

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES 11 21	NUMERO 4594 5A4
22	FECHA DE PRESENTACION - 3 JUN. 1977

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 23.156/76	32 FECHA 4 de junio de 1.976	33 PAIS Inglaterra
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B01F	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA CARGA SILICEA MEJORADA.		
71 SOLICITANTE (S) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra.		
72 INVENTOR (ES) JAMES DEREK BIRCHALL y ROGER MARTIN PYBUS.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO.		

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar materiales silíceos, útiles como cargas en polímeros orgánicos.

5 Es conocido la preparación de cargas silíceas que comprenden principalmente sílice, por precipitación de soluciones acuosas de silicato sódico, por ejemplo por acidificación. Dichas cargas silíceas, así preparadas, se denominan a veces "sílices precipitadas". Dichos materiales se utilizan normalmente como cargas "diluyentes" inertes y contribuyen  
10 poco o nada en lo que se refiere a las propiedades físicas de las composiciones poliméricas en las cuales se incorporan.

En nuestra solicitud española copendiente No. 455.518, se describe un procedimiento para preparar cargas silíceas mejoradas, que comprenden partículas silíceas que tienen, sobre su superficie, un revestimiento carbonáceo adherente, cuyo procedimiento comprende poner en contacto las partículas silíceas con un compuesto orgánico bajo condiciones que causen la deposición del material carbonáceo sobre la sílice mediante descomposición catalítica o "cracking" del compuesto orgánico.  
20

Se ha encontrado ahora que las cargas silíceas comunes contienen normalmente iones residuales de metales alcalinos y se pueden hacer de más utilidad mediante un tratamiento que separe dichos iones de metales alcalinos. Este procedimiento separa los cationes de metal alcalino que no pueden separarse mediante lavado con agua solamente.  
25

Se cree (si bien lo que a continuación se dice debe considerarse como una explicación y no como una limitación del alcance de esta invención) que la inadecuabilidad de algunas cargas silíceas para el tratamiento por el proceso de la  
30

solicitud española No. 455.518, se debe a la presencia de iones de metales alcalinos, los cuales suprimen el cracking catalítico de los compuestos orgánicos sobre la superficie del material silíceo para formar el revestimiento carbonáceo deseado. Se ha encontrado ahora que la separación de los iones de metal alcalino aumenta la capacidad del material silíceo para promover el cracking catalítico.

Similarmente, se cree que los iones de metal alcalino en las cargas de sílice precipitadas conocidas, se mantienen en la estructura del material silíceo y sirven para dar la proporción de cationes necesaria para neutralizar su acidez y que el tratamiento del material silíceo con un ácido desplaza a los iones de metal alcalino y los reemplaza por cationes hidrógeno. Sobre esta base, el producto tratado puede considerarse como una forma "ácido libre" o protonada del material silíceo.

De este modo, y según esta invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de una carga silíceo, que comprende poner en contacto las partículas silíceas con un compuesto orgánico a temperatura elevada y bajo condiciones que causan la deposición del material carbonáceo sobre las mismas mediante descomposición catalítica o "cracking" del compuesto orgánico, caracterizado porque las partículas silíceas usadas han sido tratadas primero con una solución de un ácido al objeto de desplazar de las mismas los iones de metal alcalino.

Igualmente, se proporcionan nuevas composiciones que comprenden un polímero orgánico y una carga como anteriormente se ha definido.

Para utilizarse en la etapa de deposición del re-

vestimiento carbonáceo adherente sobre las partículas silíceas, estas últimas, que han sido tratadas con el ácido, se secan primero preferiblemente y se molturan de modo suficiente para disgregar los agregados de partículas antes de someterse al proceso de "cracking". Para ésto, la presencia de cualquier ácido o sales residuales (distintas a las sales de metal alcalino) no es perjudicial ya que se descomponen o volatilizan normalmente bajo las condiciones del proceso de "cracking"; por consiguiente, el lavado para separar la totalidad del ácido de tratamiento en exceso no es muy importante a condición de que las sales de metal alcalino se separen suficientemente en la solución de tratamiento en exceso que se separa en primer lugar o en cualquier lavado preliminar que pueda proporcionarse antes del secado.

Especialmente, se puede utilizar para el proceso de esta invención partículas silíceas que contengan menos de 500 ppm de iones de metal alcalino y también una proporción de cationes hidrógeno.

Las condiciones usadas para la deposición del revestimiento carbonáceo pueden ser aquellas que se describen de un modo más completo en la solicitud española copendiente No. 455.518.

Especialmente, el revestimiento de las partículas silíceas se puede conseguir poniéndolas en contacto con el compuesto orgánico a una temperatura de cracking catalítico, normalmente entre 250 y 1.000°C, especialmente entre 250 y 600°C. Esto se puede efectuar más convenientemente en una atmósfera prácticamente no oxidante, la cual se puede conseguir utilizando el vapor del compuesto orgánico solo o diluyente el vapor con un gas o vapor diluyente inerte, por ejemplo nitró-

geno. Sin embargo, no es esencial que se eviten totalmente las condiciones oxidantes, a condición de que pueda tener lugar la reacción principal de descomposición catalítica para formar el revestimiento carbonáceo.

5 Las partículas silíceas se pueden calentar y poner en contacto con el compuesto orgánico por técnicas conocidas, de las cuales la preferida consiste en preparar un lecho agitado de partículas silíceas (por ejemplo, un lecho fluidificado) a la temperatura deseada y pasar el compuesto orgánico en forma de vapor a través de dicho lecho.

10 El proceso se puede efectuar introduciendo el compuesto orgánico en contacto con las partículas silíceas calientes, durante un tiempo suficiente para formar sobre las mismas la proporción deseada de carbono. La proporción se puede medir mediante técnicas de combustión convencionales, en donde el material carbonáceo se quema, midiéndose como dióxido de carbono formado. Una proporción adecuada es normalmente aquella que consigue la cobertura de una proporción principal de la superficie de las partículas silíceas y, en términos de la proporción en peso con respecto a la sílice, dichas proporciones residen preferiblemente en la gama de 1 a 30 % en peso de la sílice (medidas como carbono).

20 Las partículas silíceas que pueden tratarse así, pueden ser aquellos productos, conocidos o propuestos para utilizarse como cargas, que contienen sílice en forma libre o combinada y que contienen proporciones apreciables de iones de metal alcalino que no pueden separarse fácilmente mediante lavado con agua solamente. Dichos materiales pueden ser, por ejemplo, un material silíceo precipitado, pero en especial un material hecho por precipitación a partir de una solución

30

de silicato de metal alcalino, por ejemplo por precipitación con ácido. El metal alcalino presente es, más generalmente, sodio; la proporción de metal alcalino puede variar, pero normalmente es del orden de 0,1 a 5 % en peso del material silíceo, calculado con respecto al peso en seco de dicho material silíceo.

Químicamente, la carga silícea deberá ser de tal composición que resulte acídica. La sílice totalmente pura no es acídica y de este modo no resulta adecuada, siendo necesario acidificar la sílice mediante incorporación, dentro de su estructura, de otro óxido u óxidos metálicos (por ejemplo óxido de aluminio). Otros óxidos metálicos, que pueden impartir así acidez, pueden estar presentes total o parcialmente en combinación y la forma exacta en la cual están presentes puede ser difícil de determinar. Sin embargo, la acidez deseada (denominada a veces acidez Bronsted) se puede detectar por determinación de la cantidad de metal alcalino mantenida para neutralizar esta acidez, en contraposición con la cantidad de metal alcalino presente en forma de sales solubles que puede separarse por lavado. Una técnica simple comprende tomar una muestra del material silíceo y tratarle con ácido acuoso para lavarle entonces totalmente con agua y secarlo, tras lo cual se coloca la muestra seca sobre un papel húmedo indicador del pH; si el material silíceo es "ácido", virará al papel indicador hacia un color indicativo de dicha acidez. El grado de acidez puede estimarse examinando la reducción del pH de una solución acuosa de acetato amónico de pH 7 cuando se añade una cantidad predeterminada de la muestra seca tratada con ácido.

Para los fines de esta invención, el grado de

acidez puede variar, pero en general es preferible que no sea suficientemente fuerte para que cause la degradación de un polímero en el cual se incorpora la carga tratada (como por ejemplo durante la etapa de combinación o fabricación) y que al mismo tiempo sea suficientemente fuerte para promover la reacción de "cracking" deseada. Estos límites son difíciles de determinar pero la adecuabilidad de cualquier material silíceo particular puede determinarse fácilmente por simple experimentación.

La carga silíceo debe tener un tamaño de partícula final dentro de la gama de 5 a 500  $\mu$ m con preferencia dentro de la gama de 5 a 50  $\mu$ m, para que pueda incorporarse fácilmente en un polímero sin que produzca un efecto demasiado adverso sobre las propiedades físicas del producto combinado. Igualmente, es muy deseable que las partículas tengan un área superficial elevada, normalmente de 5 a 300  $m^2$  por gramo cuando se determina por el método BET normalizado. Es preferible que el área superficial de las partículas de carga sea tan elevado como pueda permitir la práctica, prefiriéndose aún más los tamaños de partículas inferiores a 10 micras.

El ácido usado puede ser cualquier ácido convenientemente soluble, pudiendo ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Preferiblemente, es un ácido fuerte y en especial un ácido mineral, por ejemplo, ácido nítrico, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. Sin embargo, pueden emplearse, si se desea, ácidos más débiles, por ejemplo ácido fórmico, ácido acético o mezclas de estos ácidos. La elección se determina por factores tales como precio y disponibilidad del ácido, solubilidad de sus sales de metal alcalino (especialmente sales sólidas) y en ciertos casos volatilidad del ácido, de modo que cualquier exceso de pueda separar fácilmente por volatiliza-

ción en una etapa de secado ulterior.

5 El ácido se puede emplear como una solución en cualquier disolvente conveniente que le disuelva y permita la sustitución deseada de los iones de metal alcalino. El agua es el disolvente más adecuado, ya que es barata, segura y eficaz, pero si se desea se pueden usar otros disolventes, por ejemplo un disolvente polar o una mezcla de dicho disolvente con agua.

10 De este modo, por ejemplo, el tratamiento se puede realizar utilizando soluciones acuosas de ácidos clorhídrico, nítrico o sulfúrico o mezclas de los mismos.

15 La concentración del ácido puede variarse considerablemente, según factores tales como solubilidad de la sal y cantidad de metal alcalino a desplazar, pero normalmente son adecuadas las concentraciones del orden de 0,1 a 10 % en peso de la solución, si bien pueden utilizarse, si se desea, concentraciones fuera de estos límites.

20 La proporción del ácido al material silíceo puede variarse también, en consideración a factores similares. Teóricamente es necesario usar al menos una proporción equivalente de ácido por cada equivalente del metal alcalino a desplazar del material silíceo, pero en la práctica es necesario normalmente utilizar apreciablemente más, por ejemplo 5 a 20 proporciones equivalentes por cada equivalente de metal alcalino  
25 presente en el material silíceo a tratar, si bien pueden emplearse proporciones más grandes o más pequeñas.

30 El tratamiento se puede realizar en una o más etapas y de un modo discontinuo o continuo (o combinación de éstos) según se desee. De este modo, puede ser conveniente mezclar el material silíceo con la solución del ácido (por ejem-

plo con agitación) y permitir entonces un tiempo suficiente para que tenga lugar el desplazamiento de los iones de metal alcalino antes de separar el material silíceo de la solución, por ejemplo por filtración o por centrifugado. En ciertos casos, puede ser suficiente secar el material silíceo directamente después de la separación de la solución de tratamiento; esto puede aplicarse en el caso de que la separación de metal alcalino haya sido lo suficientemente eficaz en el caso de que cualquier ácido residual no sea perjudicial para el producto final o pueda separarse fácilmente tras el secado. Sin embargo, y de un modo más general, el material silíceo separado se puede lavar con disolvente fresco (especialmente agua) para separar el ácido en exceso y las sales. No obstante, a escala comercial, normalmente es más conveniente utilizar un procedimiento de lavado continuo en un lecho filtrante, en el cual el material silíceo se humecta en primer lugar con agua y a continuación se pone en contacto con la solución ácida (por ejemplo, por percolación) y a continuación, cuando se ha producido una separación suficiente de metal alcalino, el material se lava finalmente con agua.

Las condiciones óptimas para el tratamiento (por ejemplo, el tiempo de contacto y la temperatura de la solución) pueden determinarse fácilmente por simple experimentación y pueden variar ampliamente. El tratamiento requiere normalmente por lo menos 10 minutos y el contacto durante más de 12 horas no produce normalmente un mayor beneficio adicional. Similarmente, el tratamiento se puede realizar a cualquier temperatura desde por debajo de la temperatura ambiente hasta el punto de ebullición de la solución, si bien las temperaturas del orden de 0 a 50°C son las más convenientes y

económicas, aunque si se desea se pueden emplear temperaturas fuera de esta gama.

Los presentes productos tienen algunas de las propiedades de las partículas silíceas a partir de las cuales se derivan y, en adición, tienen una buena compatibilidad con los polímeros orgánicos. La modificación de la superficie silícea con el revestimiento carbonáceo imparte una resistencia o fortalecimiento valioso de la asociación final de la carga con el polímero en el cual se incorpora. El mecanismo de esto no es del todo claro y, en muchos casos, puede surgir de las propiedades físicas asociadas con la "piel" carbonácea sobre las partículas de sílice. Sin embargo, parece ser que la presencia de grupos reactivos en la superficie de las partículas da lugar a una reacción química con el polímero a cargar, de forma análoga a lo que ocurre con el negro de humo; esta interacción entre el polímero y la superficie silícea y polímero conduce a la mejora de la unión y compatibilidad de la carga en la práctica.

El polímero en el cual los productos de esta invención pueden incorporarse, puede encontrarse en cualquier forma conveniente, pudiéndose realizar la incorporación por medios mezcladores convencionales. Este polímero puede ser cualquier homopolímero o copolímero que tenga propiedades físicas que permitan la incorporación de los nuevos productos como cargas y, con preferencia, es uno que contiene insaturación y es curable (vulcanizable) en lugar de ser simplemente inerte y termoplástico. Así, por ejemplo, puede ser un material plástico o cauchutoso, masivo o particulado, en el cual se puede incorporar la presente carga por acción mecánica (por ejemplo, molturación) o puede estar en forma de una solu-

ción o suspensión (por ejemplo, un latex) en donde puede incorporarse la presente carga mediante técnicas de mezclado adecuadas, tras lo cual la combinación de polímero/carga se puede aislar por separación del líquido diluyente o disolvente.

5 Químicamente, el polímero puede ser de una constitución de amplia variación y, por ejemplo, puede ser cualquier caucho o resina natural o sintética conocida en la técnica como utilizable en combinación con una carga. Los productos de esta invención son especialmente útiles como cargas en cauchos naturales  
10 o sintéticos, por ejemplo cauchos a base de butadieno, por ejemplo cauchos de butadieno-estireno y butadieno-acrilonitrilo.

La proporción óptima de las presentes cargas a los polímeros en los cuales se incorporan, se puede determinar por simple experimentación. Normalmente, pueden emplearse  
15 proporciones de hasta 50 partes por 100 partes del polímero e incluso proporciones mayores, por ejemplo en cauchos extendidos o diluidos con aceite.

Los productos se pueden emplear en combinación con adyuvantes convencionales, por ejemplo antioxidantes, plastificantes, aceleradores de la vulcanización, pigmentos, cargas y similares.  
20

La invención se ilustra, pero no se limita, por el siguiente ejemplo en el cual las partes y porcentajes se ofrecen en peso a menos que se diga lo contrario.  
25

#### EJEMPLO

Se mezclan 250 g de una calidad disponible en el comercio de carga de sílice precipitada, conteniendo 1 % de ión sodio y 0,7 % de alúmina, calculado en el material seco,  
30 con una solución de 49 g (0,5 ml) de ácido sulfúrico en 1 litro

de agua, y la mezcla se agita mecánicamente durante 30 minutos a 20°C. La suspensión se filtra luego y la torta húmeda del filtro se lava continuamente con agua desionizada a 20°C hasta que el pH de los lavados aumenta a un valor constante de 5,5.

5

El sólido húmedo se seca luego a 110°C hasta que no se evidencia ninguna pérdida más en peso. El producto seco se tritura a un polvo fino mediante molturación con bolas durante 24 horas. El análisis del producto seco demuestra que contiene 20 ppm de ión sodio y 0,47 % de alúmina.

10

El polvo seco se carga en un recipiente reactor, el cual se purga entonces con nitrógeno y se calienta a 500°C en un periodo de 30 minutos. Se pasa entonces propileno por el reactor a esta temperatura durante 1 hora. El producto es un polvo negro que contiene 3,71 % de carbono, determinado por análisis de combustión.

15

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

20

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar una carga silicea me-  
jorada, caracterizado porque comprende las etapas de:

5 (a) poner en contacto una carga silicea en partículas, du-  
rante un periodo de al menos 10 minutos, con una solución acuo-  
sa de un ácido mineral, siendo la proporción de ácido de un  
equivalente por cada equivalente de metal alcalino presente ini-  
cialmente en la carga silicea; y

10 (b) poner en contacto la carga silicea resultante con un  
compuesto orgánico, a una temperatura de cracking catalítico,  
especialmente entre 250 y 1.000°C, convenientemente en una atmos-  
fera prácticamente no oxidante, para descomponer así el compues-  
to orgánico y formar un revestimiento carbonaceo adherente so-  
bre la superficie de la carga silicea particulada.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque el tratamiento con la solución reduce el contenido  
en iones de metal alcalino de las partículas de carga silicea  
hasta un valor inferior a 500 partes por millón, en peso.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, ca-  
racterizado porque los iones de metal alcalino, separados por  
el tratamiento con la solución, son iones sodio.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindica-  
ciones anteriores, caracterizado porque el ácido usado es un  
ácido mineral.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracte-  
rizado porque el ácido usado comprende al menos uno de los áci-  
dos: sulfúrico, nítrico y clorhídrico.

30 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindica-  
ciones 1 a 3, caracterizado porque el ácido es suficientemente  
volátil para que cualquier exceso pueda separarse fácilmente por

volatilización en la ulterior etapa de secado.

5 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido usado para tratar las partículas de carga silíceas se encuentra en forma de una solución acuosa.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido usado para el tratamiento se emplea a una concentración de 0,1 a 10% en peso de la solución de tratamiento.

10 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción del ácido de tratamiento es del orden de 5 a 20 equivalentes por cada equivalente de ión de metal alcalino en la carga silíceas.

15 10.- Procedimiento para preparar una carga silíceas mejorada, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 2 ENE. 1979

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

L.M. GOMEZ ACEBO Y COMPA  
S. P. Filiales de la Empresa C. de L. S. P.