

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 818 084**

51 Int. Cl.:

C01B 33/193 (2006.01)

C09C 1/30 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2015 PCT/EP2015/053995**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2015 WO15154914**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2015 E 15707105 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2020 EP 3110759**

54 Título: **Procedimiento de preparación de sílices precipitadas, sílices precipitadas y sus usos, especialmente para el refuerzo de polímeros**

30 Prioridad:

28.02.2014 FR 1400511

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

09.04.2021

73 Titular/es:

**RHODIA OPERATIONS (100.0%)
52, rue de la Haie Coq
93300 Aubervilliers, FR**

72 Inventor/es:

**BOVIN, CÉDRIC;
GUY, LAURENT;
PERIN, ERIC y
LAMIRI, KILANI**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 818 084 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de sílices precipitadas, sílices precipitadas y sus usos, especialmente para el refuerzo de polímeros

5 La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de preparación de sílice precipitada, de nuevas sílices precipitadas y sus aplicaciones, tales como el refuerzo de polímeros.

10 Se conoce emplear unas cargas blancas reforzantes en los polímeros, en particular los elastómeros, como por ejemplo sílice precipitada.

15 El objetivo de la presente invención es proponer, especialmente, una carga alternativa para las composiciones poliméricas que les proporcione, de manera ventajosa, una reducción de su viscosidad y una mejora de sus propiedades dinámicas conservando al mismo tiempo sus propiedades mecánicas. Permite así, de manera ventajosa, una mejora del compromiso de histéresis/refuerzo.

La presente invención propone, en primer lugar, un nuevo procedimiento de preparación de sílice precipitada que utiliza, durante o después la operación de disgregación, al menos un ácido policarboxílico.

20 El uso de ácido carboxílico durante la preparación de sílice precipitada de reducida captación de agua, utilizable especialmente como carga de refuerzo en matrices de siliconas, se describe en el documento FR2886285A1. El documento FR2886285A1 no describe una sílice según la reivindicación 1 ni el procedimiento para su preparación.

25 De manera general, la preparación de sílice precipitada se efectúa por reacción de precipitación de un silicato, tal como un silicato de metal alcalino (silicato de sodio, por ejemplo), con un agente acidificante (ácido sulfúrico, por ejemplo), y después separación por filtración, con obtención de una torta de filtración, de la sílice precipitada obtenida, y después disgregación de dicha torta de filtración y finalmente secado (generalmente por atomización). El modo de precipitación de la sílice puede ser cualquiera: especialmente, adición de agente acidificante sobre un pie de cuba de silicato, adición simultánea total o parcial de agente acidificante y de silicato sobre un pie de cuba de agua o de silicato.

30 Uno de los objetos de la invención es un nuevo procedimiento de preparación de una sílice precipitada del tipo que comprende la reacción de precipitación entre un silicato y un agente acidificante, por el que se obtiene una suspensión de sílice precipitada, después la separación y el secado de esta suspensión, en el que:

- 35 - se añade al menos un compuesto de aluminio durante la reacción de precipitación,
 - se filtra la suspensión de sílice obtenida al final de la reacción de precipitación,
 - se somete la torta de filtración obtenida al final de la filtración a una operación de disgregación,
 40 - se seca la torta de filtración así obtenida, que presenta preferentemente un porcentaje de materia seca de como máximo un 25%,

45 caracterizándose dicho procedimiento por que se añade a la torta de filtración, bien durante la operación de disgregación, o después de la operación de disgregación y antes de la etapa de secado, al menos un ácido policarboxílico (por ejemplo, una mezcla de ácidos policarboxílicos) seleccionado entre los ácidos policarboxílicos lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, o aromáticos.

50 Según la invención, la reacción de precipitación del silicato con el agente acidificante durante la cual se añade al menos un compuesto de aluminio se puede realizar según una reacción de precipitación tal como se describe en las solicitudes de patente EP-A-0762992, EP-A-0762993, EP-A-0983966, EP-A-1355856.

Un procedimiento de preparación de sílice precipitada que contiene aluminio se describe también en la solicitud FR2957914.

55 Preferentemente, el procedimiento de preparación de una sílice precipitada según la invención que comprende la reacción de precipitación entre un silicato y un agente acidificante, por el que se obtiene una suspensión de sílice precipitada, después separación y secado de esta suspensión, es un procedimiento de preparación de una sílice precipitada caracterizado por que comprende las etapas sucesivas siguientes:

- 60 - se realiza la reacción de precipitación de la manera siguiente:
- (i) se forma un pie de cuba inicial que comprende un silicato y un electrolito, siendo la concentración en silicato (expresada en SiO₂) en el pie de cuba inicial inferior a 100 g/l y siendo la concentración en electrolito en dicho pie de cuba inicial inferior a 17 g/l,

(ii) se añade el agente acidificante a dicho pie de cuba hasta la obtención de un valor del pH del medio de reacción de al menos 7,

(iii) se añade al medio de reacción, simultáneamente, el agente acidificante y un silicato,

- 5 - se filtra la suspensión de sílice obtenida,
- se somete la torta de filtración obtenida al final de la filtración a una etapa de disgregación,
10 - se seca la torta de filtración así obtenida, que presenta preferentemente un porcentaje de materia seca de como máximo un 25%,

comprendiendo dicho procedimiento una de las tres operaciones (a), (b) o (c) siguientes:

15 (a) se añade, después de la etapa (iii), al medio de reacción, al menos un compuesto A de aluminio y, después o simultáneamente, un agente básico,

(b) se añade, después de la etapa (iii) o en lugar de la etapa (iii), al medio de reacción, simultáneamente un silicato y al menos un compuesto A de aluminio,

20 (c) la etapa (iii) se realiza añadiendo simultáneamente al medio de reacción del agente acidificante, un silicato y al menos un compuesto B de aluminio, y

25 caracterizándose por que se añade a la torta de filtración, bien durante la operación de disgregación, o después de la operación de disgregación y antes de la etapa de secado, al menos un ácido policarboxílico (por ejemplo, una mezcla de ácidos policarboxílicos).

La operación de disgregación es una operación de fluidificación o licuefacción, en la que la torta de filtración se hace líquida, encontrándose la sílice precipitada en suspensión.

30 Según un primer modo de realización de la invención, la torta de filtración se somete a una operación de disgregación durante la cual, o después de la cual, se introduce al menos un ácido policarboxílico. La mezcla obtenida entonces (suspensión de sílice precipitada) se seca después (generalmente por atomización).

35 En una primera variante de este modo de realización, esta operación de disgregación se realiza sometiendo la torta de filtración a una acción química por adición de al menos un ácido policarboxílico, preferentemente asociada a una acción mecánica (por ejemplo, mediante su paso por una bandeja agitada de forma continua o por un triturador de tipo coloidal) que induce habitualmente a una reducción granulométrica de la sílice en suspensión. La suspensión (en particular acuosa) obtenida después de la disgregación presenta una viscosidad relativamente baja.

40 En una segunda variante de este primer modo de realización, esta operación de disgregación se realiza sometiendo la torta de filtración a una acción mecánica (por ejemplo, mediante su paso por una bandeja agitada de forma continua o por un triturador de tipo coloidal) que induce habitualmente a una reducción granulométrica de la sílice en suspensión.

45 En esta segunda variante, se añade al menos un ácido policarboxílico después de la operación de disgregación, es decir a la torta de sílice disgregada.

50 Según un segundo modo de realización preferido de la invención, la operación de disgregación comprende la adición de al menos un compuesto C de aluminio.

55 Así, según este segundo modo de realización de la invención, la torta de filtración se somete a una operación de disgregación, durante la cual se introduce al menos un compuesto C de aluminio y al menos un ácido policarboxílico, o después de la cual se introduce al menos un ácido policarboxílico. La mezcla entonces obtenida (suspensión de sílice precipitada) se seca después (generalmente por atomización).

60 En las dos primeras variantes de este segundo modo de realización de la invención, esta operación de disgregación se realiza sometiendo la torta de filtración a una acción química por adición de al menos un compuesto C de aluminio, por ejemplo, aluminato de sodio, y de al menos un ácido policarboxílico, preferentemente asociada a una acción mecánica (por ejemplo mediante su paso por una bandeja agitada de forma continua o por un triturador de tipo coloidal) que induce habitualmente a una reducción granulométrica de la sílice en suspensión. La suspensión (en particular acuosa) obtenida después de la disgregación presenta una viscosidad relativamente baja.

65 En la primera variante de este modo de realización, durante la operación de disgregación, al menos un compuesto C de aluminio y al menos un ácido policarboxílico se añaden simultáneamente (co-adición) a la torta de filtración.

En la segunda variante de este modo de realización, durante la operación de disgregación, al menos un compuesto C de aluminio se añade a la torta de filtración previamente a la adición de al menos un ácido policarboxílico.

5 En una tercera variante de este segundo modo de realización, esta operación de disgregación se realiza sometiendo la torta de filtración a una acción química por adición de al menos un compuesto C de aluminio, por ejemplo, aluminato de sodio, preferentemente asociada a una acción mecánica (por ejemplo, mediante su paso por una bandeja agitada de forma continua o por un triturador de tipo coloidal) que induce habitualmente a una reducción granulométrica de la sílice en suspensión.

10 En una tercera variante, se añade al menos un ácido policarboxílico después de la operación de disgregación, es decir a la torta de sílice disgregada.

15 Según la invención la torta de filtración que debe someterse a la operación de disgregación puede estar compuesta de la mezcla de varias tortas de filtración, obteniéndose cada una de dichas tortas por filtración de una parte de la suspensión de sílice obtenida previamente (fraccionándose esta suspensión, previamente a la filtración, en varias partes).

20 Según la invención, se entiende por "ácido policarboxílico" unos ácidos policarboxílicos que comprenden al menos dos grupos funcionales de ácido carboxílico. La expresión "grupo funcional de ácido carboxílico" se entiende aquí en su sentido habitual y se refiere al grupo funcional -COOH.

El ácido policarboxílico empleado según la invención puede tener dos, tres, cuatro o más de cuatro grupos funcionales de ácido carboxílico.

25 Según la invención, el ácido policarboxílico se selecciona preferentemente entre los ácidos dicarboxílicos y los ácidos tricarboxílicos.

30 Según la invención, el ácido policarboxílico empleado es un ácido policarboxílico lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, o aromático. El ácido policarboxílico puede eventualmente comprender unos grupos hidroxilo y/o unos átomos de halógeno. El ácido policarboxílico alifático puede eventualmente comprender unos heteroátomos sobre la cadena principal, por ejemplo, N,S. Generalmente, el ácido policarboxílico empleado según la invención se selecciona del grupo constituido por los ácidos policarboxílicos alifáticos lineales o ramificados, saturados o insaturados que tienen de 2 a 16 átomos de carbono y los ácidos policarboxílicos aromáticos.

35 Entre los ácidos policarboxílicos alifáticos, se pueden mencionar los ácidos policarboxílicos lineales, saturados o insaturados, que tienen de 2 a 14 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 12 átomos de carbono. El ácido policarboxílico empleado puede tener 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12 átomos de carbono. De manera ventajosa, el ácido policarboxílico empleado puede tener 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono, preferentemente 4, 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono. Por ejemplo, el ácido policarboxílico empleado puede tener 4, 5 o 6 átomos de carbono.

40 Especialmente, se pueden citar como ejemplos no limitativos de ácidos policarboxílicos alifáticos lineales utilizados en la invención los ácidos seleccionados del grupo constituido por el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido tricarbálico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebáico.

45 Entre los ácidos policarboxílicos ramificados, se puede citar el ácido metilsuccínico, el ácido etilsuccínico, el ácido oxalosuccínico, el ácido metiladípico, el ácido metilglutárico, el ácido dimetilglutárico. Por ácido metilglutárico, se entiende al mismo tiempo el ácido 2-metilglutárico y el ácido 3-metilglutárico, así como la mezcla de estos dos isómeros en cualquier proporción. La expresión "ácido 2-metilglutárico" se utiliza para indicar tanto las formas (S) y (R) del compuesto como la mezcla racémica.

50 Entre los ácidos policarboxílicos insaturados, se puede citar el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido mucónico, el ácido aconítico, el ácido traumático y el ácido glutacónico.

55 Entre los ácidos policarboxílicos que comprenden unos grupos hidroxilos, se puede citar el ácido málico, el ácido cítrico, el ácido isocítrico y el ácido tartárico.

60 Entre los ácidos policarboxílicos aromáticos, se pueden mencionar los ácidos ftálicos, a saber, el ácido ftálico, el ácido orto-ftálico, el ácido iso-ftálico, el ácido trimésico y el ácido trimelítico.

65 Preferentemente, el ácido policarboxílico empleado en el procedimiento según la invención se selecciona del grupo constituido por el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido tricarbálico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebáico, el ácido metilsuccínico, el ácido etilsuccínico, el ácido metiladípico, el ácido metilglutárico, el ácido dimetilglutárico, el ácido málico, el ácido cítrico, el ácido isocítrico, el ácido tartárico.

Preferentemente, los ácidos dicarboxílicos y tricarboxílicos se seleccionan entre el ácido adípico, el ácido succínico, el ácido etilsuccínico, el ácido glutárico el ácido metilglutárico, el ácido oxálico, el ácido cítrico.

5 El ácido policarboxílico se puede también seleccionar del grupo constituido por el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido tricarbálico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebácico, el ácido metilsuccínico, el ácido etilsuccínico, el ácido metiladípico, el ácido metilglutárico, el ácido dimetilglutárico, el ácido málico, el ácido cítrico, el ácido isocítrico, el ácido tartárico. Preferentemente, el ácido policarboxílico se puede seleccionar del grupo constituido por el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebácico, el ácido metilsuccínico, el ácido etilsuccínico, el ácido metiladípico, el ácido metilglutárico, el ácido dimetilglutárico, el ácido málico, el ácido cítrico, el ácido isocítrico, el ácido tartárico. De manera muy preferida, el ácido policarboxílico se puede seleccionar del grupo constituido por el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebácico, el ácido metilsuccínico, el ácido etilsuccínico, el ácido metiladípico, el ácido metilglutárico, el ácido dimetilglutárico, el ácido málico, el ácido cítrico, el ácido tartárico.

15 En un primer modo de realización de la invención, se añade un único ácido policarboxílico a la torta de filtración.

Preferentemente, el ácido policarboxílico es entonces el ácido succínico.

20 De manera preferida, cuando el ácido policarboxílico es el ácido succínico, éste se añade a la torta de filtración después de la operación de disgregación.

25 En un segundo modo de realización preferido de la invención, se añade una mezcla de ácidos policarboxílicos a la torta de filtración, comprendiendo dicha mezcla al menos dos ácidos policarboxílicos tales como se definieron anteriormente. La mezcla puede comprender dos, tres, cuatro o más de cuatro ácidos policarboxílicos.

Preferentemente, los ácidos policarboxílicos de la mezcla se seleccionan entonces entre el ácido adípico, el ácido succínico, el ácido etilsuccínico, el ácido glutárico, el ácido metilglutárico, el ácido oxálico, el ácido cítrico.

30 Según la invención, la mezcla de ácidos policarboxílicos es preferentemente una mezcla de ácidos dicarboxílicos y/o tricarboxílicos, en particular una mezcla de al menos dos, preferentemente de al menos tres ácidos dicarboxílicos y/o tricarboxílicos, en particular una mezcla de tres ácidos dicarboxílicos y/o tricarboxílicos.

35 De manera preferida, la mezcla de ácidos policarboxílicos es una mezcla de ácidos dicarboxílicos, especialmente una mezcla de al menos tres ácidos dicarboxílicos, en particular una mezcla de tres ácidos dicarboxílicos. En general, la mezcla consiste en tres ácidos dicarboxílicos, a pesar de que las impurezas pueden estar presentes en una cantidad que no excede generalmente del 2,00% en peso de la mezcla total.

40 Según una variante preferida de la invención, la mezcla de ácidos policarboxílicos utilizada en la invención comprende los ácidos siguientes: ácido adípico, ácido glutárico y ácido succínico. Por ejemplo, la mezcla de ácidos policarboxílicos comprende del 15,00 al 35,00% en peso de ácido adípico, del 40,00 al 60,00% en peso de ácido glutárico y del 15,00 al 25,00% en peso de ácido succínico.

45 La mezcla de ácidos policarboxílicos según esta primera variante preferida de la invención puede proceder de un procedimiento de fabricación del ácido adípico.

50 Según otra variante preferida de la invención, la mezcla de ácidos policarboxílicos utilizada en la invención comprende los ácidos siguientes: ácido metilglutárico, ácido etilsuccínico y ácido adípico. Los tres ácidos pueden estar presentes en la mezcla en cualquier proporción. Por ejemplo, la mezcla de ácidos policarboxílicos comprende del 60,00 al 96,00% en peso de ácido metilglutárico, del 3,90 al 20,00% en peso de ácido etilsuccínico y del 0,05 al 20,00% en peso de ácido adípico.

55 La mezcla de ácidos policarboxílicos según esta variante preferida de la invención puede proceder de un procedimiento de fabricación del ácido adípico.

60 De manera ventajosa, la mezcla de ácidos policarboxílicos según esta segunda variante preferida de la invención se puede obtener por hidrólisis ácida, preferentemente por hidrólisis básica, de una mezcla de metilglutaronitrilo, de etilsuccinonitrilo, y de adiponitrilo procedente del procedimiento de fabricación del adiponitrilo por hidrocianación del butadieno, siendo el adiponitrilo un intermediario importante para la síntesis de la hexametildiamina.

65 Una parte o la totalidad del o de los ácidos policarboxílicos, en particular ácido dicarboxílicos y/o tricarboxílicos, empleados según la invención puede estar en forma de derivado de ácido carboxílico, a saber, en forma de anhídrido, de éster, de sal (carboxilato) de metal alcalino (por ejemplo, de sodio o de potasio), de sal (carboxilato) de metal alcalinotérreo (por ejemplo, de calcio) o de sal (carboxilato) de amonio. El término "carboxilato" se utilizará a continuación para designar los derivados de los grupos funcionales de ácido carboxílico tales como se han definido anteriormente.

Por ejemplo, la mezcla de ácidos policarboxílicos puede ser una mezcla que comprende:

- ácido metilglutárico (en particular del 60,00 al 96,00% en peso, por ejemplo, del 90,00 al 95,50% en peso),
- anhídrido etilsuccínico (en particular del 3,90 al 20,00% en peso, por ejemplo, del 3,90 al 9,70% en peso),
- ácido adípico (en particular del 0,05 al 20,00% en peso, por ejemplo, del 0,10 al 0,30% en peso).

La mezcla de ácidos policarboxílicos puede también ser una mezcla que comprende:

- ácido metilglutárico (en particular del 10,00 al 50,00% en peso, por ejemplo, del 25,00 al 40,00% en peso),
- anhídrido metilglutárico (en particular del 40,00 al 80,00% en peso, por ejemplo, del 55,00 al 70,00% en peso),
- anhídrido etilsuccínico (en particular del 3,90 al 20,00% en peso, por ejemplo, del 3,90 al 9,70%),
- ácido adípico (en particular del 0,05 al 20,00% en peso, por ejemplo, del 0,10 al 0,30% en peso).

Las mezclas utilizadas según la invención pueden eventualmente contener impurezas.

Los ácidos policarboxílicos utilizados en la invención pueden eventualmente preneutralizarse (especialmente pretratándoles con una base, por ejemplo, de tipo sosa o potasa) antes de su adicción a la torta de filtración. Esto permite especialmente modificar el pH de la sílice obtenida.

Los ácidos policarboxílicos pueden emplearse en forma de solución acuosa.

Preferentemente, el compuesto C de aluminio empleado en el segundo modo de realización de la invención durante la operación de disgregación se selecciona entre los aluminatos de metal alcalino. En particular, el compuesto de aluminio es el aluminato de sodio.

Según la invención, la cantidad de compuesto C de aluminio (en particular el aluminato de sodio) utilizado es generalmente tal que la relación compuesto de aluminio / cantidad de sílice expresada en SiO₂ contenida en la torta de filtración está comprendida entre el 0,20 y el 0,50% en peso, preferentemente entre el 0,25 y el 0,45% en peso.

La cantidad de ácido(s) policarboxílico(s) empleada es generalmente tal que la relación ácido(s) policarboxílico(s) / cantidad de sílice expresada en SiO₂ contenida en la torta de filtración (en el momento de la adición de al menos un ácido policarboxílico) está comprendida entre el 0,50 y el 2,00% en peso, preferentemente entre el 0,55 y el 1,75% en peso, en particular entre el 0,60 y el 1,20% en peso, por ejemplo entre el 0,65 y el 1,25% en peso.

En la invención, la torta de filtración puede eventualmente lavarse.

La realización, durante o después de la operación de disgregación, de una mezcla de ácidos policarboxílicos y la sucesión de etapas particulares confiere a los productos obtenidos sus características y propiedades particulares.

La elección del agente acidificante y del silicato de metal alcalino M se lleva a cabo de una manera bien conocida en sí misma.

Se utiliza generalmente como agente acidificante un ácido mineral fuerte tal como el ácido sulfúrico, el ácido nítrico o el ácido clorhídrico o también un ácido orgánico tal como el ácido acético, el ácido fórmico, el ácido carbónico.

El agente acidificante puede estar diluido o concentrado; su normalidad puede estar comprendida entre 0,4 y 36 N, por ejemplo, entre 0,6 y 1,5 N.

En particular, en el caso en el que el agente acidificante es el ácido sulfúrico, su concentración puede estar comprendida entre 40 y 180 g/l, por ejemplo, entre 60 y 130 g/l.

Se puede utilizar, como silicato, cualquier forma habitual de silicatos tales como los metasilicatos, disilicatos y ventajosamente un silicato de metal alcalino M en el que M es el sodio o el potasio.

El silicato puede presentar una concentración (expresada en SiO₂) comprendida entre 40 y 330 g/l, por ejemplo, entre 60 y 300 g/l.

De manera preferida, se emplea, como agente acidificante, el ácido sulfúrico y, como silicato, el silicato de sodio.

En el caso en el que se utiliza el silicato de sodio, este presenta, en general, una relación ponderal $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ comprendida entre 2,0 y 4,0, en particular entre 2,4 y 3,9, por ejemplo, entre 3,1 y 3,8.

5 Se forma en primer lugar un pie de cuba acuoso que comprende silicato, así como un electrolito (etapa (i)). La cantidad de silicato presente en el pie de cuba inicial representa ventajosamente sólo una parte de la cantidad total de silicato introducido en la reacción.

10 El término de electrolito se entiende aquí en su acepción normal, es decir que significa cualquier sustancia iónica o molecular que, cuando está en solución, se descompone o se disocia para formar iones o partículas cargadas. Se puede citar como electrolito una sal del grupo de las sales de los metales alcalinos y alcalinotérreos, especialmente la sal del metal de silicato inicial y del agente acidificante, por ejemplo, el cloruro de sodio en el caso de la reacción de un silicato de sodio con el ácido clorhídrico o preferentemente el sulfato de sodio en el caso de la reacción de un silicato de sodio con el ácido sulfúrico.

15 La concentración de electrolito en el pie de cuba inicial es (superior a 0 g/l e) inferior a 17 g/l, por ejemplo, inferior a 14 g/l.

20 La concentración de silicato (expresada en SiO_2) en el pie de cuba inicial es (superior a 0 g/l e) inferior a 100 g/l; preferentemente, esta concentración es inferior a 90 g/l, especialmente inferior a 85 g/l.

La segunda etapa (etapa (ii)) consiste en añadir el agente acidificante en el pie de cuba de la composición descrita anteriormente.

25 Esta adición que provoca una disminución correlativa del pH del medio de reacción se lleva a cabo hasta alcanzar un valor del pH de al menos 7,0, generalmente comprendido entre 7,0 y 8,0.

Una vez alcanzado el valor deseado de pH, se procede entonces a una adición simultánea (etapa (ii)) de agente acidificante y de silicato.

30 Esta adición simultánea se realiza generalmente de tal manera que el valor del pH del medio de reacción sea constantemente igual (a aproximadamente $\pm 0,1$) al alcanzado al final de la etapa (ii).

Este procedimiento de preparación comprende una de las tres operaciones (a), (b) o (c) mencionadas anteriormente.

35 En una primera variante de este procedimiento de preparación (es decir cuando este comprende la operación (a)), se efectúa ventajosamente, después de realizar la precipitación según las etapas (i), (ii) y (iii) descritas anteriormente, las etapas siguientes:

40 (iv) se añade al medio de reacción (es decir a la suspensión o caldo de reacción obtenido) al menos un compuesto A de aluminio,

(v) se añade al medio de reacción un agente básico, preferentemente hasta obtener un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 6,5 y 10,0, en particular entre 7,2 y 8,6, y después

45 (vi) se añade al medio de reacción un agente acidificante, preferentemente hasta obtener un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 3,0 y 5,0, en particular entre 3,4 y 4,5.

La etapa (v) se puede realizar simultáneamente o, preferentemente, después de la etapa (iv).

50 Se puede efectuar, después de la adición simultánea de la etapa (iii), una maduración del medio de reacción, pudiendo esta maduración durar, por ejemplo, de 1 a 60 minutos, en particular de 3 a 30 minutos.

55 En esta primera variante, puede ser deseable, entre la etapa (iii) y la etapa (iv), y especialmente antes de dicha maduración eventual, añadir al medio de reacción una cantidad suplementaria de agente acidificante. Esta adición se lleva a cabo, en general, hasta la obtención de un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 3,0 y 6,5, en particular entre 4,0 y 6,0.

60 El agente acidificante utilizado durante esta adición es generalmente idéntico al empleado durante las etapas (ii), (iii) y (vi) de la primera variante del procedimiento.

Una maduración del medio de reacción se efectúa habitualmente entre la etapa (v) y la etapa (vi), por ejemplo, durante 2 a 60 minutos, en particular durante 5 a 45 minutos.

65 Asimismo, una maduración del medio de reacción se efectúa lo más frecuentemente después de la etapa (vi), por ejemplo, durante 2 a 60 minutos, en particular durante 5 a 30 minutos.

El agente básico utilizado durante la etapa (v) puede ser una solución de amoniaco o, preferentemente, una solución de hidróxido de sodio (o sosa).

5 En una segunda variante de dicho procedimiento (es decir cuando éste comprende la operación (b)), se efectúa, después de las etapas (i), (ii) y (iii) descritas anteriormente o en el lugar de la etapa (iii) descrita anteriormente, una etapa (iv) que consiste en añadir al medio de reacción simultáneamente un silicato y al menos un compuesto A de aluminio.

10 Solamente en el caso en el que el compuesto A de aluminio es suficientemente ácido (por ejemplo puede ser el caso cuando este compuesto A es un sulfato de aluminio), es en efecto posible (pero no obligatorio) sustituir la etapa (iii) por la etapa (iv), lo que significa en realidad que la etapa (iii) y la etapa (iv) no forman entonces más que una sola etapa, teniendo el compuesto A de aluminio entonces el papel de agente acidificante.

15 La adición simultánea de la etapa (iv) se realiza generalmente de tal manera que el valor del pH del medio de reacción sea constantemente igual (a aproximadamente +/- 0,1) al alcanzado al final de la etapa (iii) o de la etapa (ii).

Se puede efectuar, después de la adición simultánea de la etapa (iv), una maduración del medio de reacción, pudiendo esta maduración durar, por ejemplo, de 2 a 60 minutos, en particular de 5 a 30 minutos.

20 En esta segunda variante, puede ser deseable, después de la etapa (iv), y especialmente después de esta maduración eventual, añadir al medio de reacción una cantidad suplementaria de agente acidificante. Esta adición se lleva a cabo generalmente hasta la obtención de un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 3,0 y 6,5, en particular entre 4,0 y 6,0.

25 El agente acidificante utilizado durante esta adición es generalmente idéntico al empleado durante la etapa (ii) de la segunda variante del procedimiento.

Una maduración del medio de reacción se efectúa habitualmente después de esta adición de agente acidificante, por ejemplo, durante 1 a 60 minutos, en particular durante 3 a 30 minutos.

30 El compuesto A de aluminio empleado en el procedimiento de preparación (en particular en las dos primeras variantes mencionadas) es en general una sal orgánica o inorgánica de aluminio.

35 A título de ejemplos de sal orgánica, se pueden citar en particular las sales de ácidos carboxílicos o policarboxílicos, como las sales de ácido acético, cítrico, tártrico u oxálico.

A título de ejemplos de sal inorgánica, se pueden citar en particular los halogenuros y los oxihalogenuros (como los cloruros, los oxiclорuros), los nitratos, los fosfatos, los sulfatos y los oxisulfatos.

40 En la práctica, el compuesto A de aluminio se puede utilizar en forma de una solución, en general acuosa.

Preferentemente, se emplea a título de compuesto A de aluminio un sulfato de aluminio.

45 En una tercera variante de este procedimiento de preparación (es decir cuando este comprende la operación (c)), se efectúa ventajosamente, después de realizar las etapas (i) y (ii) descritas anteriormente, una etapa (iii) que consiste en añadir al medio de reacción simultáneamente un agente acidificante, un silicato y al menos un compuesto B de aluminio.

50 Esta adición simultánea se realiza generalmente de tal manera que el valor del pH del medio de reacción sea constantemente igual (a aproximadamente +/- 0,1) al alcanzado al final de la etapa (ii).

En esta tercera variante, puede ser deseable, después de la etapa (iii), añadir al medio de reacción una cantidad suplementaria de agente acidificante. Esta adición se lleva a cabo generalmente hasta obtener un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 3,0 y 6,9, en particular entre 4,0 y 6,6.

55 El agente acidificante utilizado durante esta adición es generalmente idéntico al empleado durante las etapas (ii) y (iii).

Una maduración del medio de reacción se efectúa habitualmente después de esta adición de agente acidificante, por ejemplo, durante 1 a 60 minutos, en particular durante 3 a 30 minutos.

60 El compuesto B de aluminio empleado en la tercera variante es, en general, un aluminato de metal alcalino, especialmente de potasio o, de manera preferida, de sodio.

65 El compuesto B de aluminio es habitualmente diferente del compuesto A de aluminio mencionado anteriormente y consiste, en general, en un aluminato de metal alcalino, especialmente de potasio o, de manera preferida, de sodio.

El compuesto C de aluminio mencionado anteriormente es, habitualmente, idéntico al compuesto B de aluminio.

La temperatura del medio de reacción está generalmente comprendida entre 70 y 98°C.

5 Según una variante de la invención, la reacción se efectúa a una temperatura constante, preferentemente comprendida entre 75 y 96°C.

10 Según otra variante (preferida) de la invención, la temperatura de final de la reacción es más elevada que la temperatura de comienzo de reacción: así, se mantiene la temperatura al comienzo de la reacción preferentemente entre 70 y 96°C, después se aumenta la temperatura en algunos minutos, preferentemente hasta un valor comprendido entre 80 y 98°C valor en el que se mantiene hasta el final de la reacción; las operaciones (a) o (b) se efectúan habitualmente a este valor constante de temperatura.

15 Al final de las etapas que se acaban de describir, se obtiene un caldo de sílice que se separa después (separación líquido-sólido).

20 La separación realizada en el procedimiento de preparación según la invención comprende habitualmente una filtración, seguida de un lavado si fuese necesario, efectuada mediante cualquier método conveniente, por ejemplo, por medio de un filtro de banda, un filtro al vacío o, preferentemente, un filtro prensa.

La torta de filtración se somete entonces a una operación de disgregación. Conforme a lo expuesto anteriormente, se añade al menos un ácido policarboxílico durante o después de la operación de disgregación.

25 La torta de filtración disgregada se seca después.

30 Preferentemente, en este procedimiento de preparación, la suspensión de sílice precipitada obtenida después de la operación de disgregación debe presentar inmediatamente antes de su secado un porcentaje de materia seca de como máximo un 24% en peso, especialmente de como máximo un 23% en peso, en particular de como máximo un 22% en peso.

35 El secado puede llevarse a cabo según cualquier medio conocido en sí mismo. Preferentemente, el secado se hace por atomización. A este efecto, se puede utilizar cualquier atomizador conveniente, especialmente un atomizador de turbinas, de boquillas, a presión líquida o de dos fluidos. En general, cuando la filtración se efectúa con la ayuda de un filtro prensa, se utiliza un atomizador de boquillas y, cuando la filtración se efectúa con la ayuda de un filtro al vacío, se utiliza un atomizador de turbinas.

Cuando el secado se efectúa con la ayuda de un atomizador de boquillas, la sílice precipitada susceptible entonces de obtenerse se presenta habitualmente en forma de bolas sustancialmente esféricas.

40 Al final de este secado, se puede proceder eventualmente a una etapa de trituración sobre el producto recuperado; la sílice precipitada susceptible entonces de obtenerse se presenta generalmente en forma de un polvo.

45 Cuando el secado se efectúa con la ayuda de un atomizador de turbinas, la sílice precipitada susceptible entonces de obtenerse puede presentarse en forma de un polvo.

50 Finalmente, el producto secado (especialmente por un atomizador de turbinas) o triturado tal como se indica anteriormente puede someterse eventualmente a una etapa de aglomeración, que consiste por ejemplo en una compresión directa, una granulación por vía húmeda (es decir con la utilización de un aglomerante tal como el agua, suspensión de sílice, etc.), una extrusión o, preferentemente, una compactación en seco. Cuando se utiliza esta última técnica, puede resultar oportuno, antes de proceder a la compactación, desairear (operación también denominada predensificación o desgasificación) los productos pulverulentos a fin de eliminar el aire incluido en estos y asegurar una compactación más regular.

55 La sílice precipitada susceptible entonces de obtenerse mediante esta etapa de aglomeración se presenta generalmente en forma de granulados.

La invención se refiere también a las sílices precipitadas obtenidas o susceptibles de obtenerse por el procedimiento según la invención.

60 En general, estas sílices precipitadas presentan en su superficie moléculas del o de los ácidos policarboxílicos empleados y/o del o de los carboxilatos que corresponden al o a los ácidos policarboxílicos empleados.

65 La presente invención tiene además por objeto una sílice precipitada con características particulares, especialmente utilizable como carga alternativa para las composiciones poliméricas proporcionándoles de manera ventajosa una reducción de su viscosidad y una mejora de sus propiedades dinámicas, conservando al mismo tiempo sus propiedades mecánicas.

En lo expuesto a continuación, la superficie específica BET se determina según el método de BRUNAUER - EMMET - TELLER descrita en "The Journal of the American Chemical Society", Vol. 60, página 309, febrero de 1938 y que corresponde a la norma NF ISO 5794-1 anexo D (junio de 2010). La superficie específica CTAB es la superficie externa, que puede determinarse según la norma NF ISO 5794-1 anexo G (junio 2010).

El contenido de ácido policarboxílico + carboxilato correspondiente marcado con (C), expresado en carbono total, se puede medir con la ayuda de un analizador de carbono azufre como el Horiba EMIA 320 V2. El principio del analizador de carbono azufre se basa en la combustión de una muestra sólida en un flujo de oxígeno en un horno de inducción (ajustado a aproximadamente 170 mA) y en presencia de aceleradores de combustión (aproximadamente 2 gramos de tungsteno (en particular Lecocel 763-266) y aproximadamente 1 gramo de hierro). El análisis dura aproximadamente 1 minuto.

El carbono contenido en la muestra a analizar (masa de aproximadamente 0,2 gramo) se combina con el oxígeno para formar CO₂, CO. Se analizan después estos gases de descomposición por un detector infrarrojo.

La humedad de la muestra y el agua producida durante estas reacciones de oxidación se elimina mediante el paso sobre un cartucho que contiene un agente deshidratante: el perclorato de magnesio, a fin de no interferir sobre la medición infrarroja.

El resultado se expresa en porcentaje másico en elemento carbono.

El contenido de aluminio marcado con (Al) se puede determinar por fluorescencia X dispersiva en longitud de onda, por ejemplo, con un espectrómetro Panalytical 2400 o, preferentemente, con un espectrómetro Panalytical MagixPro PW2540. El principio del método de medición por fluorescencia X es el siguiente:

- es necesaria una trituración de la sílice cuando se presenta en forma de bolas sustancialmente esféricas (microbolas) o de granulados, hasta obtener un polvo homogéneo. La trituración se puede realizar con un mortero de ágata (trituración de 15 gramos de sílice aproximadamente durante un tiempo de 2 minutos) o cualquier tipo de triturador que no contenga aluminio,

- el polvo se analiza tal cual en una cuba de 40 mm de diámetro con una película de polipropileno de 6 µm, bajo atmósfera de helio, a un diámetro de irradiación de 37 mm, y la cantidad de sílice analizada es de 9 cm³. La medición del contenido de aluminio, que necesita como máximo 5 minutos, se obtiene a partir de la línea Kα (ángulo 2θ = 145°, cristal PE002, colimador 550 µm, detector de flujo gaseoso, tubo de rodio, 32 kV y 125 mA). La intensidad de esta línea es proporcional al contenido de aluminio. Se puede utilizar un calibrado previamente realizado mediante otro método de medición, tal como ICP-AES ("Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy").

El contenido de aluminio se puede medir mediante cualquier otro método conveniente, por ejemplo, por ICP-AES después de ponerlo en solución en agua en presencia de ácido fluorhídrico.

La presencia de ácido(s) policarboxílico(s) en forma ácida y/o en forma de carboxilato se puede establecer por infrarrojo en superficie o ATR-diamant (Attenuated Total Reflection).

El análisis infrarrojo en superficie (por transmisión) se realiza sobre un espectrómetro Bruker Equinox 55 sobre una pastilla de producto puro. La pastilla se obtiene después de la trituración de la sílice tal como en un mortero de ágata y la formación de pastilla a 2 T/cm² durante 10 segundos. El diámetro de la pastilla es de 17 mm. El peso de la pastilla está entre 10 y 20 mg. La pastilla así obtenida se coloca en el recinto bajo vacío secundario (10⁻⁷ mbares) del espectrómetro durante una hora a temperatura ambiente antes del análisis por transmisión. La adquisición tiene lugar bajo vacío secundario (condiciones de adquisición: de 400 cm⁻¹ a 6000 cm⁻¹; número de escaneos: 100; resolución: 2 cm⁻¹).

El análisis por ATR-diamant, realizado sobre un espectrómetro Bruker Tensor 27, consiste en depositar sobre el diamante una punta de espátula de sílice previamente triturada en un mortero de ágata, y después en ejercer una presión. El espectrómetro infrarrojo se registra sobre el espectrómetro en 20 escaneos, de 650 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹. La resolución es de 4 cm⁻¹.

Los volúmenes porosos y diámetros de poros se miden por porosimetría de mercurio (Hg), con la ayuda de un porosímetro MICROMERITICS Autopore 9520, y se calculan por la relación de WASHBURN con un ángulo de contacto theta igual a 130° y una tensión superficial gamma igual a 484 Dynes/cm (norma DIN 66133). La preparación de cada muestra se lleva a cabo de la siguiente manera: cada muestra se seca previamente durante 2 horas en estufa a 200°C.

La relación marcada con (R) se determina mediante la siguiente relación:

$$(R) = N \times \frac{\left[\left(100 \times \frac{(C)}{C_T} \right) \times M_{Al} \right]}{\left((Al) \times M_{Ac} \right)},$$

5 en la que:

- N es el número medio de función carboxílica por ácido policarboxílico (por ejemplo, si todos los ácidos policarboxílicos son unos ácidos dicarboxílicos (respectivamente tricarboxílicos), N es igual a 2 (respectivamente a 3)),

10 - (C) y (Al) son los contenidos tales como se han definido anteriormente,

- C_T es el contenido de carbono del o de los ácidos policarboxílicos,

- M_{Al} es la masa molecular de aluminio,

15

- M_{Ac} es la masa molecular del o de los ácidos policarboxílicos.

El componente dispersivo de la energía de superficie γ_s^d se determina por cromatografía gaseosa inversa. Es generalmente necesaria una trituración de la sílice cuando se presenta en forma de granulados, seguida de un tamizado, por ejemplo, a 106 μm – 250 μm .

20

La técnica utilizada para calcular el componente dispersivo de la energía de superficie γ_s^d es la cromatografía gaseosa inversa en dilución infinita (CGI-DI), a 110°C utilizando una serie de alcanos (normales) que van de 6 a 10 átomos de carbono, una técnica basada en la cromatografía gaseosa, pero en la que se invierten el papel de la fase móvil y de la fase estacionaria (llenado). Aquí, la fase estacionaria en la columna se sustituye por el material (sólido) a analizar, en este caso la sílice precipitada. En cuanto a la fase móvil, ésta está constituida por el gas vector (helio) y unas moléculas "sondas" seleccionadas en función de su capacidad de interacción. Las mediciones se realizan sucesivamente con cada molécula sonda. Para cada medición, cada molécula sonda se inyecta en la columna, en una cantidad muy pequeña (dilución infinita), mezclada con metano. El metano se utiliza para determinar el t_0 , el tiempo muerto de la columna.

25

30

La sustracción de este tiempo muerto t_0 al tiempo de retención de la sonda inyectada conduce al tiempo de retención neto (t_N) de esta.

35

Estas condiciones de realización, propias de la dilución infinita, hacen que estos tiempos de retención reflejen únicamente la interactividad de la muestra frente a estas moléculas. Físicamente, t_N corresponde al tiempo medio que la molécula sonda ha pasado en contacto con la fase estacionaria (el sólido analizado). Para cada molécula sonda inyectada, se miden tres tiempos de retención neto t_N . El valor medio y la desviación estándar correspondientes se utilizan para determinar los volúmenes de retención específica (V_g^0) basándose en la relación siguiente (fórmula [1]).

40

$$V_g^0 = \frac{D_c t_N}{M_s} \cdot \frac{273,15}{T} \quad \text{fórmula [1]}$$

Este último corresponde al volumen de gas vector (llevado a 0°C) necesario para eluir la molécula sonda para 1 gramo de fase estacionaria (sólido examinado). Este tamaño estándar permite comparar los resultados sea cual sea el caudal de gas vector y la masa de fase estacionaria utilizada. La fórmula [1] incluye: M_s , la masa de sólido en la columna, D_c : el caudal de gas vector y T : la temperatura de medición.

45

El volumen de retención específica se utiliza después para acceder a ΔG_a , la variación de entalpía libre de adsorción de la sonda, según la fórmula [2], con R la constante universal de los gases perfectos ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), sobre el sólido contenido en la columna.

50

$$\Delta G_a = RT \cdot \ln(V_g^0) \quad \text{fórmula [2]}$$

Este tamaño ΔG_a es el punto de partida para la determinación del componente dispersivo de la energía de superficie (γ_s^d). Esta se obtiene trazando la recta que representa la variación de entalpía libre de adsorción (ΔG_a) en función del número de carbono n_c de las sondas n-alcanos tal como se indica en la tabla siguiente.

55

Sondas n-alcanos	n _c
n-hexano	6
n-heptano	7
n-octano	8
n-nonano	9
n-decano	10

5 Se puede entonces determinar el componente dispersivo de la energía de superficie γ_s^d a partir de la pendiente $\Delta G_a(CH_2)$ de la recta de los alcanos normales, que corresponde a la entalpía libre de adsorción del grupo metileno, obtenida para una temperatura de medición de 110°C.

10 El componente dispersivo de la energía de superficie γ_s^d está entonces unida a la entalpía libre de adsorción $\Delta G_a(CH_2)$ del grupo metileno (método Dorris y Gray, J. Colloid Interface Sci., 77 (180), 353-362) mediante la relación siguiente:

$$\gamma_s^d = \frac{(\Delta G_a^{CH_2})^2}{4N_A^2 a_{CH_2}^2 \gamma_{CH_2}}$$

15 en la que N_A es el número de Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), a_{CH_2} el área ocupada por un grupo metileno adsorbido ($0,06 \text{ nm}^2$) y γ_{CH_2} la energía de superficie de un sólido constituido únicamente de grupo metileno y determinada sobre el polietileno ($35,6 \text{ mJ/m}^2$ a 20°C).

La coordinación del aluminio se determina por RMN sólido del aluminio.

20 La técnica utilizada para medir la captación de agua consiste generalmente en colocar, en unas condiciones de humedad relativa dadas y durante un tiempo predefinido, la muestra de sílice previamente seca; después se hidrata la sílice, lo que hace pasar la masa de la muestra de un valor inicial m (en estado secado) a un valor final $m + dm$. Se designa específicamente por "captación de agua" de una sílice, en particular en toda la continuación del documento, la relación dm/m (es decir la masa de agua incorporada en la muestra con respecto a la masa de la muestra en estado seco) expresada en porcentaje calculado para una muestra de sílice sometida a las condiciones siguientes durante el método de medición:

- secado previo: 8 horas, a 150°C;

30 - hidratación: 24 horas, a 20°C, y bajo una humedad relativa del 70%.

El protocolo experimental utilizado consiste en, sucesivamente:

- pesar exactamente aproximadamente 2 gramos de la sílice a ensayar;

35 - secar durante 8 horas la sílice así pesada en una estufa ajustada a una temperatura de 105°C;

- determinar la masa m de la sílice obtenida al final de este secado;

40 - disponer durante 24 horas, a 20°C, la sílice secada en un recipiente cerrado tal como un desecador que contiene una mezcla agua/glicerina, de manera que la humedad relativa del medio cerrado sea del 70%;

45 - determinar la masa ($m + dm$) de la sílice obtenida tras este tratamiento de 24 horas al 70% de humedad relativa, efectuándose la medición de esta masa inmediatamente después de haber sacado la sílice del desecador, a fin de evitar una variación de la masa de la sílice bajo la influencia del cambio de higrometría entre el medio al 70% de humedad relativa y la atmósfera del laboratorio.

La capacidad de dispersión y desaglomeración de las sílices se puede cuantificar mediante el ensayo específico de desaglomeración siguiente.

50 La cohesión de los aglomerados se aprecia mediante una medición granulométrica (por difracción láser), efectuada sobre una suspensión de sílice previamente desaglomerada por ultra-sonificación; se mide así la capacidad de desaglomeración de la sílice (ruptura de los objetos de 0,1 hasta algunas decenas de micrómetros). La desaglomeración bajo ultrasonidos se efectúa con la ayuda de un sonificador VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), utilizado al 80% de la potencia máxima, equipado de una sonda de 19 mm de diámetro. La medición granulométrica se efectúa por difracción láser sobre un granulómetro MALVERN (Mastersizer 2000) utilizando la teoría de Fraunhofer.

ES 2 818 084 T3

Se introducen 2 gramos (+/- 0,1 gramo) de sílice en un matraz de 50 ml (altura: 7,5 cm de diámetro: 4,5 cm) y se completa hasta 50 gramos por adición de 48 gramos (+/- 0,1 gramo) de agua permutada. Se obtiene así una suspensión acuosa al 4% de sílice.

5 Se procede después a la desaglomeración bajo ultrasonidos durante 7 minutos.

Se realiza después la medición granulométrica introduciendo en la cuba del granulómetro la totalidad de la suspensión homogeneizada.

10 El diámetro medio ϕ_{50M} (o diámetro medio Malvern), después de la desaglomeración con ultrasonidos, es tal que el 50% de las partículas en volumen tienen un tamaño inferior a ϕ_{50M} y el 50% tienen un tamaño superior a ϕ_{50M} . El valor del diámetro medio ϕ_{50M} que se obtiene es tanto más bajo cuando la sílice presenta una capacidad de desaglomeración elevada.

15 Es también posible determinar de la misma manera el factor de desaglomeración Malvern F_{DM} por una medición granulométrica (por difracción láser), efectuada sobre una suspensión de sílice previamente desaglomerada por ultrasonificación; se mide así la capacidad de desaglomeración de la sílice (ruptura de los objetos de 0,1 hasta algunas decenas de micrómetros). La desaglomeración bajo ultrasonidos se efectúa con la ayuda de un sonificador VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), utilizado al 80% de la potencia máxima, equipado de una sonda de 19 mm de diámetro. La medición granulométrica se efectúa por difracción láser sobre un granulómetro MALVERN (Mastersizer 2000) utilizando la teoría de Fraunhofer.

20 Se introduce 1 gramo (+/- 0,1 gramo) de sílice en un matraz de 50 ml (altura: 7,5 cm y diámetro: 4,5 cm) y se completa hasta 50 gramos por adición de 49 gramos (+/- 0,1 gramo) de agua permutada. Se obtiene así una suspensión acuosa al 2% de sílice.

25 Se procede después a la desaglomeración bajo ultrasonidos durante 7 minutos.

30 Se realiza después la medición granulométrica introduciendo en la cuba del granulómetro la totalidad de la suspensión homogeneizada.

Este factor de desaglomeración se determina mediante la relación (10 x valor de oscurecimiento del láser azul/valor de oscurecimiento del láser rojo), correspondiendo esta densidad óptica al valor real detectado por el granulómetro durante la introducción de la sílice.

35 Esta relación (factor de desaglomeración Malvern F_{DM}) es indicativo del porcentaje de partículas de tamaño inferior a 0,1 μm que no se detectan por el granulómetro. Esta relación es tanto más elevada cuando la sílice presenta una capacidad de desaglomeración elevada.

40 El pH se mide según el método siguiente, que deriva de la norma ISO 787/9 (pH de una suspensión al 5% en agua):

Instrumental:

45 - pHmetro calibrado (precisión de lectura a 1/100)

- electrodo de vidrio combinado

- matraz de 200 ml

50 - probeta de 100 ml

- balanza de precisión a aproximadamente 0,01.

Modo de realización:

55 Se pesan 5 gramos de sílice a aproximadamente 0,01 gramo en el matraz de 200 ml. Se añaden después al polvo de sílice 95 ml de agua medidos en la probeta graduada. La suspensión así obtenida se agita energéticamente (agitación magnética) durante 10 minutos. Se efectúa entonces la medición del pH.

60 La sílice precipitada según la invención se caracteriza por que posee:

- una superficie específica BET comprendida entre 70 y 240 m^2/g , especialmente entre 100 y 240 m^2/g ,

- una superficie específica CTAB comprendida entre 70 y 240 m^2/g , especialmente entre 100 y 240 m^2/g ,

65

- un contenido (C) de ácido policarboxílico + carboxilato correspondiente, expresado en carbono total, de al menos un 0,15% en peso, especialmente de al menos un 0,20% en peso,

- un contenido de aluminio (Al) de al menos un 0,9% en peso, especialmente de al menos un 1,0% en peso.

5 La sílice precipitada según la invención puede presentar una superficie específica BET comprendida entre 140 y 200 m²/g, especialmente entre 140 y 180 m²/g.

10 La sílice precipitada según la invención puede presentar en particular una superficie específica CTAB comprendida entre 140 y 200 m²/g, en particular entre 140 y 180 m²/g.

15 La sílice precipitada según la invención puede presentar en particular un contenido (C) de ácido policarboxílico + carboxilato correspondiente, expresado en carbono total, de al menos un 0,24% en peso, en particular de al menos un 0,30% en peso, por ejemplo, de al menos un 0,35% en peso, incluso de al menos un 0,45% en peso.

Presenta generalmente un contenido de ácido policarboxílico + carboxilato (C) de como máximo un 10,00% en peso, en particular de como máximo un 5,00% en peso.

20 La sílice precipitada según la invención puede presentar especialmente un contenido de aluminio (Al) de al menos un 1,1% en peso, en particular de al menos un 1,2% en peso. Presenta generalmente un contenido de aluminio (Al) inferior al 10% en peso, en particular de como máximo un 5% en peso.

25 Una de las características de la sílice precipitada según la invención puede residir en la distribución, o repartición, de su volumen poroso, y especialmente en la distribución del volumen poroso generado por los poros de diámetros inferiores o iguales a 400 Å. Este último volumen corresponde al volumen poroso útil de las cargas empleadas en el refuerzo de los elastómeros.

30 Así, si la sílice precipitada según la invención puede poseer una distribución porosa tal que el volumen poroso generado por los poros cuyo diámetro está comprendido entre 175 y 275 Å (V2) representa menos del 60%, preferentemente menos del 55%, por ejemplo, menos del 50%, del volumen poroso generado por los poros de diámetros inferiores o iguales a 400 Å (V1).

35 La presencia de los ácidos policarboxílicos y/o de los carboxilatos correspondientes a los ácidos policarboxílicos a la superficie de la sílice según la invención se puede ilustrar mediante la presencia de respaldos característicos de los enlaces C-O y C=O, visibles en los espectros infrarrojos, obtenidos especialmente por infrarrojo en superficie (transmisión) o ATR-diamant (en particular entre 1540 y 1590 cm⁻¹ y entre 1380 y 1420 cm⁻¹ para C-O, y entre 1700 y 1750 cm⁻¹ para C=O).

40 En general, la sílice precipitada según la invención presenta en su superficie unas moléculas del o de los ácidos policarboxílicos antes citados, en particular unos ácidos policarboxílicos de las mezclas antes citadas, y/o del o de los carboxilatos que corresponden al o a los ácidos policarboxílicos antes citados, en particular que corresponden a los ácidos policarboxílicos de las mezclas antes citadas.

Por ejemplo, puede presentar en su superficie:

- 45
- unas moléculas de ácido adípico en forma ácida y/o en forma carboxilato, y
 - unas moléculas de ácido glutárico en forma ácida y/o en forma carboxilato, y
 - 50 - unas moléculas de ácido succínico en forma ácida y/o en forma carboxilato.

Por ejemplo, puede presentar en su superficie:

- 55
- unas moléculas de ácido metilglutárico en forma ácida y/o en forma carboxilato, y
 - unas moléculas de ácido etilsuccínico en forma ácida y/o en forma carboxilato, y
 - unas moléculas de ácido adípico en forma ácida y/o en forma carboxilato.

60 La sílice precipitada según esta variante de la invención posee preferentemente una relación (R) comprendida entre 0,10 y 3,50, en particular entre 0,10 y 2,00, especialmente comprendida entre 0,15 y 1,50, por ejemplo, entre 0,20 y 0,80.

65 Preferiblemente, la sílice según la invención presenta un componente dispersivo de la energía de superficie γ_s^d inferior a 70 mJ/m², en particular inferior a 65 mJ/m², por ejemplo, inferior a 50 mJ/m².

- Además, la sílice precipitada según la invención puede poseer una distribución de la coordinación del aluminio específico, determinada por RMN de aluminio sólido. En general, como máximo un 85% en número, especialmente como máximo un 80% en número, en particular entre el 70 y el 85% en número, por ejemplo, entre el 70 y el 80% en número, de los átomos de aluminio de la sílice según la invención, pueden presentar una coordinación tetraédrica, es decir pueden estar en un sitio tetraédrico. En particular, entre el 15 y el 30% en número, por ejemplo, entre el 20 y el 30% en número, de los átomos de aluminio de la sílice según la invención, pueden presentar una coordinación pentaédrica y octaédrica, es decir pueden estar en un sitio pentaédrico u octaédrico.
- La sílice precipitada según la invención puede presentar una captación de agua superior al 6,0%, en particular superior al 7,0%, especialmente superior al 7,5%, por ejemplo, superior al 8,0%, incluso superior al 8,5%.
- En general, la sílice precipitada según la invención presenta una capacidad de dispersión (especialmente en los elastómeros) y de desaglomeración elevada.
- La sílice precipitada según la invención puede presentar un diámetro medio \varnothing_{50M} después de la desaglomeración con ultrasonidos inferior a 5,0 μm , en particular inferior a 4,5 μm , por ejemplo, comprendido entre 2,0 y 4,5 μm .
- La sílice precipitada según la invención puede presentar un factor de desaglomeración con ultrasonidos F_{DM} que puede ser superior a 5,5 ml, en particular superior a 10,0 ml, por ejemplo, superior a 12,0 ml.
- La sílice precipitada según la invención presenta, generalmente, un pH comprendido entre 5,0 y 8,5, preferentemente comprendido entre 5,5 y 8,0.
- El estado físico en el que se presenta la sílice precipitada según la invención puede ser cualquiera, es decir que puede presentarse en forma de bolas sustancialmente esféricas (microbolas), de polvo o de granulados.
- Puede así presentarse en forma de bolas sustancialmente esféricas de tamaño medio de al menos 80 μm , preferentemente de al menos 150 μm , en particular comprendido entre 150 y 270 μm ; este tamaño medio se determina según la norma NF X 11507 (diciembre de 1970) por tamizado en seco y determinación del diámetro que corresponde a un sobredimensionamiento acumulado del 50%.
- Puede también presentarse en forma de polvo de tamaño medio de al menos 3 μm , en particular de al menos 10 μm , preferentemente de al menos 15 μm .
- Puede presentarse en forma de granulados (en general de forma sustancialmente paralelepípedica) de tamaño de al menos 1 mm, por ejemplo, comprendido entre 1 y 10 mm, especialmente según el eje de su mayor dimensión (longitud).
- La sílice según la invención se obtiene preferentemente mediante el procedimiento descrito anteriormente.
- De manera ventajosa, las sílices precipitadas según la presente invención o (susceptibles de ser) obtenidas por el procedimiento según la invención anteriormente descrito confieren a las composiciones poliméricas (elastomérica(s)) en los que se introducen, un compromiso de propiedades muy satisfactorio, especialmente una reducción de su viscosidad y preferentemente una mejora de sus propiedades dinámicas conservando al mismo tiempo sus propiedades mecánicas. Permiten así de manera ventajosa, una mejora del compromiso realización/refuerzo/propiedades de histéresis. De manera preferida, presentan una buena capacidad de dispersión y de desaglomeración en las composiciones de polimérica(s) (elastomérica(s)).
- Las sílices precipitadas según la presente invención o (susceptibles de ser) obtenidas mediante el procedimiento según la invención anteriormente descrito pueden utilizarse en numerosas aplicaciones.
- Pueden emplearse, por ejemplo, como soporte de catalizador, como absorbente de materias activas (en particular soporte de líquidos, en particular utilizados en la alimentación, tales como las vitaminas (vitamina E), cloruro de colina), en composiciones poliméricas, en particular elastomérica(s), de silicona(s), como agente viscosante, texturizante o anti-aglomerante, como elemento para separadores de baterías, como aditivo para dentífrico, para hormigón, para papel.
- Sin embargo, encuentran una aplicación particularmente interesante en el refuerzo de los polímeros, naturales o sintéticos.
- Las composiciones poliméricas en las que se pueden emplear, especialmente como carga de refuerzo, son en general a base de uno o varios polímeros o copolímeros (especialmente biopolímeros o terpolímeros), en particular de uno o varios elastómeros, que presentan preferentemente al menos una temperatura de transición vítrea comprendida entre -150°C y +300°C, por ejemplo, entre -150 y +20°C.

A título de polímeros posibles, se pueden mencionar especialmente los polímeros diénicos, en particular los elastómeros diénicos.

5 Por ejemplo, se pueden utilizar los polímeros o copolímeros (especialmente bipolímeros o terpolímeros) que derivan de monómeros alifáticos o aromáticos, que comprenden al menos una insaturación (tales como, especialmente, el etileno, el propileno, el butadieno, el isopreno, el estireno, el acrilonitrilo, el isobutileno, el acetato de vinilo), el poliacrilato de butilo, o sus mezclas; se pueden citar también los elastómeros siliconas, los elastómeros funcionalizados, por ejemplo por unos grupos químicos dispuestos a lo largo de la cadena macromolecular y/o de uno o varios de sus extremos (por ejemplo por unas funciones susceptibles de reaccionar con la superficie de la sílice) y los polímeros halogenados. Se pueden mencionar las poliamidas y los polímeros fluorados (tales como el polifluoruro de vinilideno).

Se pueden mencionar también los polímeros termoplásticos tales como el polietileno.

15 El polímero (copolímero) puede ser un polímero (copolímero) en masa, un látex de polímero (copolímero) o bien una solución de polímero (copolímero) en agua o en cualquier otro líquido dispersante apropiado.

A título de elastómeros diénicos, se pueden mencionar, por ejemplo, los polibutadienos (BR), los poliisoprenos (IR), los copolímeros de butadieno, los copolímeros de isopreno, o sus mezclas, y en particular los copolímeros de estireno-butadieno (SBR, especialmente ESBR (emulsión) o SSBR (solución)), los copolímeros de isopreno-butadieno (BIR), los copolímeros de isopreno-estireno (SIR), los copolímeros de isopreno-butadieno-estireno (SBIR), los terpolímeros etileno-propileno-dieno (EPDM) así como los polímeros funcionalizados asociados (que presentan por ejemplo unos grupos polares incluidos en la cadena, colgantes o al final de la cadena y que pueden interactuar con la sílice).

25 Se puede citar también el caucho natural (NR) y el caucho natural epoxidado (ENR).

Las composiciones poliméricas pueden vulcanizarse con azufre (se obtienen entonces unos vulcanizados) o reticularse, especialmente con peróxidos u otros sistemas de reticulación (por ejemplo, diaminas o resinas fenólicas).

30 En general, las composiciones poliméricas comprenden además al menos un agente de acoplamiento (sílice/polímero) y/o al menos un agente de recubrimiento; pueden también comprender, entre otros, un agente antioxidante.

Se pueden utilizar especialmente como agentes de acoplamiento, a título de ejemplos no limitativos, unos polisulfuros de silano, denominados "simétricos" o "asimétricos"; se pueden citar más particularmente los polisulfuros (en particular disulfuros, trisulfuros o tetrasulfuros) de bis-(alcoxil(C₁-C₄)-alquil(C₁-C₄))siliil-alquilo (C₁-C₄)), como por ejemplo los polisulfuros de bis(3-(trimetoxisilil)propil) o los polisulfuros de bis(3-(trietoxisilil)propil), tales como el tetrasulfuro de trietoxisililpropilo. Se puede citar también el tetrasulfuro de monoetoxidimetilsililpropilo. Se pueden citar también unos silanos con funciones tiol enmascarados o no, con funciones amina.

40 El agente de acoplamiento puede injertarse previamente sobre el polímero.

Puede también emplearse en estado libre (es decir no injertado previamente) o injertado en la superficie de la sílice. Este es también el caso del eventual agente de recubrimiento.

45 Al agente de acoplamiento se puede asociar eventualmente un "activador de acoplamiento" apropiado, es decir un compuesto que, mezclado con este agente de acoplamiento, aumenta la eficacia de este último.

La proporción en peso de sílice en la composición polimérica(s) puede variar en un intervalo bastante amplio. Representa habitualmente de 0,1 a 3,0 veces en peso, en particular de 0,1 a 2,0 veces en peso, especialmente de 0,2 a 1,5 veces en peso, por ejemplo, de 0,2 a 1,2 vez en peso, incluso de 0,3 a 0,8 vez en peso de la cantidad del o de los polímeros.

La sílice según la invención puede ventajosamente constituir la totalidad de la carga inorgánica de refuerzo, e incluso la totalidad de la carga de refuerzo, de la composición polimérica(s).

55 Sin embargo, a esta sílice según la invención, se puede asociar eventualmente al menos otra carga de refuerzo, como en particular una sílice altamente dispersable comercial tal como, por ejemplo, la Z1165MP, la Z1115MP, una sílice precipitada tratada (por ejemplo "dopada" con la ayuda de un catión como el aluminio o tratada con un agente de acoplamiento tal como un silano); otra carga inorgánica de refuerzo tal como, por ejemplo, la alúmina, incluso con una carga orgánica de refuerzo, especialmente negro de carbono (eventualmente recubierto de una capa inorgánica, por ejemplo de sílice). La sílice según la invención constituye entonces preferentemente al menos un 50%, incluso al menos un 80% en peso de la totalidad de la carga de refuerzo.

65 Se pueden citar, como ejemplos no limitativos de artículos terminados que comprenden al menos una (en particular a base) de dichas composiciones poliméricas descritas anteriormente (especialmente a base de vulcanizados mencionados anteriormente), las suelas de zapatos (preferentemente en presencia de un agente de acoplamiento

(sílice/polímero), por ejemplo el tetrasulfuro de trietoxisililpropilo), los revestimientos de suelos, las barreras para los gases, los materiales ignífugos y también las piezas técnicas tales como las ruedecilla de teleféricos, las juntas de aparatos electrodomésticos, las juntas de conductos de líquidos o de gas, las juntas de sistema de frenado, los conductos (flexibles), las fundas (especialmente las fundas de cables), los cables, los soportes de motor, los separadores de batería, las cintas transportadoras, las correas de transmisión o, preferentemente, los neumáticos, en particular las bandas de rodamiento de neumáticos (especialmente para vehículos ligeros o para vehículos pesados (camiones, por ejemplo)).

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin, no obstante, limitar su alcance.

Ejemplos

Ejemplo 1

En un reactor de acero inoxidable, provisto de un sistema de agitación por hélice y de un calentamiento por doble capa, se introduce:

- 65,7 litros de agua,

- 1,27 kg de Na_2SO_4 (electrolito),

- 40,2 kg de silicato (relación ponderal $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,42) que presenta una densidad a 20°C igual a $1,230 \pm 0,006$.

La solución se lleva a 82°C. Bajo agitación, se introduce entonces en la mezcla ácido sulfúrico (concentración másica igual al 7,7%) hasta que el pH del medio de reacción alcance un valor de 8,0 a un caudal de 835 g/min durante 20 minutos, después a un caudal de 1502 g/min durante 15 minutos. Al mismo tiempo, la temperatura de la mezcla se aumenta hasta 92°C.

Una vez terminada la acidificación, se introduce simultáneamente en el medio de reacción, durante 20 minutos, silicato de sodio del tipo descrito anteriormente a un caudal de 485 g/min, aluminato de sodio (contenido de $\text{Al}_2\text{O}_3 = 20,5 \pm 0,5\%$; contenido de $\text{Na}_2\text{O}_3 = 19,4 \pm 0,4\%$) a un caudal de 54,8 g/min y ácido sulfúrico (concentración másica igual al 7,7%) a un caudal regulado a fin de llevar y después mantener el pH del medio de reacción a un valor de 8,0.

Después de 20 minutos de adición simultánea, se detiene la introducción del silicato de sodio y del aluminato de sodio y se sigue introduciendo ácido sulfúrico aumentando el caudal a 692 g/min a fin de llevar el pH del medio de reacción a un valor igual a 6,0.

La duración total de la reacción es de 61 minutos.

Se obtiene así, al final de la reacción, un caldo de reacción de sílice precipitada que se filtra y lava mediante un filtro-prensa de tal manera que se recupera una torta de sílice que tiene un porcentaje de materia seca del 23% en peso.

Ejemplo 2

Una parte de la torta de filtración obtenida en el ejemplo 1 (6070 gramos) se somete después a una operación de disgregación.

Durante la operación de disgregación, se utiliza una solución de una mezcla MGA al 34% másico (mezcla de ácidos policarboxílicos: un 94,8% en peso de ácido metilglutárico, un 4,9% en peso de anhídrido etilsuccínico, un 0,2% en peso de ácido adípico, un 0,1% de otros).

Se somete, por lo tanto, a la torta obtenida en la etapa de filtración a una operación de disgregación en un reactor fuertemente agitado con adición simultánea a la torta de 35,6 gramos de una solución de aluminato de sodio (relación ponderal Al/SiO_2 del 0,3%) y de 46,9 gramos de la solución de MGA (relación ponderal mezcla MGA / SiO_2 del 1,0%).

Esta torta disgregada (que tiene un extracto seco del 22% en peso) se seca después mediante un atomizador de conductos de doble luido pulverizando la torta disgregada a través de un conducto SU5 (Spraying System) de 2,54 mm con una presión de 1 bar bajo las condiciones medias de caudal y de temperaturas siguientes:

Temperatura de entrada media: 250°C

Temperatura de salida media: 135°C

Caudal medio: 15 l/h.

Las características de la sílice S1 obtenida (en forma de bolas sustancialmente esféricas) son entonces las siguientes:

BET (m ² /g)	151
Contenido de ácido policarboxílico + carboxilato (C) (%)	0,37
Contenido de aluminio (Al) (%)	1,4
Relación (R)	0,19
CTAB (m ² /g)	161
γ _s ^d (mJ/m ²)	63,4
V2/V1 (%)	42,0
Captación de agua (%)	10,2
Ø _{50M} (µm) después de la desaglomeración con ultrasonidos	2,0
F _{DM} después de la desaglomeración con ultrasonidos	18,6
pH	7,54

Ejemplo 3

5 Una parte de la torta de filtración obtenida en el ejemplo 1 (6030 gramos) se somete después a una operación de disgregación.

10 Durante la operación de disgregación, se utiliza una solución de una mezcla MGA al 34% másico (mezcla de ácidos policarboxílicos: un 94,8% en peso de ácido metilglutárico, un 4,9% en peso de anhídrido etilsuccínico, un 0,2% en peso de ácido adípico, un 0,1% otros).

15 Se somete la torta obtenida en la etapa de filtración a una operación de disgregación en un reactor fuertemente agitado continuo con adición a la torta de 6,4 gramos de la solución de MGA (relación ponderal mezcla MGA / SiO₂ del 1%).

Esta torta disgregada (que tiene un extracto seco del 22% en peso) se seca después mediante un atomizador de conductos de doble fluido pulverizando la torta disgregada a través de un conducto SU5 (Spraying System) de 2,54 mm con una presión de 1 bar bajo las condiciones medias de caudal y de temperaturas siguientes:

20 Temperatura de entrada media: 300°C

Temperatura de salida media: 130°C

25 Caudal medio: 15 l/h.

Las características de la sílice S2 obtenida (en forma de bolas sustancialmente esféricas) son entonces las siguientes:

BET (m ² /g)	148
Contenido de ácido policarboxílico + carboxilato (C) (%)	0,41
Contenido de aluminio (Al) (%)	1,0
Relación (R)	0,3
CTAB (m ² /g)	152
γ _s ^d (mJ/m ²)	44,6
V2/V1 (%)	50,8
Captación de agua (%)	10,0
Ø _{50M} (µm) después de la desaglomeración con ultrasonidos	4,1
F _{DM} después de la desaglomeración con ultrasonidos	15,8
pH	5,88

Ejemplo 4 (comparativo)

30 Una parte de la torta de filtración obtenida en el ejemplo 1 (6020 gramos) se somete después a una operación de disgregación.

35 Se somete la torta obtenida en la etapa de filtración a una operación de disgregación en un reactor fuertemente agitado continuo con adición a la torta de 77,7 gramos de una solución de ácido sulfúrico al 7,7% másico.

40 Esta torta disgregada (que tiene un extracto seco del 22% en peso) se seca después mediante un atomizador de conductos de doble fluido pulverizando la torta disgregada a través de un conducto SU5 (Spraying System) de 2,54 mm con una presión de 1 bar bajo las condiciones medias de caudal y de temperaturas siguientes:

Temperatura de entrada media: 250°C

Temperatura de salida media: 135°C

45 Caudal medio: 15 l/h.

Las características de la sílice C1 obtenida (en forma de bolas sustancialmente esféricas) son entonces las siguientes:

BET (m ² /g)	177
Contenido de ácido policarboxílico + carboxilato (C) (%)	-
Contenido de aluminio (Al) (%)	1,1
Relación (R)	0,0
CTAB (m ² /g)	157
γ _s ^d (mJ/m ²)	97,5
V2/V1 (%)	46,5
Captación de agua (%)	10,4
Ø _{50M} (µm) después de la desaglomeración con ultrasonidos	1,9
F _{DM} después de la desaglomeración con ultrasonidos	18,3
pH	6,91

Ejemplo 5

5 En un mezclador interno de tipo Haake (380 ml), se preparan las composiciones elastoméricas cuya constitución, expresada en partes en peso para 100 partes de elastómeros (pce), se indica en la tabla I siguiente:

Tabla I

Composición	Control 1	Composición 1	Composición 2
NR (1)	100	100	103
Sílice C1 (2)	55		
Sílice S1 (3)		55	
Sílice S2 (4)			55
Agente de acoplamiento (5)	4,4	4,4	4,4
ZnO	3	3	3
Ácido esteárico	2,5	2,5	2,5
Antioxidante 1 (6)	1,5	1,5	1,5
Antioxidante 2 (7)	1	1	1
Negro de carbono (N330)	3	3	3
CBS (8)	1,9	1,9	1,9
TBzTD (9)	0,2	0,2	0,2
Azufre	1,5	1,5	1,5

(1) Caucho natural SMR - CV60 (proporcionado por la compañía Safic-Alcan)
 (2) Sílice C1 (disgregación con adición de ácido sulfúrico (ejemplo 4 - comparativo))
 (3) Sílice S1 según la presente invención (disgregación con adición simultánea de aluminato de sodio y de una mezcla de ácidos MGA (ejemplo 2 anterior))
 (4) Sílice S2 según la presente invención (disgregación con adición de una mezcla de ácidos MGA (ejemplo 3 anterior))
 (5) TESPT (LUVOMAXX TESPT de la compañía LEHVOSS France sarl)
 (6) N-1,3-dimetilbutil-N-fenil-para-fenilendiamina (Santoflex 6-PPD de la compañía Flexsys)
 (7) 2,2,4-trimetil-1H-quinolina (Permanax TQ de la compañía Flexsys)
 (8) N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida (Rhénogran CBS-80 de la compañía RheinChemie)
 (9) Disulfuro de tetrabenciltiuramo (Rhénogran TBzTD-70 de la compañía RheinChemie)

Procedimiento de preparación de las composiciones elastoméricas:

15 El procedimiento de preparación de las composiciones de caucho se lleva a cabo en dos fases de preparación sucesivas. Una primera fase consiste en una fase de trabajo termomecánico a alta temperatura. Va seguida de una segunda fase de trabajo mecánico a temperaturas inferiores a 110°C. Esta fase permite la introducción del sistema de vulcanización.

20 La primera fase se realiza mediante un aparato de mezclado, del tipo mezclador interno de marca Haake (capacidad de 380 ml). El coeficiente de llenado es de 0,6. La temperatura inicial y la velocidad de los rotores se fijan cada vez a fin de alcanzar unas temperaturas de caída de mezcla próximas de 130-160°C.

25 Separada aquí en dos etapas, la primera fase permite incorporar, en una primera etapa, los elastómeros y después la carga de refuerzo (introducción fraccionada) con el agente de acoplamiento y el ácido esteárico. Para esta etapa, la duración está comprendida entre 4 y 10 minutos.

ES 2 818 084 T3

Después del enfriamiento de la mezcla (temperatura inferior a 100°C), una segunda etapa permite incorporar el óxido de zinc y los agentes protectores/antioxidantes (6-PPD en particular). La duración de esta etapa está comprendida entre 2 y 5 minutos.

5 Después del enfriamiento de la mezcla (temperatura inferior a 100°C), la segunda fase permite la introducción del sistema de vulcanización (azufre y aceleradores, como el CBS). Se realiza en un mezclador de cilindros, precalentado a 50°C. La duración de esta fase está comprendida entre 2 y 6 minutos.

Cada mezcla final se calandra después en forma de placas de 2-3 mm de grosor.

10 En estas mezclas obtenidas denominadas crudas, una evaluación de sus propiedades reológicas permite optimizar la duración y la temperatura de vulcanización.

15 Después, se miden las propiedades mecánicas y dinámicas de las mezclas vulcanizadas en el óptimo de cocción (T98).

Propiedades reológicas

- viscosidad de las mezclas crudas:

20 La consistencia Mooney se mide sobre las composiciones en estado crudo a 100°C mediante un reómetro MV 2000 así como la determinación del porcentaje de relajación de tensión Mooney según la norma NF ISO 289.

25 El valor del par leído al final de 4 minutos después del precalentamiento de un minuto (Mooney Large (1+4) – a 100°C) se indica en la tabla II. El ensayo se realiza después de la confección de las mezclas crudas después, tras un envejecimiento durante 3 semanas a una temperatura de 23 +/- 3°C.

Tabla II

Referencias		Control 1	Composición 1	Composición 2
ML (1+4) - 100°C	Inicial	58	57	56
Relajación Mooney	Inicial	0,472	0,468	0,501
ML (1+4) - 100°C	Después de 21 días (23 +/- 3°C)	66	59	60
Relajación Mooney	Después de 21 días (23 +/- 3°C)	0,401	0,468	0,459

30 Se constata que la sílice S1 y la sílice S2 de la presente invención (composición 1 y composición 2) permiten conservar los valores de la viscosidad en crudo inicial, con respecto a la mezcla control (control 1).

35 Se constata también que la sílice S1 y la sílice S2 de la presente invención (composición 1 y composición 2) permiten una reducción de la viscosidad en crudo reducida, con respecto a la mezcla control (control 1), después de 3 semanas de almacenamiento.

40 Este tipo de comportamiento en el tiempo es muy útil para el experto en la técnica en el caso de la realización de mezclas de caucho que contienen sílice.

- Reometría de las composiciones

45 Las mediciones se realizan en las composiciones en estado crudo. Se han llevado en la tabla III los resultados que se refieren al ensayo de reología que se lleva a cabo a 150°C mediante un reómetro ODR MONSANTO según la norma NF ISO 3417.

50 Según este ensayo, la composición a ensayar se coloca en la cámara de ensayo regulada a la temperatura de 150°C durante 30 minutos, y se mide el par resistente, opuesto por la composición, a una oscilación de baja amplitud (3º) de un rotor bicónico incluido en la cámara de ensayo, llenando la composición completamente la cámara considerada.

A partir de la curva de variación del par en función del tiempo, se determina:

- el par mínimo (Cmin) que refleja la viscosidad de la composición a la temperatura considerada;

55 - el par máximo (Cmax);

- el delta-par ($\Delta C = C_{max} - C_{min}$) que refleja el porcentaje de reticulación provocado por la acción del sistema de reticulación y, si tiene lugar, de los agentes de acoplamiento;

- el tiempo T98 necesario para obtener un estado de vulcanización que corresponde al 98% de la vulcanización completa (este tiempo se toma como vulcanización óptima);

5 - y el tiempo de tostado TS2 que corresponde al tiempo necesario para obtener una subida de 2 puntos por encima del par mínimo a la temperatura considerada (150°C) y que refleja el tiempo durante el cual es posible realizar las mezclas crudas a esta temperatura sin tener que iniciar la vulcanización (la mezcla endurece a partir de TS2).

Los resultados se indican en la tabla III.

10

Tabla III

Composiciones	Control 1	Composición 1	Composición 2
Cmin (dN.m)	13,2	11,8	12,0
Cmax (dN.m)	84,9	86,9	86,5
Delta par (dN.m)	71,7	75,1	74,5
TS2 (min)	6,9	7,8	7,7
T98 (min)	12,5	15,1	14,3

15

Se constata que la utilización de la sílice S1 y de la sílice S2 de la presente invención (composición 1 y composición 2) permite reducir la viscosidad mínima (signo de una mejora de la viscosidad en crudo) con respecto a la mezcla control (control 1) sin penalizar el comportamiento de la vulcanización.

Se constata también que la utilización de la sílice S1 y de la sílice S2 de la presente invención (composición 1 y composición 2) permite la mejora del tiempo de tostado TS2 con respecto a la mezcla control (control 1).

20

Propiedades mecánicas de los vulcanizados:

Las mediciones se realizan sobre las composiciones vulcanizadas óptimamente (T98) para una temperatura de 150°C.

25

Los ensayos de tracción uni-axial se realizan conforme a las indicaciones de la norma NF ISO 37 con unas probetas de tipo H2 a una velocidad de 500 mm/min en un aparato INSTRON 5564. Los módulos x%, que corresponden a la tensión medida al x% de deformación en tracción, y la resistencia a la ruptura se expresan en MPa; el alargamiento a la ruptura se expresa en %. Es posible determinar un índice de refuerzo (I.R.) que es igual a la relación entre el módulo al 300% de deformación y el módulo al 100% de deformación.

30

La medición de dureza Shore A de los vulcanizados se realiza según las indicaciones de la norma ASTM D 2240. El valor dado se mide a 15 segundos.

Las propiedades medidas se reúnen en la tabla IV.

35

Tabla IV

Composiciones	Control 1	Composición 1	Composición 2
Módulo al 10% (MPa)	0,8	0,9	0,8
Módulo al 100% (MPa)	3,5	4,0	3,7
Módulo al 300% (MPa)	14,8	15,9	15,5
Resistencia a la ruptura (MPa)	29,0	29,4	29,3
Alargamiento a la ruptura (%)	523	516	525
I.R.	4,2	4,0	4,2
Dureza Shore A-15s (pts)	70	70	69

40

Se constata que las composiciones procedentes de la invención (composición 1 y composición 2) presentan un buen compromiso de propiedades mecánicas con respecto a lo que se obtiene con la mezcla control.

La utilización de la sílice S1 y de la sílice S2 de la presente invención (composición 1 y composición 2) permite mejorar los valores del módulo al 300% conservando un nivel de refuerzo equivalente a la mezcla control (control 1) sin penalizar las propiedades de resistencia y de alargamiento a la ruptura.

45

Propiedades dinámicas de los vulcanizados:

Las propiedades dinámicas se miden en un viscoanalizador (Matravib VA3000), según la norma ASTM D5992.

50

Los valores de factor de pérdida ($\tan\delta$) y de módulo complejo en compresión dinámica (E^*) se registran en unas muestras vulcanizadas (probeta cilíndrica de sección de 95 mm² y de altura de 14 mm). La muestra se somete al

principio a una predeformación del 10%, después a una deformación sinusoidal en compresión alterna de +/- 2%. Las mediciones se realizan a 60°C y a una frecuencia de 10 Hz.

5 Los valores del factor de pérdida ($\tan\delta$ max retorno) se registran en muestras vulcanizadas (probeta paralelepípedica de sección de 8 mm² y de altura de 7 mm). La muestra se somete a una deformación sinusoidal de doble cizallamiento alterna a una temperatura de 60°C y a una frecuencia de 10 Hz. Los procesos de barrido en amplitud de deformaciones se efectúan según un ciclo ida-vuelta, que va del 0,1% al 50%, y después retorno del 50% al 0,1%.

10 Los resultados, presentados en la tabla V, son así el módulo complejo en compresión (E^* - 60°C – 10Hz) y el factor de pérdida ($\tan\delta$ - 60°C – 10Hz).

Tabla V

Composiciones	Control 1	Composición 1	Composición 2
E^* - 60°C - 10 Hz (MPa)	9,1	8,9	8,9
$\tan \delta$ - 60°C - 10 Hz	0,080	0,080	0,082
$\tan \delta$ max retorno - 60°C - 10 Hz	0,133	0,121	0,119

15 La utilización de una sílice S1 y de una sílice S2 de la presente invención (composición 1 y composición 2) permite mejorar el valor máximo del factor de pérdida con respecto a la mezcla control (control 1) sin penalizar las otras propiedades dinámicas.

20 El examen de las diferentes tablas II a V muestra que las composiciones conformes a la invención (composición 1 y composición 2) permiten obtener un buen compromiso realización/refuerzo/propiedades de histéresis con respecto a la composición control (control 1).

REIVINDICACIONES

1. Sílice precipitada, caracterizada por que posee:

- 5 - una superficie específica BET comprendida entre 70 y 240 m²/g, especialmente entre 100 y 240 m²/g,
 - una superficie específica CTAB comprendida entre 70 y 240 m²/g, especialmente entre 100 y 240 m²/g,
 - un contenido C de ácido policarboxílico + carboxilato correspondiente, expresado en carbono total, de al menos un
 10 0,15% en peso, especialmente de al menos un 0,20% en peso,
 - un contenido de aluminio (Al) de al menos un 0,9% en peso, especialmente de al menos un 1,0% en peso,
 una distribución porosa tal que el volumen poroso generado por los poros cuyo diámetro está comprendido entre 175
 15 y 275 Å representa menos del 50% del volumen poroso generado por los poros de diámetros inferiores o iguales a
 400 Å, y por que dicho ácido policarboxílico se selecciona entre los ácidos policarboxílicos lineales o ramificados,
 saturados o insaturados, alifáticos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono o aromáticos.

20 2. Sílice precipitada según la reivindicación 1 caracterizada por que dicho ácido policarboxílico se selecciona del grupo
 constituido por el ácido malónico, el ácido tricarbálico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido
 subérico, el ácido azelaico, el ácido sebáico, el ácido metilsuccínico, el ácido etilsuccínico, el ácido oxalosuccínico,
 el ácido metiladípico, el ácido metilglutárico, el ácido dimetilglutárico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido
 mucónico, el ácido aconítico, el ácido traumático y el ácido glutacónico, el ácido málico, el ácido cítrico, el ácido
 25 isocítrico y el ácido tartárico, el ácido ftálico, el ácido ortoftálico, el ácido isoftálico, el ácido trimésico y el ácido
 trimelítico.

3. Sílice precipitada según la reivindicación 1 caracterizada por que dicho ácido policarboxílico es una mezcla de
 ácidos policarboxílicos que comprende el ácido adípico, el ácido glutárico y el ácido succínico.

30 4. Sílice precipitada según la reivindicación 1 caracterizada por que dicho ácido policarboxílico es una mezcla de
 ácidos policarboxílicos que comprende el ácido metilglutárico, el ácido etilsuccínico y el ácido adípico.

5. Procedimiento de preparación de la sílice precipitada según una de las reivindicaciones 1 a 4, siendo dicho
 35 procedimiento del tipo que comprende la reacción de precipitación entre un silicato y un agente acidificante, por lo que
 se obtiene una suspensión de sílice precipitada, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:

- se realiza la reacción de precipitación de la manera siguiente:

40 (i) se forma un pie de cuba inicial que comprende un silicato y un electrolito, siendo la concentración de silicato,
 expresada en SiO₂, en dicho pie de cuba inicial inferior a 100 g/l y siendo la concentración en electrolito en dicho
 pie de cuba inicial inferior a 17 g/l,

(ii) se añade el agente acidificante a dicho pie de cuba hasta la obtención de un valor de pH del medio de reacción
 45 de al menos 7,

(iii) se añade al medio de reacción, simultáneamente, el agente acidificante y un silicato,

- se filtra la suspensión de sílice obtenida,

50 - se somete la torta de filtración obtenida al final de la filtración a una operación de disgregación,

- se seca la torta de filtración así obtenida, que presenta preferentemente un porcentaje de materia seca de como
 máximo un 25%,

55 comprendiendo dicho procedimiento una de las tres operaciones (a), (b) o (c) siguientes:

(a) se añade, después de la etapa (iii), al medio de reacción, al menos un compuesto A de aluminio y, después o
 simultáneamente, un agente básico,

60 (b) se añade, después de la etapa (iii) o en lugar de la etapa (iii), al medio de reacción simultáneamente un silicato
 y al menos un compuesto A de aluminio,

(c) la etapa (iii) se realiza añadiendo simultáneamente al medio de reacción del agente acidificante, un silicato y al
 65 menos un compuesto B de aluminio, caracterizándose por que se añade a la torta de filtración o durante la
 operación de disgregación o bien después de la operación de disgregación y antes de la etapa de secado, al menos

un ácido policarboxílico seleccionado entre los ácidos policarboxílicos lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono o aromáticos.

5 6. Procedimiento según la reivindicación 5, que comprende la reacción de precipitación entre un silicato y un agente acidificante, por lo cual se obtiene una suspensión de sílice precipitada, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:

- se realiza la reacción de precipitación de la manera siguiente:

10 (i) se forma un pie de cuba inicial que comprende un silicato y un electrolito, siendo la concentración en silicato, expresada en SiO₂, dicho pie de cuba inicial inferior a 100 g/l y siendo la concentración en electrolito de dicho pie de cuba inicial inferior a 17 g/l,

15 (ii) se añade el agente acidificante a dicho pie de cuba hasta obtener un valor de pH del medio de reacción de al menos 7,

(iii) se añade al medio de reacción simultáneamente un agente acidificante y un silicato,

20 - después se efectúan las etapas siguientes:

(iv) se añade al medio de reacción simultáneamente al menos un compuesto A de aluminio y un agente básico, preferentemente hasta obtener un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 6,5 y 10, en particular entre 7,2 y 8,6, después

25 (v) se añade al medio de reacción un agente acidificante, preferentemente hasta obtener un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 3 y 5, en particular entre 3,4 y 4,5,

- se filtra la suspensión de sílice obtenida,

30 - se somete la torta de filtración obtenida al final de la filtración a una operación de disgregación,

- se seca la torta de filtración así obtenida, que presenta preferentemente un porcentaje de materia seca de como máximo un 25%,

35 caracterizándose dicho procedimiento por que se añade a la torta de filtración, o bien durante la operación de disgregación, o después de la operación y antes de la etapa de secado, al menos un ácido policarboxílico.

40 7. Procedimiento según la reivindicación 5, que comprende la reacción de precipitación entre un silicato y un agente acidificante, por lo cual se obtiene una suspensión de sílice precipitada, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:

- se realiza la reacción de precipitación de la manera siguiente:

45 (i) se forma un pie de cuba inicial que comprende un silicato y un electrolito, siendo la concentración en silicato, expresada en SiO₂, dicho pie de cuba inicial inferior a 100 g/l y siendo la concentración en electrolito de dicho pie de cuba inicial inferior a 17 g/l,

50 (ii) se añade el agente acidificante a dicho pie de cuba hasta obtener un valor de pH del medio de reacción de al menos 7,

(iii) se añade al medio de reacción simultáneamente un silicato y al menos un compuesto A de aluminio,

- se filtra la suspensión de sílice obtenida,

55 - se somete la torta de filtración obtenida al final de la filtración a una operación de disgregación,

- se seca la torta de filtración así obtenida, que presenta preferentemente un porcentaje de materia seca de como máximo un 25%,

60 caracterizándose dicho procedimiento por que se añade a la torta de filtración, o bien durante la operación de disgregación, o después de la operación y antes de la etapa de secado, al menos un ácido policarboxílico.

65 8. Procedimiento según la reivindicación 5, que comprende la reacción de precipitación entre un silicato y un agente acidificante, por lo cual se obtiene una suspensión de sílice precipitada, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:

- se realiza la reacción de precipitación de la manera siguiente:

- 5 (i) se forma un pie de cuba inicial que comprende un silicato y un electrolito, siendo la concentración de silicato, expresada en SiO₂, en dicho pie de cuba inicial inferior a 100 g/l y siendo la concentración de electrolito de dicho pie de cuba inicial inferior a 17 g/l,
- (ii) se añade el agente acidificante a dicho pie de cuba hasta obtener un valor de pH del medio de reacción de al menos 7,
- 10 (iii) se añade al medio de reacción simultáneamente un agente acidificante, un silicato y al menos un compuesto B de aluminio,
- se filtra la suspensión de sílice obtenida,
- 15 - se somete la torta de filtración obtenida al final de la filtración a una operación de disgregación,
- se seca la torta de filtración así obtenida, que presenta preferentemente un porcentaje de materia seca de como máximo un 25%,
- 20 caracterizándose dicho procedimiento por que se añade a la torta de filtración, o bien durante la operación de disgregación, o después de la operación y antes de la etapa de secado, al menos un ácido policarboxílico.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 8, en el que la operación de disgregación comprende la adición de al menos un compuesto C de aluminio.
- 25 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que, durante la operación de disgregación, al menos un ácido policarboxílico y al menos un compuesto C de aluminio se añaden simultáneamente a la torta de filtración.
11. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que, durante la operación de disgregación, al menos un compuesto C de aluminio se añade a la torta de filtración previamente a la adición de al menos un ácido policarboxílico.
- 30 12. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que al menos un ácido policarboxílico se añade a la torta de filtración después de la operación de disgregación.
13. Composición de polímeros que comprende una sílice precipitada según una de las reivindicaciones 1 a 4.
- 35 14. Artículo que comprende al menos una composición según la reivindicación 13, consistiendo este artículo en una suela de zapato, un revestimiento de suelos, una barrera para los gases, un material ignífugo, una ruedecilla de teleférico, una junta de aparatos electrodomésticos, una junta de conductos de líquidos o de gas, una junta de sistema de frenado, una tubería, una funda, un cable, un soporte de motor, un separador de batería, una cinta transportadora,
- 40 una correa de transmisión o un neumático.