezcla habituales, tales como rodillos, mezcladores internos y extrusoras mezcladoras. Habitualmente, mezclas de cauchos de este tipo pueden prepararse en mezcladores internos, incorporándose primeramente por mezcla en una o varias etapas de mezcla termomecánicas consecutivas los cauchos, el ácido silícico modificado con silano de acuerdo con la invención, eventualmente el ácido silícico precipitado y/o negro de carbono y/u otros coadyuvantes del caucho a 100 hasta 170 °C. En este caso, la secuencia de adición y el momento de la adición de los componentes individuales pueden repercutir de manera decisiva sobre las propiedades de la mezcla obtenidas. La mezcla de cauchos, así obtenida, puede mezclarse entonces de manera conocida en un mezclador interno o sobre un rodillo a 40-110°C con los productos químicos de reticulación y elaborarse para formar la denominada mezcla bruta para las subsiguientes etapas del proceso, tales como, por ejemplo, conformación y vulcanización. La vulcanización de las mezclas de cauchos de acuerdo con la invención puede tener lugar a temperaturas de 80 a 200°C, preferiblemente de 130 a 180°C, eventualmente bajo presión de 10 a 200 bares.

Las mezclas de cauchos de acuerdo con la invención se adecuan para la producción de cuerpos moldeados a base de caucho, por ejemplo para la fabricación de neumáticos de aire para vehículos de turismo y camiones, superficies de rodadura de neumáticos para vehículos de turismo y camiones, componentes de neumáticos para vehículos de turismo y camiones, tales como, por ejemplo, la pared lateral, el revestimiento interno y la estructura inferior, envoltorios de cables, mangueras, correas de transmisión, cintas transportadoras, revestimientos de rodillos, neumáticos de bicicletas y motocicletas y sus componentes, suelas de calzado, anillos de estanqueidad, perfiles y elementos de amortiguación.

Los ácidos silícicos modificados con silano de acuerdo con la invención presentan frente a los productos conocidos del estado de la técnica una extraordinaria dispersibilidad y propiedades técnicas del caucho vulcanizado mejoradas, por ejemplo, abrasión, comportamiento en la vulcanización y viscosidad de Mooney.

Ejemplos:

Índice de Sears

Los índices de Sears se determinan basándose en G. W. Sears, *Analyt. Chemistry* 12 (1956) 1982 según la siguiente prescripción:

La carga se muele antes de la titulación en un molino y, en este caso, se homogeneiza y desmenuza. 2,5 g de la muestra así obtenida se mezclan en un recipiente de titulación de 250 ml con 60 ml de metanol y, tan pronto como se haya humedecido por completo el sólido, se añaden otros 40 ml de agua a la suspensión. Con un agitador (Ultra-Turrax), la suspensión se dispersa durante 30 s y, a continuación, se diluye con otros 100 ml de agua. La suspensión se atempera en el espacio de al menos 20 minutos a 25°C.

La titulación tiene lugar de la siguiente manera en un procesador de titulación con electrodo de pH (p. ej., DL 67, Mettler Toledo con electrodo DG 111 SC):

- primeramente agitar durante 120 s;
- ajustar la suspensión con lejía de potasa 0,1 N y ácido clorhídrico a pH 6;
- aportar dosificadamente 20 ml de solución de NaCl (250 g/l);
- titular con KOH 0,1 N de pH 6 a pH 9;

el resultado se calcula en base a 5 g de ácido silícico, es decir, en cuanto al consumo de KOH 0,1 N en ml por cada 5 g de ácido silícico, con el fin de alcanzar el pH 9 desde el pH 6.

En el caso de la presente determinación se trata de un perfeccionamiento, una precisión y una mejora del procedimiento descrito en G. W. Sears, *Analyt Chemistry* 12 (1956) 1982.

Superficie según BET

Las muestras se secan durante 15-20 h a 105°C y se determina la superficie según BET de acuerdo con la Norma DIN 66131 (procedimiento volumétrico).

Distribución del tamaño de partículas

Todas las muestras se tamizaron a través de un tamiz de 500 µm. La determinación de la distribución del tamaño de partículas de las muestras tiene lugar mediante análisis de difracción láser con tratamiento con ultrasonidos durante 3 minutos con un Cilas 1064 L (razón social Quantachrome) de acuerdo con las reglas y prescripciones de uso generalmente conocidas.

La preparación de la muestra para la medición (lavado, etc.) mediante un aparato de difracción láser Cilas 1064 L (S/N 152, razón social Quantachrome; intervalo de medición 0,04 - 500 μm y 400 ml de unidad de dispersión en húmedo con ultrasonido integrado) tiene lugar en el caso de ácidos silícicos no modificados con ayuda de difosfato tetrasódico 0,05 % m/m en agua totalmente desalada (VE) como líquido de dispersión, en el caso de ácidos silícicos modificados con silano con una mezcla de etanol/agua (relación en volumen 1:1) como líquido de dispersión.

Antes del comienzo de la medición, el aparato de difracción por láser ha de calentarse durante 2 horas. Después el Cilas 1064 L se lava de dos a cuatro veces.

El material a medir se tamiza a través de un tamiz de 500 μm . A partir de la fracción < 500 μm se requieren aprox. 0,5-1,0 g de muestra en función de la naturaleza del material para la medición.

Para la medición de las partículas se han de ajustar los siguientes parámetros relevantes:

ultrasonido durante la dispersión: 180 segundos

número de mediciones: 1

velocidad de la bomba: 120 rpm (están fijamente establecidas en el aparato)

velocidad del agitador: 300 rpm (están fijamente establecidas en el aparato)

modelo óptico: Fraunhofer (esta fijamente establecido en el aparato).

Después de llevar a cabo la medición del fondo, se añade la muestra de ácido silícico.

Después de agitar la suspensión de ácido silícico durante 60 segundos y de tratamiento con ultrasonidos subsiguiente durante 3 minutos, tiene lugar la medición con bombeo simultáneo. Para la medición se pretende una concentración de medición de 120 +/- 30. Si la concentración de medición se encuentra por debajo del nivel de concentración pretendido, se ha de interrumpir la medición y aumentar el peso neto de la muestra. Al rebasarse por encima la concentración de medición, existe la posibilidad de una dilución automática mediante el Cilas 1064 L.

A partir de la curva de datos en bruto, el software calcula, con ayuda de la teoría de Fraunhofer, la distribución del tamaño de partículas.

Contenido en azufre

Para la determinación del contenido medio en azufre de las muestras, en las piezas insertadas del autoclave, en los dos extremos de la pieza insertada y en el centro, se retiran muestras y su contenido en azufre se determina de acuerdo con procedimientos conocidos:

- disgregación según Schöniger en una atmósfera de oxígeno (véase F. Ehrenberger, S. Gorbauch, "Methoden der organischen Elementar- und Spurenanalyse", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße, 1973) y
- análisis por cromatografía de iones dispuesta a continuación (cromatógrafo de iones 690 de la razón social Metrohm; columna PRP X-100 de la razón social Hamilton; eluyente: 2 mmol de tampón salicilato, pH 7) conforme a la Norma DIN ISO 10304-2.

El contenido medio en azufre de la muestra total resulta entonces como media aritmética a partir de los 3 valores de las muestras individuales determinados de este modo.

Contenido en agua

El contenido en agua de las muestras se determina como sigue:

10 g del ácido silícico silanizado se desmenuzan durante 15 segundos con un molinillo de café y, a continuación, se determina el contenido en agua de acuerdo con las reglas conocidas y familiares para el experto en la materia con un titulador Karl Fischer (razón social Metrohm, 720 KFS Titrimo) y los productos químicos de titulación de Karl-Fischer N° 1.09241, N° 1.09243 y N° 1.06664 adquiribles de Merck (tartrato disódico dihidrato).

Contenido en carbono

El contenido en carbono de las muestras se determina según procedimientos estándares conocidos mediante un determinador de carbono/azufre CS 244 de la razón social LECO.

El ácido silícico utilizado es Perkasil KS 300 de la razón social Grace.

Ejemplo 1: Preparación del ácido silícico A

En un reactor a base de acero fino inoxidable con un sistema agitador de hélice y calentamiento de doble envolvente se disponen 1510 l de agua, así como 46 kg de vidrio soluble (densidad 1,348 kg/l., 27,0 % de SiO₂, 8,05 % de

Na₂O). A continuación, bajo intensa agitación se aportan dosificadamente, a 92 °C y durante 90 minutos, 6,655 kg/min del vidrio soluble arriba mencionado y aprox. 0,832 kg/min de ácido sulfúrico (densidad 1,83 kg/l, H₂SO₄ al 96 %). Esta dosificación de ácido sulfúrico se regula de manera que en el medio de reacción reine un índice AZ de 7. A continuación, se detiene la adición de vidrio soluble y se aporta adicionalmente el ácido sulfúrico hasta que se haya alcanzado un pH de 8,5 (medido a la temperatura ambiente). Después de un tiempo de reposo de aprox. 30 min, se continúa aportando dosificadamente ácido sulfúrico hasta que se haya alcanzado un valor del pH de 4,5. La suspensión obtenida se filtra con una prensa de filtro de membrana y se lava con agua y se seca.

Ejemplo 2: Preparación del ácido silícico B

En un reactor a base de acero fino inoxidable con un sistema agitador de hélice y calentamiento de doble envolvente se disponen 1550 l de agua, así como 141,4 kg de vidrio soluble (densidad 1,348 kg/l, 27,0 % de SiO₂, 8,05 % de Na₂O). A continuación, bajo intensa agitación se aportan dosificadamente, a 92 °C y durante 100 minutos, 5,505 kg/min del vidrio soluble arriba mencionado y aprox. 0,65 kg/min de ácido sulfúrico (densidad 1,83 kg/l, H₂SO₄ al 96 %). Esta dosificación de ácido sulfúrico se regula de manera que en el medio de reacción reine un índice AZ de 20. A continuación, se detiene la adición de vidrio soluble y se aporta adicionalmente el ácido sulfúrico hasta que se haya alcanzado un pH de 9,0 (medido a la temperatura ambiente). Se detiene la adición de ácido sulfúrico y la suspensión obtenida se continúa agitando durante 60 minutos a 90 °C. A continuación, se inicia de nuevo la adición de ácido sulfúrico y se ajusta un valor del pH de 3,5 (medido a la temperatura ambiente). La suspensión obtenida se filtra con una prensa de filtro de membrana y, a continuación, se seca.

La Tabla 1 muestra los datos analíticos de los ácidos silícicos y los tamaños de partículas (Tabla 2).

Tabla 1

	Unidad	Perkasil KS 300	Ácido silícico A	Ácido silícico B
BET	m ² /g	125	127	120
CTAB	m ² /g	122	122	112
pH		7,2	7,2	6,5
Humedad	%	5,5	5,5	6,4

Tabla 2

	Unidad	Perkasil KS 300	Ácido silícico A	Ácido silícico B
d ₅	µm	3,9	5,85	6,14
d ₅₀	µm	12,6	19,98	21,39
d ₉₅	µm	35,1	40,89	42,45
D _{mediana}	µm	15,2	21,11	22,34

Para la preparación de los ácidos silícicos modificados con silano se emplea un mezclador Henschel Fluidmixer FM40 de la empresa de Kassel Zeppelin Reimelt. El mezclador Henschel se compone de un recipiente mezclador de 40 litros con tapa abatible, ambos provistos de envolvente hueca para agente de atemperamiento (aceite). Los útiles de mezcladura son accionados desde abajo mediante un motor eléctrico con transmisión por correa. El número de revoluciones del útil mezclador es variable hasta 2500 rpm y se ajusta mediante una rueda manual.

Si 69 es bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro y Si 264 es 3-tiocianatopropiltrietoxisilano de la razón social Evonik Industries AG.

Ejemplo 3: Preparación del ácido silícico modificado con silano de acuerdo con la invención (ácido silícico A + Si 264)

En el mezclador Henschel se dispone la cantidad correspondiente de carga y se conecta el mezclador. El número de revoluciones del útil mezclador se ajusta al valor correspondiente. El silano se incorpora por pulverización en el mezclador mediante una boquilla de ultrasonidos.

A continuación, se abre la válvula de salida del mezclador y se extrae el producto del mezclador.

Las condiciones de mezcla están recogidas en la Tabla 3. Como ácido silícico se emplea el ácido silícico A (Ejemplo 1) y como silano Si 264.

Ejemplo 4: Preparación del ácido silícico modificado con silano (ácido silícico A + Si 69)

5 La preparación tiene lugar análogamente al Ejemplo 3. Las condiciones de mezcla están recogidas en la Tabla 3. Como ácido silícico se emplea el ácido silícico A (Ejemplo 1) y como silano Si 69.

Ejemplo 5: Preparación del ácido silícico modificado con silano de acuerdo con la invención (ácido silícico B + Si 264)

La preparación tiene lugar análogamente al Ejemplo 3. Las condiciones de mezcla están recogidas en la Tabla 3. Como ácido silícico se emplea el ácido silícico B (Ejemplo 2) y como silano Si 264.

10 **Ejemplo 6:** Preparación del ácido silícico modificado con silano (ácido silícico B + Si 69)

La preparación tiene lugar análogamente al Ejemplo 3. Las condiciones de mezcla están recogidas en la Tabla 3. Como ácido silícico se emplea el ácido silícico B (Ejemplo 2) y como silano Si 69.

Ejemplo 7: Preparación del ácido silícico modificado con silano (ácido silícico Perkasil KS 300P + Si 264)

15 La preparación tiene lugar análogamente al Ejemplo 3. Las condiciones de mezcla están recogidas en la Tabla 3. Como ácido silícico se emplea Perkasil KS 300P y como silano Si 264.

Ejemplo 8: Preparación del ácido silícico modificado con silano (ácido silícico Perkasil KS 300P + Si 69)

La preparación tiene lugar análogamente al Ejemplo 3. Las condiciones de mezcla están recogidas en la Tabla 3. Como ácido silícico se emplea Perkasil KS 300P y como silano Si 69.

Tabla 3:

	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Temperatura de circulación (°C)	20	20	20	20	20	20
Cantidad de carga (kg)	3	3	3	3	3	3
Cantidad de silano (kg)	0,330	0,270	0,330	0,270	0,330	0,270
Temperatura de mezcla (°C)	(55)	(55)	(55)	(55)	(55)	(55)
Velocidad del agitador (rpm)	1500	1500	1500	1500	1500	1500
Diámetro de la tobera (mm)	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)
Presión de atomización (bar)	40	40	40	40	40	40
Tiempo de mezclado (min)	7	7	7	7	7	7

20

La Tabla 4 muestra los tamaños de partícula de los ácidos silícicos modificados con silano.

Tabla 4

	Unidad	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
d5	µm	4,47	4,21	4,13	4,31	3,84	3,87
d50	µm	19,70	19,31	20,65	20,16	15,74	15,57
d95	µm	43,33	43,55	46,20	47,12	46,17	46,46
Dmediana	µm	21,02	20,76	21,84	21,88	19,47	19,51
Contenido en azufre	% en peso	1,21	1,84	1,21	1,84	1,21	1,84

Ejemplo 9: Mezclas de cauchos

La receta utilizada para las mezclas de cauchos se indica en la siguiente Tabla 5. En este caso, la unidad phr significa partes en peso referidas a 100 partes del caucho bruto empleado. El procedimiento general para la preparación de mezclas de cauchos y sus vulcanizados se describe en el siguiente libro "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, Hanser Verlag 1994.

Tabla 5

	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]
Mezcla	1	2	3	4	5	6	7	8
1ª Etapa								
Buna® EP G 5455	150	150	150	150	150	150	150	150
Perkasil KS 300	60	60	0	0	0	0	0	0
Ejemplo 3 Inv.	0	0	61	0	0	0	0	0
Ejemplo 4	0	0	0	62	0	0	0	0
Ejemplo 5 Inv.	0	0	0	0	61	0	0	0
Ejemplo 6	0	0	0	0	0	62	0	0
Ejemplo 7 Inv.	0	0	0	0	0	0	62	0
Ejemplo	0	0	0	0	0	0	0	62
Comparativo 8								
Si 264	1	0	0	0	0	0	0	0
Si 69®	0	2	0	0	0	0	0	0
Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2
ZnO	4	4	4	4	4	4	4	4
Vivatec 500	30	30	30	30	30	30	30	30
Vulkanox 4020/LG	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
2ª Etapa								
Etapa 1								
discontinua								
Vulkacit	1	1	1	1	1	1	1	1
Mercapto C								
Robac TBED	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Rhenocure	2	2	2	2	2	2	2	2
TP/S								
Rhenogran	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
DPG-80								
Azufre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

En el caso del polímero Buna® EP G 5455 se trata de un terpolímero de etileno y propileno con una insaturación media (contenido en ENB = 4,3) que contiene 50 phr de aceite parafínico de Lanxess. El polímero presenta una viscosidad de Mooney (ML 1+4/125 °C/ML (1+8)) de 46.

Como aceite mineral se utiliza Vivatec 500 del grupo H&R. En el caso de Vulkanox 4020 se trata de 6PPD de la razón social Lanxess. Vulkacit Mercapto C es un producto comercial de la razón social Lanxess. Robac TBED es un producto comercial de la razón social Robinson Brothers.

Rhenocure TP/S y Rhenogran DPG-80 son productos comerciales de Rheinchemie.

Las mezclas de cauchos se preparan en un mezclador interno de manera correspondiente a la prescripción de mezclado en la Tabla 6.

Tabla 6

Etapa 1		
Ajustes		
Grupo mezclador		Werner & Pfleiderer Tipo N
Número de revoluciones		60 min ⁻¹
Presión del punzón		5,5 bares
Volumen vacío		1,60 L
Grado de carga		0,70
Temp. de circulación		60 °C
Proceso de mezcladura		
0 a	1 min	Buna EP G 5455
		1/3 de ácido silícico o bien ácido silícico silanizado, eventualmente silano, ZnO, ácido esteárico, Vulkanox
1 a	2 min	Limpiar y mezclar
2 a	3 min	1/3 de ácido silícico o bien ácido silícico silanizado, 1/2 Vivatex
3 a	4 min	Limpiar y mezclar
4 a	5 min	1/3 de ácido silícico o bien ácido silícico silanizado, 1/2 Vivatex
5 a	6 min	Limpiar y mezclar
6 a	7 min	Mezclar
7 min		Extraer
Temp. del lote		90-130°C
Almacenamiento		4 h a temperatura ambiente

Etapa 2		
Ajustes		
Grupo mezclador		Como en la Etapa 1, a excepción de:
Temp. de circulación		40 °C
Número de revoluciones		50 min ⁻¹
Grado de carga		0,68
Proceso de mezcladura		
0 a	2 min	Lote Etapa 1, Acelerador, azufre
	2 min	Extraer
Temp. del lote		80-100°C
Almacenamiento		4 h a temperatura ambiente

En la Tabla 7 se recopilan los métodos para el ensayo del caucho vulcanizado

5 Tabla 7

Ensayo físico	Condiciones Norm
ML 1+4, 100°C, 3ª Etapa	DIN 53523/3, ISO 667
Prueba del vulcámetro, 165°C	DIN 53529/3, ISO 6502
Dmax - Dmin [dNm] t 10% y t 90% [min]	
Ensayo de tracción en el anillo, 23°C	DIN 53504, ISO 37
Resistencia a la tracción [MPa]	
Valores de tensión [MPa]	
Alargamiento a la rotura [%]	

Dureza Shore-A, 23°C [SH]	DIN 53 505
Propiedades viscoelásticas, 0 y 60°C, 16 Hz, fuerza previa 50 N y fuerza de amplitud 25 N	DIN 53 513, ISO 2856
Módulo dinámico E* [MPa]	
Factor de pérdida tan δ []	
Rebote de la bola, 23°C, 60°C [%]	ASTM D 5308
Abrasión DIN, fuerza 10 N [mm ³]	DIN 53 516

Los resultados de los ensayos técnicos del caucho vulcanizado están recopilados en la Tabla 8.

Tabla 8

Mezcla		1	2	3	4	5	6	7	8
ML (1+4) 100 °C 1ª Etapa	MU	76	77	64	63	63	64	67	71
ML (1+4) 100 °C 2ª Etapa	MU	68	66	61	60	59	60	64	63
Incorporación de energía 1ª Etapa	[kWh]	0,51	0,50	0,46	0,44	0,45	0,41	0,43	0,41
Energía específica / 1ª Etapa	[kWh/Kg]	0,45	0,44	0,41	0,38	0,39	0,35	0,38	0,36
MDR: 165 °C; 0.5°									
t 20%	Min	0,6	1,0	0,6	0,7	0,7	0,7	0,5	0,5
t 90%	Min	6,3	7,6	4,8	6,1	5,2	5,5	4,8	6,1
t 80% - t 20%	Min	3,5	4,2	2,6	3,3	2,7	2,9	2,6	3,3
Módulo 100%	MPa	1,1	1,3	0,9	1,1	1,0	1,2	0,9	1,1
Módulo 300%	MPa	3,8	4,6	4,5	5,9	4,8	6,3	4,5	5,9
Módulo 300%/100%	--	3,5	3,5	5,0	5,4	4,8	5,3	5,0	5,4
Alargamiento a la rotura	%	491	469	584	413	505	355	584	413
Dureza Shore-A	SH	46	48	45	48	46	49	45	48
Abrasión DIN, 10 N	mm ³	192	193	146	128	133	134	146	128
Rebote de la bola, TA	%	72,9	72,9	67,8	68,6	67,5	69,7	67,8	68,6
Rebote de la bola, 70 °C	%	80,5	79,4	75,1	79,6	74,2	79,8	75,1	79,6
MTS, 16 Hz, 50 N +/- 25 N									
E*, 0°C	MPa	5,4	5,6	5,6	5,5	5,6	5,6	5,6	5,5
E*, 60°C	MPa	5,5	5,9	5,4	5,7	5,4	5,8	5,4	5,7
Topografía de la dispersión									
Suma de los picos	--	344	357	128	134	188	205	336	386
Superficie de los picos (Topo)	%	25,6	27,2	10,6	11,3	13,2	15,5	24,0	26,2

- 5 Como se puede ver de la Tabla 8, las mezclas 3-6 muestran una mejora significativa de la energía requerida durante el proceso de mezclado. Las viscosidades de Mooney de las mezclas con los ácidos silícicos silanizados de acuerdo con la invención están claramente mejoradas.

- Las mezclas con los ácidos silícicos silanizados de acuerdo con la invención muestran un comportamiento de la vulcanización mejor (más rápido) con una conservación simultánea de la seguridad frente al chamuscado y una resistencia a la abrasión mejorada.

El módulo, el alargamiento a la rotura y los datos dinámicos de las mezclas con los ácidos silícicos silanizados de acuerdo con la invención se encuentran al mismo nivel que las mezclas comparativas.

REIVINDICACIONES

1. Ácido silícico modificado con silano, caracterizado por que la superficie según BET es 40 a 155 m²/g, el contenido en azufre oscila entre 0,05 y 25 % en peso y el tamaño de partícula d₅ ≥ 4 μm y d₅₀ ≥ 16 μm, y el ácido silícico modificado con silano contiene grupos SCN.
- 5 2. Ácido silícico modificado con silano según la reivindicación 1, caracterizado por que d_{mediana} es > 20 μm.
3. Ácido silícico modificado con silano según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que la superficie según BET es 50 a 135 m²/g.
4. Ácido silícico modificado con silano según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el contenido en azufre oscila entre 0,05 y 10 % en peso.
- 10 5. Procedimiento para la preparación de un ácido silícico modificado con silano según la reivindicación 1, caracterizado por que al menos un ácido silícico con una superficie según BET de 40 a 155 m²/g y un tamaño de partículas d₅ ≥ 4 μm y d₅₀ ≥ 16 μm, se hace reaccionar con al menos un silano con contenido en azufre, en donde como silano con contenido en azufre se utiliza un compuesto de organosilicio o una mezcla de compuestos de organosilicio de la fórmula general (III)
- 15
$$X^1X^2X^3Si-A-Sub \quad (III)$$

en donde X¹, X², X³, en cada caso independientemente uno de otro, pueden significar

20 hidrógeno (-H),
halógeno o hidroxilo (-OH),
un sustituyente alquilo,
un sustituyente ácido alquílico (C_xH_{2x+1})-C(=O)O-,
un sustituyente ácido alquénico o
un sustituyente ácido alquílico o bien ácido alquénico sustituido,

25 una cadena hidrocarbonada con 1-8 átomos de carbono, lineal o ramificada, en forma de anillo, un radical cicloalquilo con 5-12 átomos de carbono, un radical bencilo o
un radical fenilo sustituido con halógeno o alquilo,
grupos alcoxi con cadenas hidrocarbonadas lineales o ramificadas con átomos (C₁₋₂₄),
grupos alcoxi con cadenas de poliéter lineales o ramificadas con átomos (C₁₋₂₄),

30 un grupo cicloalcoxi con átomos (C₅-C₁₂),
un grupo fenoxi sustituido con halógeno o alquilo o
un grupo benciloxi,
A es una cadena hidrocarbonada que comprende un doble enlace C₁-C₃₀, lineal o ramificada, saturada o insaturada, alifática, aromática o alifática/aromática mixta, y Sub es -SCN.
- 35 6. Procedimiento para la preparación de un ácido silícico modificado con silano según la reivindicación 5, caracterizado por que se emplean compuestos de organosilicio de la fórmula (EtO)₃Si-(CH₂)₃-SCN.
7. Uso del ácido silícico modificado con silano según la reivindicación 1 en pinturas, barnices, tintas de impresión, recubrimientos, revestimientos, sustancias adhesivas y lubricantes, cosméticos, pastas dentífricas, coadyuvantes de la construcción o como cargas en cauchos vulcanizables, siliconas o materiales sintéticos.
- 40 8. Mezclas de cauchos, caracterizadas por que contienen caucho, el ácido silícico modificado con silano de acuerdo con la invención según la reivindicación 1, eventualmente ácido silícico precipitado y/o negro de carbono y/u otros coadyuvantes del caucho.
9. Uso de las mezclas de cauchos según la reivindicación 8 para la producción de cuerpos moldeados.
- 45 10. Uso de las mezclas de cauchos según la reivindicación 8 para la fabricación de neumáticos de aire para vehículos de turismo y camiones, superficies de rodadura de neumáticos para vehículos de turismo y camiones, componentes de neumáticos para vehículos de turismo y camiones, envoltorios de cables, mangueras, correas de transmisión, cintas transportadoras, revestimientos de rodillos, neumáticos de bicicletas y motocicletas y sus componentes, suelas de calzado, anillos de estanqueidad, perfiles y elementos de amortiguación.