



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 350 730**

51 Int. Cl.:
C01B 33/193 (2006.01)
C09C 1/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06115747 .5**
96 Fecha de presentación : **20.06.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1762544**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.03.2007**

54 Título: **Ácidos silícicos de precipitación con una distribución especial de tamaños de poros.**

30 Prioridad: **09.09.2005 DE 10 2005 043 201**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.01.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.01.2011

73 Titular/es: **EVONIK DEGUSSA GmbH**
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es: **Uhrlandt, Stefan;**
Blume, Anke;
Schmoll, Ralf;
Luginsland, Hans-Detlef;
Wehmeier, Andre;
Stenzel, Oleg y
Thoma, Herbert

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 350 730 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).

ES 2 350 730 T3

DESCRIPCIÓN

Ácidos silícicos de precipitación con una distribución especial de tamaños de poros.

5 El presente invento se refiere a unos ácidos silícicos de precipitación, que presentan una distribución de tamaños de poros especialmente amplia, de los poros que tienen un diámetro de poro menor que el del máximo de la derivada de la función de distribución de los volúmenes de poros, a un procedimiento para su producción y a su utilización.

10 El empleo de ácidos silícicos de precipitación en mezclas de elastómeros, tal como para cubiertas de neumáticos, es conocido desde hace mucho tiempo. Ejemplos de esto son el documento de patente de los EE.UU. US 6013234, el documento de patente europea EP 0647591 y el documento de solicitud de patente internacional WO 03/016215.

15 A los ácidos silícicos, que se emplean en cubiertas de neumáticos se les plantean altos requisitos. Ellos deben ser dispersables en un caucho de manera fácil y buena y deben poder pasar a establecer una unión rápida y buena con las respectivas cadenas poliméricas del caucho empleado a través de un agente de acoplamiento, tal como p. ej. silanos bifuncionales. Cuanto más efectiva sea la manera en que esto se consiga durante el proceso de mezclado, tanto mejor es la resistencia a la abrasión en la cubierta terminada. Otras importantes propiedades son descritas por las superficies específicas (según BET o CTAB) y la capacidad de absorción de aceite (DBP).

20 Mediante la introducción de la tecnología del ácido silícico en las denominadas "cubiertas verdes" fue posible disminuir drásticamente la resistencia a la rodadura, mientras que el comportamiento de abrasión permaneció aproximadamente en el nivel de una pura cubierta rellena con un negro de carbono (en inglés Carbon Black). Otros mejoramientos en lo que se refiere a la resistencia a la abrasión y a la rodadura de mezclas para cubiertas se están haciendo cada vez más importantes a causa de los precios constantemente crecientes de las materias primas y a la vista de efectuar una manipulación responsable frente al medio ambiente.

25 Una misión del presente invento fue la de poner a disposición unos ácidos silícicos de precipitación con unas mejoradas propiedades técnicas de aplicaciones, en particular en el caso de la utilización como materiales de carga reforzadores en mezclas de elastómeros. Además, se debe de poner a disposición un procedimiento para la producción de los ácidos silícicos conformes al invento.

30 Otras misiones no mencionadas explícitamente, se establecen a partir de la conexión global entre la memoria descriptiva, los ejemplos y las reivindicaciones.

35 De modo sorprendente se encontró que el problema planteado por esta misión es resuelto mediante los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento, definidos con mayor detalle en la siguiente memoria descriptiva así como en las reivindicaciones y en los Ejemplos.

40 Son objeto del presente invento unos ácidos silícicos de precipitación que están caracterizados por los siguientes parámetros físicos y químicos

45	Amplitud relativa γ de la distribución de tamaños de poros	de 4,0 a 10,0 (g nm)/ml,
	Número de Sears V_2	de 28 a 40 ml/(5 g),
	Relación del número de Sears V_2 /CTAB	de 0,18 a 0,28 ml/(5 m ²),
50	CTAB	de 100 a 200 m ² /g.

55 Son objeto del invento además unos ácidos silícicos de precipitación, que junto a los mencionados parámetros tienen uno o varios de los siguientes parámetros físicos y químicos

	Índice de DBP	de 200 a 330 g/(100 g),
60	Potencial Zeta a un pH de 5	de -12 a -30 mV,
	Relación de BET/CTAB	> 1,3,
	Diámetro de las partículas primarias	10-40 nm,
65	Contenido de Al ₂ O ₃	< 5% en peso,

ES 2 350 730 T3

Residuo de tamiz (Ro-Tap, > 300 μm) $\geq 80\%$ en peso,

Fracción de tamiz (Ro-Tap, < 75 μm) $\leq 10\%$ en peso,

5 Contenido de carbono de 0,1 a 20,0% en peso

y se presentan en forma de polvos o en forma de unas partículas de forma aproximadamente esférica (microgranulados) o como unos granulados.

10

Un objeto adicional del presente invento es un procedimiento para la producción de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento, tal como se define con mayor detalle en las reivindicaciones y en la subsiguiente descripción del presente invento.

15

Es asimismo un objeto del presente invento la utilización de los ácidos silícicos conformes al invento 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, cintras transportadoras, correas trapezoidales, cubrimientos de cilindros, llantas y demás cubiertas, suelas de zapatos, juntas de estanqueidad y elementos de amortiguación.

20

Son objeto del invento, además, unas mezclas de elastómeros, mezclas de cauchos vulcanizables o demás materiales vulcanizados, así como unas cubiertas, que contienen los ácidos silícicos conformes al invento.

25

Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento tienen, entre otras cosas, la ventaja de que ellas después de su incorporación en un caucho establecen una baja histéresis, es decir que en el caso de una carga mecánica dinámica de la mezcla provocan una pequeña acumulación de calor y como consecuencia de ello producen p. ej. una baja resistencia a la rodadura de una cubierta. Además, se consiguen un buen coeficiente de dispersión y un alto refuerzo, con el fin de generar una pequeña abrasión de la cubierta.

30

En suma, las propiedades especiales de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento, en particular

- la alta amplitud relativa γ de la distribución de tamaños de poros,
- la alta densidad de grupos silanoles
- la relación de BET/CTAB,

35

conducen por consiguiente a las siguientes ventajas:

40

- después de su incorporación en mezclas de elastómeros y de cauchos, a causa de la distribución de tamaños de poros, conducen a una pérdida por histéresis extraordinariamente baja,
- en mezclas de elastómeros y de cauchos, a causa de los valores de la superficie específica según CTAB, conducen a un alto refuerzo y a un mejorado comportamiento de abrasión,
- conducen a un buen comportamiento de dispersamiento y simultáneamente a un buen comportamiento de incorporación en el caucho.

50

El bajo potencial Zeta a un pH de 5 contribuye a una alta actividad en cauchos y a una alta densidad de reticulación.

Los objetos del invento se describen a continuación en detalle.

55

En el presente invento, los conceptos de ácido silícico y ácido silícico de precipitación se utilizan como sinónimos.

60

Los ácidos silícicos conformes al invento presentan una amplia distribución de tamaños de poros de los poros que tienen un diámetro de poros menor que el del máximo de la derivada de la función de los volúmenes de poros, que es determinada mediante una porosimetría de mercurio. Puesto que los ácidos silícicos pueden presentarse en diferentes formas de presentación -p. ej. en forma de polvos, partículas de forma esférica o granulados- con el fin de obtener un valor medido que sea independiente de la forma de presentación, se debe de efectuar previamente un tratamiento mecánico por compresión del ácido silícico.

65

A continuación, el volumen de poros, determinado mediante la porosimetría de mercurio, es evaluado en el intervalo de 3,5 nm a 5 μm . Para esto, a los datos de la derivada logarítmica negativa del volumen acumulado de poros se les aplica un algoritmo, el cual determina primeramente los diámetros de poros característicos que son más frecuentes. Éste se encuentra de manera típica en el intervalo de 10 a 100 nm. Partiendo de este valor, se efectúa la evaluación ulterior de acuerdo con los datos que se dan en la parte experimental. Se obtiene con ello una amplitud relativa γ de

ES 2 350 730 T3

la distribución de tamaños de poros, que toma en consideración unas distribuciones asimétricas de los tamaños de poros. Por consiguiente, la amplitud relativa γ es una particularidad característica, que es independiente de la forma de presentación y que se puede determinar bien de una manera reproducible, la cual describe solamente a los poros que tienen un diámetro menor que el de los poros más frecuentes (compárese la Figura 1). Este intervalo de tamaños de poros corresponde predominantemente al volumen de poros entre las partículas primarias que se han unido por crecimiento para formar conglomerados de ácido silícico y permite efectuar una declaración acerca de su conglomeración. La amplitud relativa γ de la distribución de tamaños de poros provoca, después de la incorporación de los ácidos silícicos de precipitación en un caucho, entre otras cosas, una baja histéresis y por consiguiente garantiza una baja resistencia de la rodadura de una cubierta. La amplitud relativa γ de la distribución de tamaños de poros está situada preferentemente en el intervalo de 4,3 a 10,0 (g nm)/ml, de manera especialmente preferida de 4,3 a 8,0 (g nm)/ml y de manera muy especialmente preferida de 4,5 a 8,0 (g nm)/ml así como de 4,6 a 7,0 (g nm)/ml.

Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento tienen además un alto número de Sears V_2 absoluto. El número de Sears V_2 es una medida para la descripción de grupos silanoles del ácido silícico (compárese la cita de R. K. Iler, "The Chemistry of Silica" [La química de la sílice], John Wiley & Sons (1979)). El número de Sears V_2 de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento está situado en el intervalo de 28 a 40 ml/(5 g), de manera preferida de 28 a 38 ml/(5 g) y de manera especialmente preferida de 28 a 36 ml/(5 g) y de 29 a 36 ml/(5 g).

La indicación del número absoluto de los grupos silanoles por sí sola, sin embargo, no es siempre apropiada con el fin de caracterizar suficientemente a un ácido silícico de precipitación, puesto que los ácidos silícicos de precipitación con una alta superficie específica tienen por regla general un número absoluto de grupos silanoles más alto que el de los ácidos silícicos de precipitación con una baja superficie específica. Por consiguiente, el número de Sears V_2 debe ser puesto en relación con la superficie del ácido silícico. Para la utilización conforme al invento, la superficie según CTAB ha de considerarse más importante que la superficie según BET, puesto que ella constituye una medida de la superficie accesible desde el exterior y que por consiguiente está a disposición para reticulaciones con el sistema de caucho. Es importante por lo tanto el cociente de número de Sears V_2 /CTAB. Así, esto es representable mediante el potencial de refuerzo generado por los grupos silanoles por la superficie exterior incorporada y por consiguiente por la superficie específica que está accesible para el partícipe en el acoplamiento. Los ácidos silícicos conformes al invento se distinguen por una relación del número de Sears V_2 a la superficie según CTAB que está fuertemente aumentada en comparación con la de los ácidos silícicos de precipitación del estado de la técnica, de 0,18 a 0,28 ml/(5 m²). Es decir que los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento tienen en particular en lo que se refiere a la superficie exterior un número muy alto de grupos silanoles. De manera preferida, la relación del número de Sears V_2 a la superficie según CTAB está situada en el intervalo de 0,18 a 0,28 ml/(5 m²) y de manera especialmente preferida en el de 0,19 a 0,27 ml/(5 m²).

Los grupos silanoles situados sobre la superficie del ácido silícico actúan en mezclas de cauchos, o respectivamente en mezclas de cauchos vulcanizables, como posibles partícipes químicos en la reacción con un reactivo de acoplamiento, que hace posible la sujeción del ácido silícico junto 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.

La superficie específica según CTAB es de importancia decisiva predominantemente para la propiedad de refuerzo del ácido silícico (compárese la cita de Janzen, Kraus, Rubber Chem. Technol. 44, 1287 (1971)). El potencial de refuerzo sube con una superficie según CTAB creciente. Así, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se distinguen por una superficie según CTAB de manera preferida de 105 a 195 m²/g, de manera especialmente preferida de 110 a 190 m²/g y de manera muy especialmente preferida de 110 a 175 m²/g. En una forma especial de realización, la superficie según CTAB está situada en el intervalo de 100 a 139 m²/g y de manera preferida en el intervalo de 105 a 135 m²/g. En otra forma especial de realización adicional, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento tienen una superficie según CTAB de 141 a 200 m²/g y de manera preferida de 145 a 190 m²/g y de manera muy especialmente preferida de 145 a 175 m²/g.

Junto a la amplitud relativa γ de la distribución de tamaños de poros, la índole de los poros, es decir si ellos son o no accesibles para el caucho, constituye un criterio adicional de los ácidos silícicos conformes al invento. La índole de los poros es descrita por el cociente BET/CTAB. Un alto cociente de BET/CTAB indica una microporosidad y por consiguiente una alta proporción de superficie "interior" -p. ej. que es accesible a la pequeña molécula de nitrógeno pero no al caucho-. La relación de BET/CTAB de los ácidos silícicos conformes al invento puede ser mayor que 1,3, se encuentra situada de manera preferida en el intervalo de 1,3 a 2,5, de manera especialmente preferida en el intervalo de 1,6 a 2,4 y de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 1,7 a 2,2. En una forma especial de realización del presente invento, la relación de BET/CTAB está situada en 1,3 a 1,69, de preferida en 1,4 a 1,69.

La superficie específica 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)) describe la influencia del ácido silícico sobre el comportamiento de incorporación en el caucho, sobre las propiedades de la mezcla en bruto así como sobre la cinética de vulcanización. Los ácidos silícicos conformes al invento tienen de manera preferida una superficie según BET, que es mayor por lo menos en el múltiplo de 1,3 que la superficie según CTAB, de manera especialmente preferida ésta es mayor en por lo menos el múltiplo de 1,6 que la superficie según CTAB y menor que 500 m²/g, de manera muy especialmente preferida es mayor en el múltiplo de 1,6 a 2,5 que la

ES 2 350 730 T3

superficie según CTAB y menor que 400 m²/g, y en particular es mayor en el múltiplo de 1,65 a 2,2 que la superficie según CTAB y menor que 350 m²/g. En una forma especial de realización del presente invento, la superficie según BÉT es mayor que el múltiplo de 1,3 a 1,7, preferiblemente mayor en el múltiplo de 1,4 a 1,69, que la superficie según CTAB.

Otras informaciones acerca de la actividad superficial así como de la capacidad de sujeción del reactivo de acoplamiento al ácido silícico, se obtienen mediante la determinación del *potencial Zeta*. En tal caso se detectan las ondas sonoras que salen de una suspensión acuosa del ácido silícico en el caso de un valor preestablecido del pH en un campo eléctrico de alta frecuencia. Éstas resultan a causa de las cargas eléctricas superficiales del ácido silícico y constituyen por consiguiente una medida de los grupos silanoles cargados eléctricamente que están a disposición para la reacción de acoplamiento. Los ácidos silícicos conformes al invento pueden tener de manera ventajosa un potencial Zeta a un pH 5 de desde -12 hasta -30 mV. De manera preferida el potencial Zeta es de desde -12 hasta -25 mV, de manera especialmente preferida es de desde -13 hasta -21 mV y de manera muy especialmente preferida es de desde -13 hasta -19 mV.

Se ha comprobado además que una alta absorción de *DBP* de los ácidos silícicos conformes al invento es útil para conseguir una buena dispersión. En este caso hay que tomar en consideración sin embargo que mediante un eventual proceso de granulación el índice de *DBP* es reducido y por consiguiente una comparabilidad de ácidos silícicos es admisible solamente dentro de una misma forma de presentación. Los ácidos silícicos conformes al invento pueden tener un valor de *DBP* de 200 a 330 g/(100 g). De manera preferida, el índice de *DBP* es de 250 a 330 g/(100 g) para polvos y partículas de forma esférica (microgranulados) así como de 200 a 270 g/(100 g) para granulados.

Los ácidos silícicos conformes al invento pueden tener un *contenido de óxido de aluminio* de 0,001 a 5% en peso, de manera preferida de 0,001 a 0,5% en peso, de manera especialmente preferida de 0,01 a 0,3% en peso y de manera muy especialmente preferida de 0,01 a 0,15% en peso.

Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento pueden aparecer en diferentes formas de presentación. P. ej. en forma de un polvo con un tamaño de partículas d_{50} de 1 a 80 μm , determinado mediante difracción de rayos láser. Las partículas pulverulentas pueden tener una forma exterior irregular pero también una que sea regular, es decir p. ej. pueden también ser en lo esencial de forma esférica. Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento pueden presentarse también en forma de partículas esencialmente de forma esférica (un microgranulado) con un tamaño de partículas d_{50} de 80 μm a 1.000 μm , determinado mediante la determinación del residuo de tamiz (Alpine). En el caso últimamente mencionado, los ácidos silícicos conformes al invento son producidos mediante una desecación en una torre de boquillas, tal como se describe en el documento EP 0937755, y muestran una forma exterior que es característica para este método de desecación (véanse las Figuras en el documento EP 0937755). Si los ácidos silícicos de precipitación se presentan en forma de granulados ($d_{50} > 1.000 \mu\text{m}$ (residuo de tamiz Alpine)), entonces ellos después de la granulación tienen una distribución de tamaños de partículas tal que mediante la determinación del residuo de tamiz (Ro-Tap) por lo menos un 80% en peso de las partículas son mayores que 300 μm y como máximo un 10% en peso de ellas son menores que 75 μm .

Los mencionados intervalos preferentes se pueden ajustar independientemente unos de otros.

Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se pueden producir de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- a) se disponen previamente unas soluciones acuosas de un silicato de metal alcalino o de metal alcalino-térreo y/o de una base orgánica y/o inorgánica, teniendo la carga previa un índice de álcali de 20 a 40,
- b) en esta carga previa se añaden dosificadamente mediando intensa agitación a 55 hasta 85°C hasta llegar el aumento de la viscosidad, de manera simultánea un silicato de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo y un agente de acidificación,
- c) la adición dosificada se detiene durante 35 a 85 minutos, de manera preferida mediando mantenimiento de la temperatura alcanzada al final de la etapa b),
- d) a 55 hasta 85°C, de manera preferida a la misma temperatura que en las etapas b) y/o c) se añaden dosificadamente mediando agitación al mismo tiempo un silicato de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo y un agente de acidificación hasta que se haya alcanzado un contenido de materiales sólidos de 90 a 140 g/l,
- e) se agita con un agente de acidificación hasta llegar a un valor del pH de 2,5 a 5,0, y
- f) se filtra y se seca, realizándose que la suspensión de precipitación es sometida a cizalladura en por lo menos una de las etapas a) hasta e) mediante un equipo adicional de cizalladura y el índice de álcali durante las etapas b) y/o d) es mantenido constante a un valor comprendido entre 20 y 40.

ES 2 350 730 T3

El punto de aumento de la viscosidad corresponde en este contexto al punto de tiempo que transcurre hasta el fuerte aumento de la viscosidad de la suspensión de precipitación en el transcurso de la precipitación, compárese para esto el documento EP 0643015.

5 De manera preferida en por lo menos una de las etapas b) hasta e), de manera especialmente preferida en las etapas b) hasta d), y de manera muy especialmente preferida en las etapas b) hasta e), la suspensión de precipitación es sometida a una fuerte cizalladura mediante un equipo adicional de cizalladura. De manera preferida, en las etapas b) y d) el ácido sulfúrico es añadido dosificadamente de modo directo a la cabeza de cizalladura del equipo de cizalladura adicional, de manera tal que inmediatamente se garantiza una incorporación intensa del ácido en la suspensión de precipitación y por consiguiente una distribución lo más homogénea y rápida que sea posible.

10 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 alcalinos-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).

15 Como agente de acidificación se utiliza de manera preferida ácido sulfúrico. Sin embargo, pueden emplearse también otros agentes de acidificación, tales como por ejemplo HCl, HNO₃, H₃PO₄ o CO₂.

20 Como silicato de metal alcalino o de metal alcalino-térreo se utilizan de manera preferida un vidrio soluble (una solución de silicato de sodio con un módulo de peso de 2,0 a 3,5) y/u otros silicatos tales como silicato de potasio o de calcio. De manera especialmente preferida se utiliza un vidrio soluble con un módulo de peso de 3,2 a 3,5 y una densidad de 1,30 a 1,45 kg/l.

25 El índice de álcali ajustado en la carga previa (etapa a) así como el índice de álcali, durante las etapas b) y/o d), está situado de manera preferida entre 20 y 35, de manera especialmente preferida entre 25 y 35.

30 La adición del silicato de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo y del agente de acidificación durante las etapas b) y/o d) se efectúa de manera preferida de modo tal que el índice de álcali de la solución de reacción sea mantenido constante durante la etapa de precipitación respectiva. Por el concepto de "constante" hay que entender que el índice de álcali durante la respectiva etapa de precipitación debe desviarse en como máximo un 2% desde el valor teórico.

35 Los componentes aportados en las etapas b) y d) pueden tener en cada caso unas concentraciones y/o velocidades de afluencia iguales o diferentes. En una variante del procedimiento, la concentración de los componentes empleados es igual en ambas etapas, pero la velocidad de afluencia de los componentes en la etapa d) es mayor que en la etapa b). De manera especialmente preferida, la velocidad de afluencia de los componentes en la etapa d) es de 125-140% de la velocidad de afluencia en la etapa b).

40 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 e). Ésta 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 silicato de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo 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.

45 De manera preferida, la etapa e) se realiza en dos escalones. La velocidad de afluencia del agente de acidificación en la primera etapa parcial es de manera preferida de 90 a 110% y en la segunda etapa parcial es de manera preferida de 40 a 60% de la velocidad de afluencia de la etapa d).

50 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:

55 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-} .

60 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 Na₂SO₄ como sal inorgánica.

65 La filtración, la licuación (p. ej. según el documento de patente alemana DE 2447613) 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 documentos mencionados en esta memoria descriptiva. La filtración y el lavado del ácido silícico se efectúan preferiblemente de un modo tal que la conductividad del producto final sea < 2.000 μS/cm y especialmente < 1.300 μS/cm.

ES 2 350 730 T3

De manera preferida, el ácido silícico conforme al invento es secado 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 un aparato secador de 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. La desecación por atomización se puede llevar a cabo p. ej. de acuerdo con el documento US 4094771. Una desecación en la torre de atomización puede llevarse a cabo por ejemplo tal como se describe en el documento EP 0937755. Las partículas secadas por atomización pueden presentar unos diámetros medios situados por encima de 15 μm , de manera preferida de 15 a 80 μm , medidos mediante difracción de rayos láser. Las partículas secadas en la torre de boquillas tienen preferiblemente unos tamaños medios de partículas, medidos mediante un análisis en tamiz (Alpine), situados por encima de 80 μm , en particular por encima de 90 μm , de manera particularmente preferida por encima de 200 μm .

La granulación puede ser llevada a cabo por ejemplo con una prensa de cilindros del tipo WP 50N/75 de la entidad Alexanderwerk AG, Remscheid. De manera preferida, en este caso el producto pulverulento, sin ninguna adición de una cantidad adicional de agentes aglutinantes ni de líquidos se puede desairear a través de un sistema de alimentación horizontal con un husillo simple por medio de un sistema de vacío, y al mismo tiempo se puede introducir entre los cilindros dispuestos verticalmente, apoyados por ambos lados. El polvo es prensado en este caso para formar un terrón y llevado mediante una machacadora al tamaño máximo deseado de los granulados.

Opcionalmente, los ácidos silícicos conformes al invento pueden ser modificados con silanos, silazanos, compuestos de siloxanos y/o compuestos orgánicos de silicio lineales, cíclicos o ramificados. Los sustituyentes pueden consistir, por ejemplo, en radicales de compuestos alifáticos, olefinas, compuestos aromáticos, compuestos aril-aromáticos, que a su vez pueden tener los siguientes sustituyentes:

-SCN, -SH, -Cl, -NH₂, -OC(O)CHCH₂, -OC(O)C(CH₃)CH₂, -S, -S₂, -S₃, -S₄, y radicales hidroxilo, amino, alcoxi, silanol, cianuro, tiocianuro, halógeno, ácido sulfónico, éster de ácido sulfónico, ácido benzoico, éster de ácido benzoico, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, acrilato, metacrilato y/u organosilano.

De manera preferida se utilizan unos silanos bifuncionales, que por una parte hacen posible un acoplamiento con el material de carga que contiene grupos silanoles y por otro parte hacen posible un acoplamiento con el polímero. Ejemplos de estos compuestos orgánicos de silicio son:

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

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

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

3-mercapto-propil-trimetoxi-silano,

3-mercapto-propil-trietoxi-silano,

3-amino-propil-trimetoxi-silano y

3-amino-propil-trietoxi-silano.

Otros compuestos orgánicos de silicio se describen en los documentos WO 99/09036, DE 10163945 y DE 10223658. En una forma preferida de realización del invento, se puede emplear como silano el bis(3-trietoxi-silil-propil)-tetrasulfano o el bis(3-trietoxi-silil-propil)-disulfano.

La modificación del ácido silícico de precipitación, opcionalmente granulado, sin granular, molido y/o sin moler, con uno o varios de los mencionados compuestos, 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 y muy especialmente de 1 a 10 partes, referidas a 100 partes del ácido silícico de precipitación, efectuándose la reacción entre el ácido silícico de precipitación y los mencionados compuestos 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 agente de modificación 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 4004781.

El contenido de carbono del ácido silícico modificado es de 0,1 a 20% en peso, de manera preferida de 0,1 a 10% en peso, y de manera especialmente preferida de 0,5 a 5% en peso.

Un objeto adicional del presente invento es la utilización de ácidos silícicos 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, recubrimientos de cilindros, llantas y demás cubiertas, suelas de zapatos, juntas de estanqueidad y elementos de amortiguación.

ES 2 350 730 T3

El ácido silícico de precipitación 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 un caucho en forma de polvo, de un producto de forma esférica o de un granulado, tanto con como sin un tratamiento posterior orgánico.

Las mezclas de cauchos y elastómeros se han de considerar como equivalentes en el sentido del presente invento.

Junto a unas mezclas que exclusivamente contienen como materiales de carga los ácidos silícicos conformes al invento, con y sin el mencionado tratamiento posterior orgánico mencionado, las mezclas de elastómeros o de cauchos pueden estar rellenas 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 m²/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 m²/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 microsferas de vidrio,

- almidones y tipos de almidones modificados,

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

La relación de mezclado se ajusta también aquí de acuerdo con el cuadro de propiedades que se ha de conseguir de la mezcla acabada para un caucho vulcanizado. Una relación de 5 a 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.

Junto con los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento, los organosilanos y otros materiales de carga, los elastómeros forman un importante componente adicional de la mezcla de cauchos. Habrían de mencionarse en este caso elastómeros, naturales o sintéticos, extendidos en aceite o no, en forma de un polímero individual o de 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) preparados en particular mediante el procedimiento de polimerización en solución, cauchos butílicos, copolímeros de isobutileno e isopreno (IIR), copolímeros de butadieno y acrilonitrilo con unos contenidos de acrilonitrilo de 5 a 60, de manera preferida de 10 a 50% en peso (NBR), un caucho NBR parcialmente hidrogenado o totalmente hidrogenado (HNBR), copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), así como mezclas de estos cauchos.

Además, entran en consideración, para mezclas de cauchos con los cauchos mencionados, los siguientes cauchos adicionales: cauchos carboxílicos, cauchos epoxídicos, trans-polipenténámeros, 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 cauchos naturales modificados. Unos preferidos cauchos sintéticos se describen por ejemplo en la obra de W. Hofmann, "Kautschuktechnologie" [Tecnología del caucho], editorial Genter, Stuttgart 1980.

ES 2 350 730 T3

Para la producción de las cubiertas conformes al invento tienen interés en particular unos cauchos S-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.

5 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 $80-200^{\circ}\text{C}$. 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.

10 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
15 son conocidos en la industria de los cauchos.

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 guanidinas, 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.
20

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.

30 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 cilindros, 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.
35

40 Frente a una misma mezcla de cauchos con un ácido silícico de precipitación de acuerdo con el estado de la técnica, las mezclas de cauchos con los ácidos silícicos conformes al invento muestran ventajas en el comportamiento de histéresis, un rápido de tiempo de vulcanización y un muy buen comportamiento de refuerzo. Frente a un ácido silícico de acuerdo con el estado de la técnica situado en el mismo intervalo de superficies (según CTAB), los ácidos silícicos conformes al invento poseen un mejorado comportamiento de abrasión.
45

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 las cubiertas para vehículos industriales con una resistencia a la rodadura disminuida junto con una buena resistencia a la abrasión, y por su buena idoneidad en invierno.
50

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).
55

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:
60

Determinación del contenido de materiales sólidos de la torta del filtro

65 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 .

ES 2 350 730 T3

Para esto, 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 (FG) en % según

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

con

A = pesaje de salida en g y

E = pesaje de entrada en g

20 *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. 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 destilada. La torta del filtro lavada es transferida a una cubeta de porcelana tarada y secada a 105 ± 2°C en un armario de desecación hasta obtener la constancia del peso. Después de haber enfriado a la temperatura ambiente, se determina el peso del ácido silícico secado (m_{muestra}).

Se determina el contenido de materiales sólidos de acuerdo con la ecuación:

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

35 *Determinación del contenido de materiales sólidos de una alimentación de ácido silícico*

La alimentación de ácido silícico es secada en el aparato secador por IR (infrarrojos) hasta llegar a la constancia del peso. La pérdida por desecación se compone predominantemente de la humedad del agua.

En una cubeta tarada de aluminio se introducen y rellenan 2,0 g de una alimentación de ácido silícico y se cierra la tapa de la unidad de desecación por IR (de la entidad Mettler, tipo LP 16). Después de haber apretado la tecla de comienzo empieza la desecación de la suspensión a 105°C, que es terminada automáticamente, cuando la disminución del peso por unidad de tiempo queda por debajo del valor de 2 mg/(120 s). La disminución del peso en % es indicada directamente por el aparato en el caso de una elección de la modalidad de 0-100%. El contenido de material sólido se establece según

$$\text{Contenido de material sólido en \%} = 100\% - \text{disminución del peso en \%}$$

50 *Determinación del índice de álcali*

Como determinación del índice de álcali (índice 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.

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 la suspensión de precipitación 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 ajuste 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 en ml corresponde directamente al índice de álcali, que se indica como magnitud adimensional.

ES 2 350 730 T3

Determinación del valor del pH

La determinación del valor del pH del ácido silícico se efectúa en forma de una suspensión acuosa al 5% a la temperatura ambiente apoyándose en la norma DIN EN ISO 787-9. Frente a los datos preestablecidos de esta norma se modificaron los pesajes de entrada (5,00 g de un ácido silícico por 100 ml de agua desionizada).

Determinación de la conductividad eléctrica

La determinación de la conductividad eléctrica de los ácidos silícicos se lleva a cabo en forma de una suspensión acuosa al 4% a la temperatura ambiente apoyándose en la norma DIN EN ISO 787-14. Frente a los datos preestablecidos por esta norma se modificaron los pesajes de entrada (4,00 g de un ácido silícico por 100 ml de agua desionizada).

Determinación de la humedad

La humedad de los ácidos silícicos es determinada según la norma ISO 787-2 después de una desecación durante 2 horas en un armario de desecación de aire circulante a 105°C. Esta pérdida por desecación se compone predominantemente de la humedad del aire.

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 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 membranas a base de nitrato de celulosa, tamaño de poros 0,1 μm , diámetro \varnothing 47 mm, p. ej. de Whatman (n° de encargo 7181-004).

Reactivos

Las soluciones de CTAB ($C_{\text{CTAB}} = 0,015 \text{ mol/l}$ en agua desionizada) y de NDSS (concentración = 0,00423 mol/l en agua desionizada) se adquieren en estado presto para el uso (de la entidad Bernd Kraft GmbH, Duisburgo: n° de encargo 6056.4700 de la solución de CTAB 0,015 mol/l; n° de encargo 6057.4700 de la solución de NDSS 0,00423 mol/l), se conservan a 25°C y se consumen en el transcurso de un mes.

ES 2 350 730 T3

Realización

1. Valoración a ciegas

5 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%).

10 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_A de una solución de NDSS en ml. Cada valoración
ha de realizarse como una determinación por triplicado.

15

2. Adsorción

10,0 g del ácido silícico pulverulento, de forma esférica o granulado, con un contenido de humedad de $5 \pm 2\%$
(eventualmente el contenido de humedad se ajusta por desecación a 105°C en un armario de desecación o por hu-
medecimiento uniforme) se desmenuzan durante 30 segundos con un molino (de la entidad Krups, modelo KM 75,
20 n° de artículo 2030-70). Exactamente 500,0 mg de la muestra desmenuzada (pesaje de entrada E) 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 (T_1). El recipiente para valoración se cierra con
una tapa y se agita como máximo durante 1 minuto con un agitador Ultra Turrax T 25 (árbol de agitación KV-18G,
25 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.

30 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) potencia efectiva 100 W o
respectivamente potencia de punta de 200 KW a 25°C . A continuación, se efectúa una inmediata filtración a presión a
través de un filtro de membranas con una presión de nitrógeno de 1,2 bares. La fracción previa de 5 ml se desecha.

3. Valoración

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 llegar al enturbiamiento máximo.
40 Se determina el consumo V_B de la solución de NDSS en ml. Cada enturbiamiento ha de comprobarse como una
determinación en triplicado.

Cálculo

45

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

50

V_A = consumo de una solución de NDSS en ml en el caso de la valoración de la muestra a ciegas

V_B = consumo de una solución de NDSS en ml en el caso de la utilización del material filtrado

55

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

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

60

T_1 = cantidad añadida de solución CTAB en l

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

E = pesaje de entrada del ácido silícico

65

ES 2 350 730 T3

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

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

La humedad del ácido silícico es determinada mediante el método descrito en “determinación de la humedad”.

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:

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 salida del captador de momentos de torsión). En el caso de granulados se utiliza la fracción de tamiz 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 amplitud 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.

La absorción de DBP se indica en g/(100 g) y se calcula con ayuda de la siguiente fórmula

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

con

DBP = absorción de DBP en g/(100 g)

V = consumo de DBP en ml

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

E = pesaje de entrada de ácido silícico en g

K = valor corregido según la tabla de correcciones de la humedad en g/(100 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, se ha de tomar en cuenta el valor corregido K para el cálculo de la absorción de DBP. Este valor se puede determinar con ayuda de la siguiente Tabla de correcciones, p. ej. un contenido de agua del ácido silícico de 5,8% significaría una adición de 33 g/(100 g) para la absorción de DBP. La humedad del ácido silícico se determina según el método “Determinación de la humedad o respectivamente de la pérdida por desecación”.

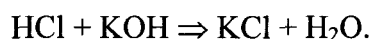
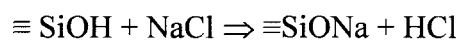
ES 2 350 730 T3

Tabla de correcciones para la absorción de ftalato de dibutilo (anhidro)

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

25 *Determinación del número de Sears*

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 V_2) como medida para el número de grupos silanoles libres. Para el método de determinación sirven como fundamento las siguientes reacciones químicas, debiendo simbolizar $\equiv\text{SiOH}$ a un grupo silanol del ácido silícico:



40 *Realización*

10,00 g de un ácido silícico pulverulento, de forma esférica o granular con $5 \pm 1\%$ 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 e introducen a la temperatura ambiente en un recipiente para valoración con una capacidad de 250 ml, y se retienen 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 mediante 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. Se escoge un modo dinámico de valoración con las siguientes condiciones marginales: un volumen incremental de valoración desde $V_{\min} = 0,05$ ml hasta $V_{\max} = 1,0$ ml; un período de tiempo de espera entre las adiciones de volúmenes $t_{\min} = 2,0$ hasta $t_{\max} = 20,0$ s. El consumo de una 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 1 l 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' .

65 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).

ES 2 350 730 T3

Determinación de la amplitud relativa y de la distribución de tamaños de poros

De acuerdo con este método, la amplitud relativa γ de la distribución de tamaños de poros de un ácido silícico se determina mediante la porosimetría de mercurio. El método está basado en la intrusión de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133 (con una tensión superficial de 480 mN/m y un ángulo de contacto de 140°), utilizándose un aparato Autopore IV 9500 de la entidad Micromeritics.

El ácido silícico es sometido a un tratamiento por compresión antes de la medición. Se usa para esto una prensa hidráulica manual Manual Hydraulic Press (número de encargo 15011 de la entidad Specac Ltd., River House, 97 Cray Avenue, Orpington, Kent BR5 4HE, Reino Unido). En tal caso se pesan e introducen en una “estampa para gránulos”, con un diámetro interno de 13 mm de la entidad Specac Ltd., 250 mg de un ácido silícico y se cargan con 1 t de acuerdo con el indicador. Esta carga es mantenida durante 5 s y eventualmente regulada de modo posterior. A continuación la muestra es descomprimida y secada durante 4 h a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ en un armario de desecación con aire circulante.

El pesaje de entrada del ácido silícico en el Penetrómetro del tipo 10 se efectúa con una exactitud de 0,001 g y se escoge para obtener una buena reproducibilidad de la medición de tal manera que el “volumen de vástago usado” = “stem volume used”, es decir el volumen de Hg consumido porcentualmente para llenar el Penetrómetro, sea de 20% a 40%. A continuación el Penetrómetro se evacua lentamente hasta 50 μm de Hg y deja durante 5 min a esta presión.

La manipulación del aparato Autopore se efectúa de acuerdo con las instrucciones de manipulación con el programa lógico Software Version IV 1.05. Cada medición es corregida por una medición en vacío del Penetrómetro. El intervalo de medición es de 0,0025-420 MPa, utilizándose por lo menos 136 puntos de medición en equilibrio (criterio específico para el aparato de 10 s) (en el intervalo de 0,0025-0,25 MPa: 30 puntos, en el intervalo de 0,25-15 MPa: 53 puntos, en el de 15-150 MPa: 40 puntos, en el intervalo de 150-420 MPa: 13 puntos). Eventualmente el programa lógico introduce otros puntos de medición, cuando el volumen de intrusión incremental es $> 0,04$ ml/g. El alisamiento de la curva de intrusión se efectúa mediante la función “diferencial lisa” del programa lógico del aparato.

Con el fin de determinar la amplitud relativa γ de la distribución de tamaños de poros, se aplica a los datos de la derivada logarítmica negativa de la curva de intrusión en el intervalo de diámetros de poros de 3,5 nm a 5 μm el siguiente algoritmo: El algoritmo usa una ventana móvil, que procede de grandes diámetros de poros, a partir de tres puntos de medición consecutivos de la derivada logarítmica negativa de la curva de intrusión y establece una parábola a través de los puntos. El máximo de la parábola es definido como el máximo A buscado con un diámetro de poros “a”. Se controla si el punto “a” está situado en el intervalo de diámetros de poros buscados y se representa el máximo global de la derivada logarítmica negativa de la curva de intrusión. Cuando no es este el caso, la ventana es desplazada por un punto, nuevamente se establece a su través una parábola, y se repite el proceso tantas veces hasta que se cumplan ambos criterios. Entonces B es definido como 0,300 A.

“b” representa el diámetro de poros de la curva, que es menor que “a”, con el que se alcanza por primera vez el valor B. Finalmente, la amplitud relativa de la distribución de tamaños de poros se define como

$$(a-b)/(A-B) = (a-b)/(0,7 A), \text{ teniendo } a \text{ y } b \text{ las unidades de nanómetros y la unidad (g nm)/ml.}$$

Un típico transcurso de las curvas de la derivada logarítmica negativa del volumen de poros V acumulado según la ecuación 1 en lo que se refiere al diámetro de poros x con “i” puntos de medición y las características a, b, A así como B, se representa en la Figura 1.

Ecuación 1

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

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

Determinación del potencial Zeta

De acuerdo con este método, el potencial Zeta de un ácido silícico a un pH de 5 se mide mediante la amplitud del sonido electrocinético (ESA).

ES 2 350 730 T3

Para esto, en primer lugar se seca la muestra a $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 5 h y después de esto se preparan 100 ml de una suspensión con 1% en volumen de ácido silícico en agua destilada. La densidad de partículas que es necesaria para esto se determina mediante una picnometría de He (norma DIN 66137-2). El dispersamiento se efectúa durante 5 minutos mediante una barra de ultrasonidos (Bandelin Sonopuls HD2200 con el convertidor de ultrasonidos UW2200, potencia 100%, ciclo 8 (impulso de 80%, es decir 0,8 s de potencia y 0,2 s de pausa) con una corneta reforzadora SH 213 G bandeja de titanio TT 13, \varnothing 13 mm, profundidad de inmersión 1 cm) en un vaso con una capacidad de 150 ml (altura 9,5 cm, diámetro exterior 5 cm), que es enfriado en un baño de hielo durante el período de tiempo del tratamiento con ultrasonidos.

La suspensión llevada a la temperatura ambiente es agitada con un agitador magnético y bombeada por medio de una bomba peristáltica a través del sensor PPL-80 del aparato ESA-8000 de la entidad Matec. Se efectúa la valoración potenciométrica automática a la temperatura ambiente con HNO_3 5 molar y un “tiempo de retraso = delay time” de 30 s hasta llegar a un valor del pH de 5. Si el valor inicial de pH de la suspensión fuese < 5 , entonces se efectuaría la valoración con una solución de NaOH 5 molar hasta llegar a un valor del pH de 5. La evaluación se efectúa mediante el programa lógico del aparato Version pcava 5.94.

Se calcula el potencial Z a un pH de 5

$$\zeta = \frac{ESA \cdot \eta}{\phi \cdot \Delta\rho \cdot c \cdot |G(\alpha)| \cdot \epsilon}$$

siendo

ζ el potencial Zeta [10^{-3} V]

ESA la amplitud del sonido electrocinético a un pH de 5 [Pa m/V]

ϕ la fracción volumétrica (0,01)

$\Delta\rho$ la diferencia de densidades entre las partículas (véase arriba) y el líquido (0,997 kg/l)

c velocidad del sonido en la suspensión (1.490 m/s)

η viscosidad del líquido (0,89 cP menos 2% por cada desviación en $^{\circ}\text{C}$ desde 25°C)

ϵ constante dieléctrica de la suspensión (78,36 As/Vm)

$|G(\alpha)|$ corrección por inercia (función del radio de partículas y de la densidad, véase el manual).

Para la determinación se necesita el valor del radio medio de las partículas, que es determinado mediante dispersión dinámica de la luz con ayuda de la anterior suspensión tratada con ultrasonidos. Para esto se utiliza el aparato Horiba LB-500 (radio = 0,5 x media de la distribución ponderada en volumen de las partículas, nivel de cálculo = 50, espesor de la cubeta 1 cm, modelo óptico: Índice de refracción del líquido real = 1,333; Índice de refracción del material real = 1,45; imaginario = 0,01).

Determinación del tamaño de partículas mediante difracción por rayos láser

El uso de la difracción por rayos láser para la determinación de tamaños de partículas de polvos se basa en el fenómeno de que unas partículas dispersan a una luz monocromática en todas las direcciones con un diverso modelo de intensidades. Éste dispersamiento es dependiente del tamaño de partículas. Cuanto más pequeñas son las partículas, tanto mayores son los ángulos de dispersión.

La preparación previa de las muestras y la medición (enjuague del módulo, etc) se efectúan en el caso de un ácido silícico de precipitación hidrófilo con un agua VE (totalmente desionizada) y en el caso de un ácido silícico de precipitación, que no se puede mojar suficientemente con agua, con etanol puro.

Antes del comienzo de la medición se calientan durante 2 h el aparato de difracción de rayos láser LS 230 (de la entidad Coulter) y el módulo de litio (Small Volume Module Plus, 120 ml, de la entidad Coulter), el módulo se enjuaga tres veces con agua VE, se calibra y se enjuaga tres veces con etanol en el caso de ácidos silícicos de precipitación hidrófobos.

En la regleta de regulación del programa lógico del aparato (Software) se escoge a través del punto del menú “medición” la ventana de fichero “calcular el modelo opt.” y se establece el índice de refracción en un fichero .rfd de la siguiente manera: I. real = 1,332 (1,359 para el etanol); índice de refracción del material real = 1,46; imaginario = 0,1;

ES 2 350 730 T3

factor de forma 1. Adicionalmente en esta ventaja de fichero se escogen los siguientes puntos: medir el desfase, ajustar, medir el fondo, ajustar la concentración de medición, introducir la información de la muestra, introducir información de la medición, período de tiempo de medición 60 s, número de mediciones 1, sin datos PIDS, con distribución de tamaños. La velocidad de bombeo es ajustada en el aparato a 30%.

5 Se efectúa la adición de la suspensión homogénea de 1 g de un ácido silícico en 40 ml de agua VE con una pipeta de una sola vía con una capacidad de 2 ml dentro del módulo para líquido del aparato, de tal manera que se alcance una concentración constante con una absorción de la luz de 8 a 12% y el aparato avisa "OK" (conforme). La medición se efectúa a la temperatura ambiente. A partir de la curva de datos en bruto el programa lógico, sobre la base de la
10 distribución de volúmenes tomando en consideración la teoría de Mie y el parámetro de modelo óptico (fichero de .rfd), calcula la distribución de tamaños de partículas y el valor de d_{50} (valor de la mediana).

Determinación del residuo de tamiz (Alpine)

15 En el caso de esta determinación del residuo de tamiz se trata de un tamizado con chorros de aire apoyándose en la norma DIN ISO 8130-1 mediante un aparato de tamiz con chorros de aire S 200 de la entidad Alpine. Para la determinación de los valores de d_{50} de los microgranulados y granulados se emplean para esto también unos tamices con una anchura de mallas $> 300 \mu\text{m}$. Con el fin de determinar el valor de d_{50} , los tamices se tienen que escoger de tal
20 manera que proporcionen una distribución de tamaños de partículas a partir de la cual se pueda determinar el valor de d_{50} de acuerdo con la Figura 2. La representación gráfica y la evaluación se efectúan de una manera análoga a la de la norma ISO 2591-1, capítulo 8.2.

25 Por el valor de d_{50} se ha de entender el diámetro de partículas en la distribución acumulativa de tamaños de partículas, en la que un 50% de las partículas tienen un diámetro de partículas menor que o igual a como las partículas con el diámetro de partículas del valor de d_{50} .

Determinación del residuo de tamiz (Ro-Tap)

30 Con este método se determina mediante tamizado la proporción de partículas más gruesas ($> 300 \mu\text{m}$) y la proporción de partículas más finas ($< 75 \mu\text{m}$) de unos granulados.

35 Se utilizan un colador de tamizado, un tamiz de análisis con un tejido de tamiz metálico (DIN ISO 565 T.2, anchura de mallas nominal $75 \mu\text{m}$), un tamiz para análisis con un tejido de tamiz metálico (DIN ISO 565 T.2, anchura de mallas nominal $150 \mu\text{m}$), así como un tamiz para análisis con un tejido de tamiz metálico (DIN ISO 565 T.2, amplitud de mallas nominal $300 \mu\text{m}$) en cada caso con un diámetro del tamiz de 200 mm. La torre de tamices es introducida en el orden de sucesión mencionado en una máquina tamizadora para análisis Ro-Tap B 8260 con un reloj conmutador de la entidad Tyler y se transfiere una cantidad homogénea de la muestra de 100,00 g del granulado de ácido silícico sobre
40 el tamiz más superior. La tapa del tamiz y el golpeador se colocan encima y el tamizado se efectúa con un movimiento circular y de golpeo durante 5 min.

Los residuos de tamiz (Ro-Tap) se determinan de acuerdo con

45
$$\text{Fracción de tamiz (Ro-Tap } < 75 \mu\text{m) en \%} = (A_S/E) * 100\%$$

así como

50
$$\text{Residuo de tamiz (Ro-Tap } < 300 \mu\text{m) en \%} = (A_{300}/E) * 100\%$$

con

55 A_S = pesaje de salida del residuo en el colador de tamizado, en g,

A_{300} = pesaje de salida del residuo sobre el tamiz con una amplitud de mallas nominal $300 \mu\text{m}$, en g

y E = pesaje de entrada en g.

60

Determinación del contenido de carbono

65 La determinación del contenido de carbono en ácidos silícicos se efectúa mediante un aparato analizador elemental LECO CS 244. En este caso, un ácido silícico es pesado e introducido en un crisol de material cerámico, es provisto de aditivos para combustión y calentado en un horno de inducción bajo una corriente de oxígeno. El carbono presente es oxidado en este caso para formar CO_2 . Esta cantidad de gas es cuantificada por medio de detectores de infrarrojos.

ES 2 350 730 T3

Antes de la medición propiamente dicha se lleva a cabo una calibración del aparato con un apropiado material de referencia (p. ej. carburo de wolframio con 6,17% en peso de carbono). Para los ácidos silícicos se pesan inicialmente de 150 a 200 mg con una precisión de 1 mg e introducen en un crisol de material cerámico. El material de la muestra es cubierto con 1 g de Lecocel II (polvo de una aleación de wolframio y estaño (al 10%)) y 0,7 g de virutas de hierro. A continuación, el crisol es cerrado con una tapa. El horno de inducción se ajusta a una potencia máxima y se barre durante 10 s con oxígeno. Después de que entonces el crisol hubiera sido introducido en el horno de inducción, se comenzaron la medición y la evaluación automáticas. Por cada muestra se llevan a cabo tres determinaciones. El resultado se refiere a la sustancia original y se indica en % en peso.

10 *Determinación del contenido del óxido de aluminio*

La determinación del contenido de óxido de aluminio se efectúa apoyándose en la norma DIN EN ISO 3262-18 mediante una espectroscopia de absorción atómica a la llama en una longitud de onda de 309,3 nm.

Aproximadamente 20 g de un ácido silícico se pesan con una precisión de 0,01 g y se introducen en un crisol de platino y se humedecen con agua destilada. Se añade 1 ml de ácido fluorhídrico concentrado (al 40%, p.a. (analíticamente puro)) y la mezcla se calienta en un baño de arena hasta la separación de los humos. Gradualmente se añade gota a gota ácido nítrico hasta que el ácido silícico se haya disuelto completamente. Después de haber concentrado por evaporación hasta la sequedad, el residuo es disuelto en 3 ml de ácido clorhídrico concentrado. La solución enfriada es transferida cuantitativamente a un vaso de medición con una capacidad de 100 ml y allí es completada con agua destilada hasta llegar a 100 ml.

La solución así preparada es investigada de acuerdo con las instrucciones de manipulación en un espectrómetro de absorción atómica a la llama (longitud de onda 309,3 nm, rendija S: 0,7 nm, corriente gaseosa: acetileno/N₂O).

La determinación del contenido de óxido de aluminio se efectúa en la muestra original, pero el contenido es referido a la muestra calcinada a 1.000°C durante 2 h.

$$30 \quad \% \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ referido a sustancia calcinada} = \frac{\% \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ referido a sustancia original} \times 100}{100 \% - \text{pérdida por calcinación en } \%} .$$

35 *Determinación del coeficiente de dispersión*

El coeficiente de dispersión se puede describir mediante un método topográfico dentro del artículo “desarrollo de un procedimiento para la caracterización de la dispersión de un material de carga en mezclas de cauchos vulcanizados mediante una topografía superficial” A. Wehmeier; trabajo de diplomatura de 1998 en la Escuela Superior de Münster, división de Steinfurt en la Facultad de ingeniería química y “Filler dispersion Analysis by Topography Measurements” [Análisis de dispersiones de materiales de carga mediante mediciones por topografía] Degussa AG, Applied Technology Advanced Fillers, Technical Report [Materiales de carga avanzados tecnología aplicada], Informe Técnico TR 820.

Alternativamente el coeficiente de dispersión se puede determinar también mediante el procedimiento DIAS (por vía óptica luminosa) en el Deutschen Institut für Kautschuktechnologie [Instituto alemán para tecnología del caucho en Hannover (véase H. Geisler, DIK aktuell, 1ª edición (1997) y Medalia, Rubber Age, Abril de 1965).

El mejor grado de dispersión que se puede conseguir está situado en 100%, y por consiguiente el teóricamente peor estaría situado en 0%. Los ácidos silícicos con un coeficiente de dispersión mayor o igual que 90%, se han de clasificar como altamente dispersables (HD), Explicación para la determinación del coeficiente de dispersión mediante topografía superficial.

$$60 \quad \text{Coeficiente de dispersión} = 100 \% - \frac{(\text{suma superficies base pico}) \cdot 10000 \% \cdot \text{factor Medalia}}{\text{volumen material de carga} \cdot (\text{superficie total investigada})} \%$$

$$65 \quad \text{factor Medalia} = \frac{\frac{\text{volumen material de carga}}{2} + 0,78}{100 \%}$$

ES 2 350 730 T3

Coefficiente de dispersión en %.

Suma de las superficies de base de pico (medida de la aspereza) en mm².

5 Volumen del material de carga en %.

Superficial global investigada en mm².

10 Los siguientes Ejemplos deben de explicar el invento con mayor detalle, pero sin limitar su alcance.

Ejemplo 1

15 En un reactor de doble envolvente (altura 1,60 m, diámetro interior 1,60 m) a base de un acero noble inoxidable con un fondo de Klöpffer, un sistema de agitación de paletas inclinadas MIG y una turbina de cizalladura de fluidos Ekato se disponen previamente 1.202 l de agua así como 172,4 kg de un vidrio soluble (densidad 1,348 kg/l, 27,0% en peso de SiO₂, 8,05% en peso de Na₂O). A continuación se añaden dosificadamente al mismo tiempo, mediando agitación y cizalladura intensas a una temperatura de 79°C durante 35 min, 5,85 kg/min del vidrio soluble arriba mencionado y aproximadamente 0,65 kg/min de un ácido sulfúrico (densidad 1,83 kg/l, 96% en peso de H₂SO₄). La adición dosificada del ácido sulfúrico se efectúa en la turbina de cizalladura y se regula de tal manera que en el medio de reacción a lo largo de toda la duración de la adición dosificada predomina un índice de AZ de 30,0 +/- 0,3. Ambas adiciones de materiales en bruto se detienen y la suspensión obtenida se somete a agitación y cizalladura intensas durante 60 min a 79°C. Finalmente se añaden dosificadamente al mismo tiempo mediando agitación y cizalladura siempre intensas a 79°C durante 50 min 8,00 kg/min del vidrio soluble antes mencionado y aproximadamente 0,90 kg/min del ácido sulfúrico antes mencionado. La adición dosificada del ácido sulfúrico se regula de nuevo de tal manera que en el medio de reacción predomina un índice de AZ de 30,0 +/- 0,3. La adición del vidrio soluble se detiene y el ácido sulfúrico se sigue aportando con un caudal de 0,90 kg/min, hasta que se haya alcanzado un pH de 7,0 (medido a la temperatura ambiente). En conexión directa se ajusta con una adición de ácido sulfúrico de 0,45 kg/min el valor de pH final de la suspensión de 3,2 (medido a la temperatura ambiente). La suspensión obtenida es filtrada con un filtro prensa de membranas y la torta del filtro es lavada con agua. La torta del filtro, con un contenido de materiales sólidos de 21% en peso, es a continuación licuada con agua y con el ácido sulfúrico arriba mencionado en un aparato disolvedor. La alimentación de ácido sulfúrico con un contenido de materiales sólidos de 18% en peso y con un valor del pH de 4,2 es a continuación secada por atomización mediando adición dosificada de amoniaco, de tal manera que en el producto final se ajusta un valor del pH, medido en una suspensión al 5%, de 5,8. La granulación con cilindros se efectúa con una prensa de cilindros del tipo WP 50N/75 de la entidad Alexanderwerk AG. En tal caso el producto pulverulento es desaireado mediante un sistema de vacío (depresión 0,3 bares) sin ninguna adición adicional de agentes aglutinantes o de líquidos a través de un sistema de alimentación horizontal con un tornillo sinfín simple (número de revoluciones 86 rpm) y al mismo tiempo es introducido entre los cilindros dispuestos verticalmente, apoyados por ambos lados. En el caso de un número de revoluciones de 11 rpm y de una presión de 14 bares, el polvo es comprimido para formar un terrón y es desmenuzado mediante una machacadora (con una amplitud de mallas de 8 mm). La porción fina es separada por sedimentación con un tamiz vibratorio (amplitud de mallas 1,2 mm) y devuelta a la parte de adición del polvo.

45 Los datos físicos y químicos de una muestra representativa del polvo (Ejemplo 1a) y del granulado (Ejemplo 1b) se enumeran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

50 En un reactor de doble envolvente (altura 1,60 m, diámetro interior 1,60 m) a base de un acero noble inoxidable con un fondo de Klöpffer, un sistema de agitación de paletas inclinadas MIG y una turbina de cizalladura de fluidos Ekato se disponen previamente 1.202 l de agua así como 172,4 kg de un vidrio soluble (densidad 1,348 kg/l, 27,0% en peso de SiO₂, 8,05% en peso de Na₂O). A continuación, se añaden dosificadamente al mismo tiempo, mediando agitación y cizalladura intensas a una temperatura de 70°C durante 42 min, 5,85 kg/min del vidrio soluble arriba mencionado y aproximadamente 0,65 kg/min de un ácido sulfúrico (densidad 1,83 kg/l, 96% en peso de H₂SO₄). La adición dosificada del ácido sulfúrico se efectúa en la turbina de cizalladura y se regula de tal manera que en el medio de reacción predomina un índice de AZ de 30,0 +/- 0,3. Ambas adiciones de materiales en bruto se detienen y la suspensión obtenida se somete a agitación y cizalladura intensas durante 60 min a 70°C. Finalmente se añaden dosificadamente al mismo tiempo, mediando agitación y cizalladura siempre intensas a 70°C durante 45 min 8,00 kg/min del vidrio soluble antes mencionado y aproximadamente 0,90 kg/min del ácido sulfúrico antes mencionado. La adición dosificada del ácido sulfúrico se regula de nuevo de tal manera que en el medio de reacción predomina un índice de AZ de 30,0 +/- 0,3. La adición del vidrio soluble se detiene y el ácido sulfúrico se sigue aportando con un caudal de 0,90 kg/min, hasta que se haya alcanzado un pH de 7,0 (medido a la temperatura ambiente). En conexión directa se ajusta, con una adición de ácido sulfúrico de 0,45 kg/min, el valor de pH final de la suspensión de 3,2 (medido a la temperatura ambiente).

65 La suspensión obtenida es filtrada con un filtro prensa de membranas y la torta del filtro es lavada con agua. La torta del filtro, con un contenido de materiales sólidos de 23% en peso, es a continuación secada con un aparato secador de centrifugación y evaporación súbita. La granulación se efectúa de una manera análoga a la del Ejemplo 1.

ES 2 350 730 T3

Los datos físicos y químicos de una muestra representativa del polvo (Ejemplo 2a) y del granulado (Ejemplo 2b) se enumeran en la Tabla 1.

5 Ejemplo 3

En un reactor de doble envolvente (altura 1,60 m, diámetro interior 1,60 m) a base de un acero noble inoxidable con un fondo de Klöpper, un sistema de agitación de paletas inclinadas MIG y una turbina de cizalladura de fluidos Ekato se disponen previamente 1.202 l de agua así como 172,4 kg de un vidrio soluble (densidad 1,348 kg/l, 27,0% en peso de SiO₂, 8,05% en peso de Na₂O). A continuación, se añaden dosificadamente al mismo tiempo, mediando agitación y cizalladura intensas a una temperatura de 65°C durante 42 min, 5,85 kg/min del vidrio soluble arriba mencionado y aproximadamente 0,65 kg/min de un ácido sulfúrico (densidad 1,83 kg/l, 96% en peso de H₂SO₄). La adición dosificada del ácido sulfúrico se efectúa en la turbina de cizalladura y se regula de tal manera que en el medio de reacción predomina un índice de AZ de 30,0 +/- 0,3. Ambas adiciones de materiales en bruto se detienen y la suspensión obtenida se somete a agitación y cizalladura intensas durante 60 min a 65°C. Finalmente se añaden dosificadamente al mismo tiempo, mediando agitación y cizalladura siempre intensas a 65°C durante 45 min 8,00 kg/min del vidrio soluble antes mencionado y aproximadamente 0,90 kg/min del ácido sulfúrico antes mencionado. La adición dosificada del ácido sulfúrico se regula de nuevo de tal manera que en el medio de reacción predomina un índice de AZ de 30,0 +/- 0,3. La adición del vidrio soluble se detiene y el ácido sulfúrico se sigue aportando con un caudal de 0,90 kg/min, hasta que se haya alcanzado un pH de 7,0 (medido a la temperatura ambiente). En conexión directa se ajusta, con una adición de ácido sulfúrico de 0,45 kg/min, el valor de pH final de la suspensión de 3,3 (medido a la temperatura ambiente).

La suspensión obtenida es filtrada con un filtro prensa de membranas y la torta del filtro es lavada con agua. La torta del filtro con un contenido de materiales sólidos de 21% en peso es a continuación licuada con agua y con el ácido sulfúrico arriba mencionado es licuado en un aparato disolvidor. La alimentación de ácido silícico con un contenido de materiales sólidos de 18,5% y un valor del pH de 4,0, es a continuación secada por atomización mediando adición dosificada de amoníaco, de tal manera que en el producto final se ajusta un valor del pH de 5,8, medido como una suspensión al 5%, y se granula análogamente al Ejemplo 1 a una presión de 13 bares.

Los datos físicos y químicos de una muestra representativa del polvo (Ejemplo 3a) y del granulado (Ejemplo 3b) se enumeran en la Tabla 1.

TABLA 1

	Unidad	Ejemplo 1a	Ejemplo 1b	Ejemplo 2a	Ejemplo 2b	Ejemplo 3a	Ejemplo 3b
Forma de presentación		Polvo	Granulado	Polvo	Granulado	Polvo	Granulado
Humedad	%	5,7	5,7	6,0	6,4	6,1	6,6
Valor del pH	-	5,8	6,0	7,1	7,0	5,8	6,0
Conductividad	µS/cm	410	380	110	110	470	450
Superficie según BET	m ² /g	242	249	311	296	304	293
Superficie según CTAB	m ² /g	118	122	150	145	165	170
Absorción de DBP	g/(100 g)	287	238	288	259	297	249
Número de Sears V ₂	ml/(5g)	30,2	29,5	29,0	29,3	33,3	32,9
Número de Sears V ₂ /CTAB	ml/(5 m ²)	0,256	0,242	0,193	0,202	0,202	0,194
BET/CTAB	-	2,05	2,04	2,07	2,04	1,84	1,72
Potencial Zeta	mV	-19,3	-18,3	-14,9	-15,8	-15,3	-16,3
Amplitud relativa y de la distribución de tamaños de poros	(g nm)/ml	6,4	6,5	4,7	4,7	5,3	5,3
Residuo de tamiz (Ro-Tap, > 300 µm)	%	-	91,2	-	93,3	-	92,2
Fración de tamiz	%	-	3,0	-	2,8	-	2,4

ES 2 350 730 T3

(Ro-Tap, < 75 µm)							
Contenido de Al ₂ O ₃	%	0,14	0,15	0,14	0,14	0,14	0,13

5

Ejemplos técnicos de aplicaciones

10 Para la producción de mezclas de cauchos y de materiales mecanizados se utilizan los Ejemplos 1b, 2b, y 3b.

La receta utilizada para las mezclas de cauchos vulcanizados (Standard Green Tire = Cubierta Verde Normal) se indica en la siguiente Tabla 2. En este caso la unidad "phr" significa partes en peso referidas a 100 partes del caucho en bruto empleado.

15

TABLA 2

20

Standard-Green-Tire			
Sustancia	phr	Denominación del artículo	Entidad
1ª Etapa		Formar nichos de base (Grundnischen)	
Buna VSL 5025-1	96	SSBR extendido con aceite (véase el texto)	Lanxess Europe GmbH & Co.KG 51369 Leverkusen, Alemania
Buna CB 24	30	cis1,4-BR (véase el texto)	Lanxess Europe GmbH & Co. KG, 51369 Leverkusen Alemania
Ácido silícico (KS) conforme al invento	80		
X 50-S	12,8	Si 69 (Bis(3-trietoxi-silil-propilpropil)-tetrasulfano)/ Negro de Carbono del tipo N 330: 50 %/ 50 %	Degussa AG; Frankfurt am Main; Alemania
ZnO, RS RAL 844 C	3,0	ZnO	Amsperger Chemikalien GmbH; 50858 Köln Alemania
EDENOR ST1 GS	2,0	Ácido palmitoesteárico; Estearina "Índice de yodo 1"	Caldic Deutschland GmbH & Co. KG; 40231 Düsseldorf Alemania
Naftolen ZD	10,0	Aceite plastificante aromático	Chemetal GmbH; 60487 Frankfurt a.M Alemania
Vulkanox 4020/LG	1,5		Rhein Chemie Rheinau GmbH; 68219 Mannheim Rheinau Alemania
Protektor G 3108	1,0	N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina (6PPD) Mezcla de ceras hidrocarbonadas	Paramelt BV; 706875 Paramelt BV; NL 1704 RJ Heerhugowaart Holanda
2ª Etapa		Etapa Pellizcar/volver a moler Zwicken/remill	

60

65

ES 2 350 730 T3

Standard-Green-Tire			
Sustancia	phr	Denominación del artículo	Entidad
1ª Etapa		Formar nichos de base (Grundnischen)	
Tanda de la Etapa 1			
3. Etapa		Terminar de mezclar	
Tanda de la Etapa 2			
Vulkacit D	2,0	N,N-Difenil-guanidina (DPG)	Rhein Chemie Rheinau GmbH; 68219 Mannheim Rheinau, Alemania
Vulkacit CZ/EG-C	1,5	N-Ciclohexil-benzotiazolsulfenamida (CBS)	Rhein Chemie Rheinau GmbH; 68219 Mannheim Rheinau, Alemania
Perkacit TBZTD	0,2	Disulfuro de tetrabenciltiuram (TBz TD)	Flexsys N.V./S.A Woluwe Garden B-- 1932 St. Stevens Woluwe; Bélgica
Mahlchwefel	1,5	Azufre finamente dividido Ph Eur, BP	Merck KGaA; 64271 Damstadt; Alemania

En el caso del polímero VSL 5025-1 se trata de un copolímero SBR polimerizado en solución de la entidad Bayer AG (actual Lanxess Europe GmbH & Co. KG) con un contenido de estireno (determinado mediante una espectroscopia de UV) de aproximadamente 25 +/- 2% en peso y con un contenido de vinilo (determinado mediante espectroscopia de IR) de aproximadamente 50 +/- 4% en peso. El copolímero contiene aproximadamente 27% en peso de un aceite mineral aromático (25,8-28,8% en peso) y tiene una viscosidad Mooney (norma ASTM D 1646) de aproximadamente 50 +/- 5 MU (= unidades Mooney)

En el caso del polímero Buna CB 24 se trata de un cis-1,4-polibutadieno (del tipo de titanio) de la entidad Bayer AG (actual Lanxess Europe GmbH & Co. KG) con un contenido de cis-1,4 (determinado mediante espectroscopia de IR) de por lo menos 96% en peso y una viscosidad Mooney (norma DIN 53523) de aproximadamente 45 MU (39 MU-49 MU).

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 350 730 T3

TABLA 3

Receta de mezcladura	
5	1ª Etapa Mezclador interno GK 1.5N, Grado de relleno 0,73, 70 rpm, Temperatura de flujo de paso 70 °C, presión de la estampa 5,5 bares
10	0,0' - 0,5' Polímeros
	0,5' - 1,5' 1/3 del KS, X 50 S; a los 1,5' limpiar
	1,5' - 2,5' 1/3 del KS; a los 2,5' limpiar
15	2,5' - 3,5' 1/3 del KS, los componentes restantes; a los 3,5' limpiar
	3,5' - 5,0' Mezclar, eventualmente se necesita una variación del número de revoluciones, con el fin de alcanzar la temperatura de expulsión
20	5,0' Sacar la tanda (temperatura de la tanda 145 °C - 155 °C) y verterla sobre el cilindro:
	Cortar 3* a la izquierda, 3* a la derecha, rebatir
25	Voltear 5* estrecho, 5* ancho,
	Sacar la lámina en bruto
30	Almacenamiento intermedio durante 24 h a la temperatura ambiente hasta la Etapa 2
	2ª Etapa Mezclador interno GK 1.5N, Grado de relleno 0,71, 80 rpm, Temperatura de flujo de paso 80 °C, presión de la estampa 5,5 bares
35	0,0' - 2,0' Plastificar la tanda de la Etapa 1
	2,0' - 5,0' Mantener la temperatura de la tanda 150 °C mediante variación del número de revoluciones
40	5,0' Sacar la tanda (temperatura de la tanda 145 °C - 155 °C) y verterla sobre el cilindro:
	Cortar 3* a la izquierda, 3* a la derecha, rebatir,
45	Voltear 5* estrecho, 5* ancho,
	Sacar la lámina en bruto
50	Almacenamiento intermedio durante 4 h a la temperatura ambiente hasta la Etapa 3
	3ª Etapa Mezclador interno GK 1.5N, Grado de relleno 0,69, 40 rpm, Temperatura de flujo de paso 50 °C, presión de la estampa 5,5 bares
55	0,0' - Tanda de la Etapa 2, agente acelerador, azufre 2,0'
60	2,0' Sacar la tanda (temperatura de la tanda 90 °C - 110 °C) y verterla sobre el cilindro:
	Cortar 3* a la izquierda, 3* a la derecha, rebatir,
65	Voltear 5* estrecho, 5* ancho,

ES 2 350 730 T3

3ª Etapa	Mezclador interno GK 1.5N, Grado de relleno 0,69, 40 rpm, Temperatura de flujo de paso 50 °C, presión de la estampa 5,5 bares
	Sacar la lámina en bruto
Almacenamiento intermedio durante 12 h a la temperatura ambiente hasta el comienzo de los ensayos	

El procedimiento general para la preparación de mezclas de cauchos y sus materiales vulcanizados se describe en el siguiente libro: "Rubber Technology Handbook" [Manual de la tecnología del caucho], W. Hofmann, editorial Hanser 1994. El tiempo de vulcanización para los cuerpos de ensayo es a 165°C en cada caso de 20 min para los Ejemplos 1b y 3b así como de 15 min para el Ejemplo 2b.

El ensayo técnico de un caucho vulcanizado se efectúa según las normas de ensayo indicadas en la Tabla 4.

TABLA 4

Ensayo físico	Norma / Condiciones
ML 1+4, 100 °C, 3ª etapa (MU)	DIN 53523/3, ISO 667
Comprobación en el vulcámetro, 165 °C,	DIN 53529/3, ISO 6502
MDR, desviación 0,5 °	
Dmax- Dmin (dNm)	
t 80 % - t 20 % (min)	
t 10 % y t 90 % (min)	
Ensayo de tracción junto al anillo, 23 °C	DIN 53504, ISO 37
Valor de tensión (MPa)	
Dureza Shore A, 23 °C (SH)	DIN 53 505
Rebote de bola (Ball Rebound) (%)	DIN EN ISO 8307,
	Altura de caída 500 mm,
	Bola de acero, d= 19 mm, 28 g

ES 2 350 730 T3

Ensayo físico	Norma / Condiciones
Abrasión DIN, fuerza 10 N (mm ³)	DIN 53 516
Coefficiente de dispersión (%)	Véase el texto
Propiedades viscoelásticas, 0 °C y 60 °C, fuerza preliminar 50 N y fuerza de amplitud 25 N,	DIN 53 513, ISO 2856
Tiempo de atemperamiento 5 min,	
Registro de los valores medidos después de un período de tiempo de ensayo de 30 s	
Módulo más complejo E* (MPa)	
Factor de pérdidas tan δ (-)	

En las Tablas seguidamente expuestas se representan los datos técnicos de aplicaciones de los Ejemplos 1b, 2b y 3b que habían sido formulados y ensayados de acuerdo con las Tablas 2-4.

TABLA 5

		Ultrasil VN 2 GR	Ejemplo 1b
ML 1+4	MU	66	72
t 10 %	min	1,6	1,9
t 90 %	min	6,7	6,3
t 80 % - t 20 %	min	2,5	2,2
Valor de tensión 300 %	MPa	12,0	12,6
Dureza Shore A	SH	66	65
Abrasión DIN	mm ³	78	75
Ball Rebound, 23 °C	%	30,3	34,5
Ball Rebound, 60 °C	%	58,3	64,7
E*, 0 °C, 10 Hz	MPa	22,7	16,8
E*, 60 °C, 16 Hz	MPa	10,1	9,0
tan δ, 60 °C, 16 Hz	-	0,126	0,102

ES 2 350 730 T3

TABLA 6

		Ultrasil 7000 GR	Ejemplo 2b
5	ML 1+4	MU 72	83
	t 10 %	min 1,4	1,3
10	t 90 %	min 6,4	5,4
	t 80 % - t 20 %	min 2,5	2,1
15	Valor de tensión 300 %	MPa 11,0	12,2
	Dureza Shore A	SH 66	67
	Abrasión DIN	mm ³ 100	96
20	Ball Rebound, 23 °C	% 30,0	31,4
	Ball Rebound, 60 °C	% 58,0	60,8
	E*, 0 °C, 10 Hz	MPa 22,2	23,1
25	E*, 60 °C, 16 Hz	MPa 9,2	9,9
	tan δ, 60 °C, 16 Hz	- 0,121	0,112

TABLA 7

		Ultrasil 7005	Ejemplo 3b
35	ML 1+4	MU 80	90
	t 10 %	min 1,1	1,5
40	t 90 %	min 7,3	6,7
	t 80 % - t 20 %	min 3,1	2,8
45	Valor de tensión 300 %	MPa 11,8	11,7
	Dureza Shore A	SH 69	70
	Abrasión DIN	mm ³ 118	113
50	Ball Rebound, 23 °C	% 30,8	32,7
	Ball Rebound, 60 °C	% 58,3	62,1
55	E*, 0 °C, 10 Hz	MPa 29,3	24,0
	E*, 60 °C, 16 Hz	MPa 10,5	10,5
60	tan δ, 60 °C, 16 Hz	- 0,134	0,121

65 En la receta de Standard Green Tire se utilizaron como referencia unos ácidos silícicos obtenibles comercialmente de la entidad Degussa AG, que están situados en el mismo intervalo de superficies específicas según CTAB (véase la Tabla 8) que el ácido silícico conforme al invento que en cada caso se ha de ensayar. Por consiguiente, se garantiza que los resultados de la técnica de caucho vulcanizado sean bien comparables.

ES 2 350 730 T3

TABLA 8

5		Unidad	Ultrasil VN 2 GR	Ultrasil 7000 GR	Ultrasil 7005
	Superficie según BET	m ² /g	127	172	180
10	Superficie según CTAB	m ² /g	129	158	171
15	Amplitud relativa γ de la distribución de tamaños de poros	(g nm) / ml	3,8	3,4	3,5

20 Puesto que las superficies específicas según BET de los ácidos silícicos conformes al invento son muy altas, se podrían esperar unas viscosidades apenas elaborables de las mezclas de los Ejemplos. Se muestra, sin embargo, que los ácidos silícicos de precipitación de los Ejemplos 1b hasta 3b poseen solamente unas viscosidades Mooney ligeramente aumentadas. Esto muestra una elaborabilidad sorprendentemente buena de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento. Por lo demás, los tres ácidos silícicos de precipitación tienen todos ellos una velocidad de reticulación t 80%-t 20% aumentada y en el caso de los ácidos silícicos según los Ejemplos 1b y 3b los tiempos de chamuscado Scorch t 10% han sido prolongados ventajosamente.

30 Del modo más claro, las ventajas de los ácidos silícicos conformes al invento se obtienen con ayuda de los datos dinámicos. Aquí se obtienen grandes mejoramientos en lo que se refiere a las pérdidas por histéresis, lo cual se puede reconocer en los valores aumentados de Ball-Rebound y reducidos de tan δ . Los valores de E* están situados asimismo en un buen nivel.

35 El muy buen comportamiento de refuerzo de los ácidos silícicos de los Ejemplos se reconoce en el valor de tensión de 300%, que está situado por lo menos en el mismo nivel o en un nivel incluso mejorado en comparación con el de la respectiva referencia.

40 Los coeficientes de dispersión en la receta de Standard Green Tire están situados para los tres ácidos silícicos de precipitación investigados (Ejemplos 1b, 2b, y 3b) en su totalidad por encima de 90% y por lo tanto se han de clasificar como ácidos silícicos altamente dispersables (HD) (Tabla 9).

TABLA 9

Coefficientes de dispersión según Medalia

45	Ejemplo 1b	Ejemplo 2b	Ejemplo 3b
50	97 %	92 %	98 %

55 El comportamiento técnico como caucho vulcanizado que se ha descrito ha de ser atribuido en particular a la amplitud γ de la distribución de tamaños de poros. Se presentan unas morfologías de ácidos silícicos, que son esencialmente más estables que las conocidas hasta ahora y por lo tanto, a pesar de una buena dispersabilidad, pueden permanecer conservadas incluso después de la incorporación en la matriz de caucho. A partir de esto resultan unas zonas con una alta densidad del ácido silícico y unas zonas en las que predomina la matriz polimérica, conduciendo sobre todo los últimos intervalos a unas pérdidas por histéresis manifiestamente más pequeñas.

60 Sobre todo mediante el alto número de grupos silanoles y la alta densidad de grupos silanoles (número de Sears V₂/CTAB) a través del silano bifuncional se sujeta más cantidad de polímero que lo que es usual corrientemente. Resulta un muy buen comportamiento de refuerzo, lo cual es indicado por el alto valor de tensión de 300% y la baja abrasión DIN.

65 Mediante el bajo potencial Zeta de los ácidos silícicos conformes al invento y la actividad superficial aumentada que está vinculado con esto, se puede mejorar manifiestamente el efecto de intercambio entre el polímero y el ácido silícico que normalmente es pequeño, a causa de las diferentes polaridades, como se indica por el comportamiento de refuerzo aumentado.

ES 2 350 730 T3

REIVINDICACIONES

1. Ácido silícico de precipitación **caracterizado** por los siguientes parámetros físicos y químicos

Amplitud relativa γ de la distribución de tamaños de poros	de 4,0 a 10,0 (g nm)/ml,
Número de Sears V_2	de 28 a 40 ml/(5 g),
Relación del número de Sears V_2 /CTAB	de 0,18 a 0,28 ml/(5 m ²),
CTAB	de 100 a 200 m ² /g.

2. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la relación de BET/CTAB es mayor que 1,3.

3. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 2, **caracterizado** porque el potencial Zeta a un pH de 5 es de -12 a -30 mV.

4. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizado** porque la capacidad de adsorción, expresada como índice de DBP, es de 200 a 330 g/(100 g).

5. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, **caracterizado** porque el contenido de Al_2O_3 está situado entre 0,001 y 5% en peso.

6. Ácido silícico de precipitación granular de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, **caracterizado** porque el residuo de tamiz (Ro-Tap) sobre un tamiz de 300 μ m es por lo menos de 80% en peso.

7. Ácido silícico de precipitación granular de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6, **caracterizado** porque la fracción de tamiz < 75 μ m (Ro-Tap) es como máximo de 10% en peso.

8. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, **caracterizado** porque el ácido silícico tiene un contenido de carbono de 0,1 a 20,0% en peso.

9. Procedimiento para la producción de ácidos silícicos de precipitación, **caracterizado** porque consecutivamente

- a) se disponen previamente unas soluciones acuosas de un silicato de metal alcalino o de metal alcalino-térreo y/o de una base orgánica y/o inorgánica, teniendo la carga previa un índice de álcali de 20-40,

ES 2 350 730 T3

- b) en esta carga previa se añaden dosificadamente mediando intensa agitación a 55 hasta 85°C hasta llegar el aumento de la viscosidad, de manera simultánea un silicato de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo y un agente de acidificación,
- 5 c) la adición dosificada se detiene durante 35 a 85 minutos, de manera preferida mediando mantenimiento de la temperatura alcanzada al final de la etapa b),
- d) a 55 hasta 85°C, de manera preferida a la misma temperatura que en las etapas b) y/o c) se añaden dosificadamente mediando agitación al mismo tiempo un silicato de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo y un agente de acidificación, hasta que se haya alcanzado un contenido de materiales sólidos de 90 a 140 g/l,
- 10 e) se agita con un agente de acidificación hasta llegar a un valor del pH de 2,5 a 5,0, y
- 15 f) se filtra y se seca,

realizándose que la suspensión de precipitación es sometida a cizalladura en por lo menos una de las etapas a) hasta e) mediante un equipo adicional de cizalladura y el índice de álcali durante las etapas b) y/o d) es mantenido constante en un valor comprendido entre 20 y 40.

20

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado** porque

25 en las etapas b) y d) el ácido sulfúrico es añadido dosificadamente de modo directo a la cabeza de cizalladura del equipo de cizalladura adicional, de manera tal que inmediatamente se efectúa una intensa incorporación con mezcla del ácido en la suspensión de precipitación y por consiguiente se efectúa una distribución lo más homogénea y rápida que sea posible.

30 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 ó 10, **caracterizado** porque

la velocidad de afluencia en la etapa d) es mayor que en la etapa b).

35 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado** porque

la velocidad de afluencia de los componentes en la etapa d) es un 125-140% de la velocidad de afluencia en la etapa b).

40

13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 hasta 12, **caracterizado** porque

45 como base se utilizan un silicato de metal alcalino y/o alcalino-térreo y/o un hidróxido de metal alcalino y/o alcalino-térreo.

45

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 hasta 13, **caracterizado** porque

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

50

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

55 para la desecación se emplea 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 un aparato secador de torre de boquillas.

60 16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 hasta 15, **caracterizado** porque

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

65 17. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 9 a 16, **caracterizado** porque

el ácido silícico de precipitación es modificado con silanos, silazanos, compuestos de siloxanos y/o compuestos orgánicos de silicio, lineales, cíclicos o ramificados.

ES 2 350 730 T3

18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizado** porque se utiliza bis(3-trietoxi-silil-propil)tetrasulfano o bis(3-trietoxi-silil-propil)disulfano

5 para la modificación del ácido silícico de precipitación.

19. Utilización de ácidos silícicos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8, para la producción de 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, cubrimientos de cilindros, llantas y demás cubiertas, suelas de zapatos, juntas de estanqueidad y elementos de amortiguación.

20. Mezclas de cauchos vulcanizables y materiales vulcanizados, que contienen por lo menos un ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8, como material de carga.

21. Cubiertas, que contienen por lo menos un ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

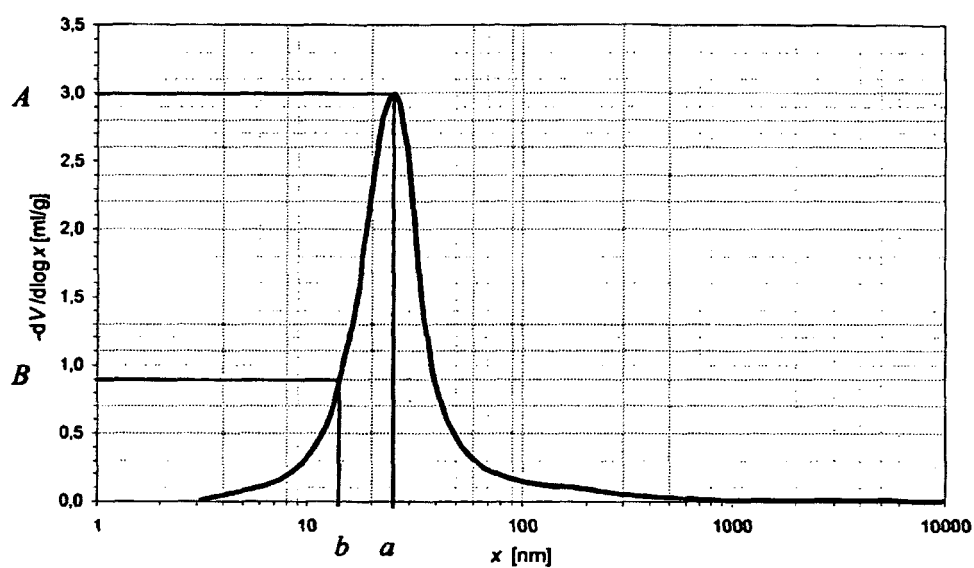


Figura 1: Evolución típica de una curva de la derivada logarítmica negativa del volumen de poros acumulados V en lo que se refiere al diámetro de poros x con las características a , b , A y B .

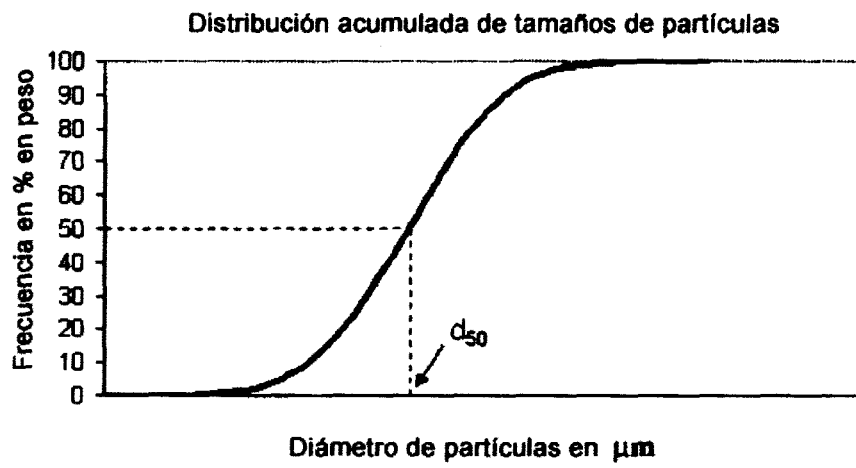


Figura 2