



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 198 055**

⑤① Int. Cl.⁷: **C01B 33/193**

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **98925723.3**

⑧⑥ Fecha de presentación: **15.05.1998**

⑧⑦ Número de presentación de la solicitud: **0917519**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **26.05.1999**

⑤④ Título: **Sílice precipitada utilizable como carga reforzante para elastómeros.**

③⑩ Prioridad: **26.05.1997 FR 97 06369**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.01.2004

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.01.2004

⑦③ Titular/es: **RHODIA CHIMIE**
25, Quai Paul Doumer
92408 Courbevoie Cédex, FR

⑦② Inventor/es: **Chevallier, Yvonnick;**
Cochet, Philippe y
Fourre, Patrick

⑦④ Agente: **Tavira Montes-Jovellar, Antonio**

ES 2 198 055 T3

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

ES 2 198 055 T3

DESCRIPCIÓN

Sílice precipitada utilizable como carga reforzante para elastómeros.

5 La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de preparación de sílice precipitada, de sílices precipitadas que se presentan particularmente en forma de polvo, de bolas sensiblemente esféricas o de granulados, y su aplicación en el refuerzo de los elastómeros.

10 Se sabe que la sílice precipitada se utiliza desde hace mucho tiempo como carga blanca de refuerzo en los elastómeros.

Sin embargo, como toda carga de refuerzo, conviene que, por una parte, pueda manipularse, y por otra parte sobre todo, que se incorpore fácilmente a las mezclas.

15 Se sabe, de forma general, que para obtener las propiedades de refuerzo óptimas conferidas por una carga, conviene que esta última esté presente en la matriz elastómera con una forma final que esté a la vez lo más finamente dividida posible y repartida de la forma más homogénea posible. Ahora bien, tales condiciones no pueden realizarse más que en la medida en que, por una parte, la carga presente una aptitud muy buena para incorporarse en la matriz durante la mezcla con el elastómero (incorporabilidad de la carga) y a disgregarse o desaglomerarse en forma de un polvo muy fino (disgregación de la carga), y que, por otra parte, el polvo resultante del proceso de disgregación mencionado anteriormente pueda él mismo, a su vez, dispersarse perfectamente y de forma homogénea en el elastómero (dispersión del polvo).

25 Además, por razones de afinidades recíprocas, las partículas de sílice tienen una molesta tendencia, en la matriz elastómera, de aglomerarse entre ellas. Estas interacciones sílice/sílice tienen como consecuencia nefasta la limitación de las propiedades de refuerzo a un nivel sensiblemente inferior al que sería teóricamente posible alcanzar si todas las interacciones sílice/elastómero susceptibles de crearse durante la operación de mezcla, se obtuvieran efectivamente (siendo este número teórico de interacciones sílice/elastómero, como es bien sabido, directamente proporcional a la superficie externa de la sílice utilizada).

30 Además, dichas interacciones sílice/sílice tienden, en estado bruto, a aumentar la rigidez y la consistencia de las mezclas, haciendo así su procesado más difícil.

35 Estos inconvenientes se encuentran particularmente en el caso de las sílices de superficie esférica relativamente elevada, que, además, no presentan generalmente muy buenas propiedades de refuerzo.

40 El problema se plantea en disponer de cargas que, poseyendo una superficie específica relativamente elevada, presenten una aptitud para la dispersión (dispersabilidad) satisfactoria en los elastómeros y de buenas propiedades de refuerzo.

La presente invención tiene por objetivo evitar los inconvenientes citados anteriormente y resolver el problema mencionado anteriormente.

45 Con este objetivo, propone un nuevo procedimiento de preparación de sílice precipitada del tipo que comprende hacer reaccionar un silicato con un agente acidificante, por lo que se obtiene una suspensión de sílice precipitada, luego separar y secar esta suspensión, caracterizado porque:

- la precipitación se realiza de la forma siguiente:

50 (i) se forma un material de partida que comprenda al menos una parte de la cantidad total del silicato involucrada en la reacción y al menos un electrólito, estando comprendida la concentración en silicato (expresada en SiO_2) en dicho material de partida entre 50 y 60 g/L,

55 (ii) se añade el agente acidificante en dicho material de partida hasta la obtención de un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 7 y 8,5,

(iii) se añade al medio de reacción el agente acidificante y, en caso necesario, simultáneamente la cantidad restante del silicato,

60 - la separación comprende una filtración y un lavado por medio de un filtro equipado con un medio de compactación,

- se seca por atomización una suspensión que presenta un tasa de materia seca inferior a 17% en peso.

65 De este modo se ha encontrado que una cierta concentración en silicato, relativamente baja, expresada en SiO_2 en el pie de la cuba inicial, combinada con la utilización de un filtro equipado de un medio de compactación, preferentemente a una baja presión de compactación, y con una tasa apropiada de materia seca de la suspensión que se va a secar constituirían condiciones importantes para conferir a los productos obtenidos sus buenas propiedades.

ES 2 198 055 T3

Hay que señalar, de forma general, que el procedimiento referido es un procedimiento de síntesis de sílice de precipitación, es decir, que se hace actuar, en condiciones particulares, un agente acidificante sobre un silicato.

La elección del agente acidificante y del silicato se hace de forma bien conocida por sí misma.

Se puede recordar que se utiliza generalmente como agente acidificante un ácido mineral fuerte, tales como el ácido sulfúrico, el ácido nítrico o el ácido clorhídrico, o un ácido orgánico, tales como el ácido acético, el ácido fórmico o el ácido carbónico.

El agente acidificante puede ser diluido o concentrado; su normalidad puede estar comprendida entre 0,4 y 8N, por ejemplo entre 0,6 y 1,5N.

Particularmente, en el caso en el que el agente acidificante sea el ácido sulfúrico, su concentración puede estar comprendida entre 40 y 180 g/L, por ejemplo entre 60 y 130 g/L.

Por otro lado, se puede utilizar como silicato cualquier forma corriente de silicatos, tales como los metasilicatos, disilicatos y ventajosamente un silicato de metal alcalino, principalmente el silicato de sodio o de potasio.

El silicato puede presentar una concentración expresada en sílice comprendida entre 40 y 330 g/L, por ejemplo entre 60 y 300 g/L, particularmente entre 60 y 250 g/L.

De forma general, se emplea, como agente acidificante, el ácido sulfúrico y, como silicato, el silicato de sodio.

En el caso en el que se utilice el silicato de sodio, éste presenta, en general, una relación ponderal $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ comprendida entre 2 y 4, por ejemplo entre 3,0 y 3,7.

En lo que se refiere más particularmente al procedimiento de preparación de la invención, la precipitación se hace de forma específica según las siguientes etapas.

Se forma en primer lugar un material de partida que comprende silicato así como un electrólito (etapa (i)). La cantidad de silicato presente en el material de partida no representa ventajosamente más que una parte de la cantidad total de silicato involucrada en la reacción.

Según una característica esencial del procedimiento de preparación de la invención, la concentración en silicato en el material de partida está comprendida entre 50 y 60 g de SiO_2 por litro. Preferentemente, esta concentración está comprendida entre 55 y 60 g/L.

El material de partida comprende un electrólito. El término electrólito se entiende aquí en su acepción normal, es decir que significa toda sustancia iónica o molecular que, cuando está en disolución, se descompone o se disocia para formar iones o partículas cargadas. Se puede citar como electrólito una sal del grupo de sales de los metales alcalinos y alcalinotérreos, especialmente la sal del metal del 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.

Si el electrólito empleado es sulfato de sodio, su concentración en el material de partida es, preferentemente, entre 12 y 20 g/L, particularmente entre 15 y 20 g/L.

La segunda etapa consiste en añadir el agente acidificante en el material de partida de composición descrita anteriormente (etapa (ii)).

Esta adición que provoca una disminución correlativa del pH del medio de reacción se hace hasta que se alcanza un valor del pH comprendido entre 7 y 8,5; principalmente entre 7 y 8, por ejemplo entre 7,5 y 8.

Una vez que se alcanza el valor de pH deseado, se procede entonces a la tercera etapa (etapa (iii)).

En el caso (preferido) de un material de partida que no comprende más que una parte de la cantidad total de silicato involucrada en la reacción, se procede, en la etapa (iii), a una adición simultánea de agente acidificante y de la cantidad restante de silicato.

Esta adición simultánea se realiza preferentemente de tal forma que el valor del pH sea constantemente igual ($\pm 0,2$) a la alcanzada al final de la etapa (ii).

En general, en una etapa siguiente, se añade al medio de reacción una cantidad suplementaria de agente acidificante, preferentemente hasta la obtención de un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 4 y 6, particularmente entre 4,5 y 5,5.

Puede entonces ser ventajoso efectuar, después de esta adición de una cantidad suplementaria de agente acidificante, una maduración del medio de reacción, pudiendo durar esta maduración por ejemplo de 1 a 30 minutos,

ES 2 198 055 T3

especialmente de 2 a 15 minutos.

5 En el caso de un material de partida que comprende la cantidad total del silicato involucrada en la reacción, se procede, en la etapa (iii), a una adición de agente acidificante, preferentemente hasta la obtención de un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 4 y 6, particularmente entre 4,5 y 5,5.

Puede ser entonces igualmente ventajoso efectuar, después de esta etapa (iii), una maduración del medio de reacción, pudiendo durar esta maduración por ejemplo de 1 a 30 minutos, principalmente de 2 a 15 minutos.

10 La temperatura del medio de reacción está generalmente comprendida entre 68 y 98°C.

Según una variante de la invención, la reacción se realiza a una temperatura constante, preferentemente comprendida entre 75 y 95°C.

15 Según otra variante (preferida) de la invención, la temperatura al final de reacción es más elevada que la temperatura del principio de la reacción: así, se mantiene la temperatura al principio de la reacción preferentemente entre 68 y 80°C, luego se aumenta la temperatura, preferentemente hasta un valor comprendido entre 80 y 98°C, valor al cual se mantiene hasta el final de la reacción.

20 Se obtiene, al final de las etapas que acaban de describirse, una pasta de sílice que a continuación se separa (separación líquido-sólido).

25 Según otra característica esencial del procedimiento de preparación de la invención, dicha separación comprende una filtración y un lavado con ayuda de un filtro equipado de un medio de compactación, siendo la presión de compactación preferentemente baja.

Este filtro puede ser un filtro de banda equipado con un rodillo que asegure la compactación.

30 No obstante, preferentemente, la separación comprende una filtración, un lavado y luego una compactación, por medio de un filtro prensa; en general, la presión al final de la filtración está comprendida entre 3,5 y 6,0 bares, por ejemplo entre 3,8 y 4,5 bares; de forma muy ventajosa, dicha compactación se efectúa por introducción de aire a una presión inferior a 4,5 bares, particularmente comprendida entre 3,8 y 4,3 bares, durante 20 a 40 segundos, por ejemplo durante aproximadamente 30 segundos.

35 La suspensión de sílice precipitada recuperada de esta manera (torta de filtración) se seca a continuación por atomización.

40 Según una característica del procedimiento de preparación de la invención, esta suspensión debe presentar inmediatamente antes de su secado por atomización una tasa de materia seca inferior al 17% en peso. Esta tasa de materia seca está preferentemente comprendida entre 14,5 y 16,5% en peso.

Hay que señalar que se puede además, después de la filtración, en una etapa posterior del procedimiento, añadir materia seca de nuevo a la torta de filtración, por ejemplo sílice según la invención en forma pulverulenta.

45 El secado puede realizarse por medio de cualquier tipo de atomizador conveniente, especialmente un atomizador de turbina, de boquilla, de presión líquida o de dos fluidos.

50 Es conveniente señalar que la torta de filtración no está siempre en condiciones que permitan una atomización principalmente debido a su elevada viscosidad. De forma conocida en sí misma, se somete entonces la torta a una operación de disgregación. Esta operación puede realizarse mediante el paso de la torta por un triturador de tipo coloidal o de bolas. La disgregación se efectúa generalmente en presencia de un compuesto de aluminio, particularmente de aluminato de sodio y, preferentemente, en presencia de un agente acidificante tal como se ha descrito anteriormente (en este último caso, el compuesto de aluminio y el agente acidificante se añaden ventajosamente de forma simultánea). La operación de disgregación permite principalmente reducir la viscosidad de la suspensión que se va a secar posteriormente.

55 Según un modo preferido de realización de la invención, el secado se efectúa con ayuda de un atomizador de boquilla. La sílice precipitada susceptible de obtenerse entonces se presenta ventajosamente en forma de bolas sensiblemente esféricas, preferentemente de un tamaño medio de al menos 80 μm , por ejemplo de al menos 100 μm .

60 Al terminar el secado, se puede proceder a una etapa de trituración del producto recuperado. La sílice precipitada que entonces es susceptible de obtenerse se presenta generalmente en forma de un polvo, preferentemente de tamaño medio de al menos 15 μm , particularmente comprendido entre 15 y 60 μm , por ejemplo entre 20 y 45 μm .

65 Los productos triturados hasta la granulometría deseada pueden separarse de los productos eventuales no conformes mediante, por ejemplo, tamices vibradores que presenten unos tamaños de malla apropiados, y los productos no conformes recuperados de este modo pueden ser reenviados a la trituración.

ES 2 198 055 T3

Asimismo, según otro modo de realización de la invención, el secado se efectúa con ayuda de un atomizador de turbina. La sílice precipitada susceptible de obtenerse entonces puede presentarse en forma de un polvo, preferentemente de tamaño medio de al menos $15\ \mu\text{m}$, particularmente comprendido entre 30 y $150\ \mu\text{m}$, por ejemplo entre 45 y $120\ \mu\text{m}$.

5 Por último, el producto secado (especialmente con un atomizador de turbinas) o triturado tal como se ha indicado anteriormente puede someterse, según otro modo de realización de la invención, a una etapa de aglomeración.

10 Se entiende aquí por aglomeración cualquier procedimiento que permita unir entre ellos objetos finamente divididos para llevarlos a la forma de objetos de mayor tamaño y que resistan mejor mecánicamente.

Estos procedimientos son principalmente la compresión directa, la granulación por vía húmeda (es decir utilizando un ligante como agua, lechada de sílice, ...), la extrusión y, preferentemente, la compactación en seco.

15 Cuando se realiza esta última técnica, se puede comprobar que es ventajoso, antes de proceder a la compactación, desairear (operación también llamada predensificación o desgasificación) los productos pulverulentos de forma que se elimine el aire incluido en ellos y asegurar una compactación más regular.

20 La sílice precipitada susceptible de obtenerse según este modo de realización de la invención se presenta ventajosamente en forma de granulados, preferentemente de tamaño de al menos 1 mm, particularmente comprendido entre 1 y 10 mm.

Al final de la etapa de aglomeración, los productos pueden ser calibrados a un tamaño deseado, por ejemplo por tamizado y luego condicionados para su utilización futura.

25 Los polvos, lo mismo que las bolas, de sílice precipitada obtenidos por el procedimiento según la invención ofrecen así la ventaja, entre otras, de acceder de forma simple, eficaz y económica a granulados tales como los citados anteriormente, especialmente por operaciones clásicas de conformado, tales como por ejemplo una granulación o una compactación, sin que estas últimas impliquen degradaciones susceptibles de enmascarar, incluso anular, las buenas propiedades intrínsecas ligadas a estos polvos o estas bolas, como puede ser el caso en la técnica anterior procesando polvos clásicos.

30 Otros objetivos de la invención consisten en nuevas sílices precipitadas que, teniendo una superficie específica elevada, presentan a pesar de todo una aptitud para la dispersión (dispersabilidad) satisfactoria y buenas propiedades de refuerzo, particularmente que, utilizadas como carga de refuerzo para elastómeros, confieren a estos últimos buenas propiedades reológicas y mecánicas.

35 En la exposición que sigue, la superficie específica BET se determina según el método BRUNAUER-EMMET-TELLER descrito en *"The journal of the American Chemical Society"*, Vol. 60, pág. 309, febrero de 1.938 y que corresponde a la norma NF T 45.007 (noviembre de 1.987).

La superficie específica CTAB es la superficie externa determinada según la norma NF T 45.007 (noviembre de 1.987) (5.12).

45 La absorción de aceite DOP se determina según la norma NF T 30-022 (marzo de 1.953) empleando dioctilftalato.

La densidad de relleno en estado comprimido (DRT) se mide según la norma NF T 30-042.

50 El pH se mide según la norma ISO 787/9 (pH de una suspensión al 5% en agua).

Los volúmenes de poros dados se miden por porosimetría de mercurio; la preparación de cada muestra se hace como sigue: cada muestra se seca previamente durante 2 horas en estufa a 200°C , luego se coloca en un recipiente de ensayo en los 5 minutos que siguen a su salida de la estufa y se desgasifica a vacío, por ejemplo con ayuda de una bomba de válvulas rotativas; los diámetros de los poros se calculan mediante la relación de WASHBURN con un ángulo de contacto θ igual a 140° y una tensión superficial γ igual a 484 dinas/cm (porosímetro MICROMERITICS 9300).

60 El índice de finura (I.F.) representa el radio medio de los poros intra-agregados, es decir el radio de los poros al que corresponde la superficie de poros $S_0/2$ medido por porosimetría de mercurio (S_0 es la superficie aportada por todos los poros cuyo diámetro es superior o igual a $100\ \text{Å}$).

La aptitud para la dispersión (dispersabilidad) de las sílices según la invención se cuantifica por medio de la medida de la tasa de finos (τ_f), es decir de la proporción (en peso) de partículas de tamaño inferior a $0,3\ \mu\text{m}$, después de desaglomeración por ultrasonidos, efectuada según el ensayo de dispersabilidad descrito anteriormente.

65 En este ensayo, se mide la aptitud para la dispersión de la sílice con una medida granulométrica (por sedimentación), efectuada en una suspensión de sílice previamente desaglomerada por sonicación. La desaglomeración (o dispersión) por ultrasonidos se realiza con ayuda de un sonicador VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), equipado con

ES 2 198 055 T3

una sonda de 19 mm de diámetro. La medida granulométrica se efectúa mediante un granulómetro SEDIGRAPH (sedimentación en el campo de gravedad + barrido por haz de rayos X).

5 Se pesan en un pildorero (de volumen igual a 75 mL) 4 gramos de sílice y se completa hasta 50 gramos por adición de agua tratada con cambiadores de iones: se prepara así una suspensión acuosa al 8% de sílice que se homogeniza durante 2 minutos por agitación magnética. Se procede a continuación a la desaglomeración (dispersión) por ultrasonidos como sigue: estando la sonda sumergida en una longitud de 4 cm, se ajusta la potencia de salida de forma que se obtenga una desviación de la aguja de potencia que indique 20%. La desaglomeración se efectúa durante 210 segundos.

10 Se realiza a continuación la medida granulométrica por medio de un granulómetro SEDIGRAPH. Para ello, se ajusta en primer lugar la velocidad de barrido vertical de la célula por el haz de rayos X a 918, lo que corresponde a un tamaño máximo analizado de 85 μm . Se hace circular agua tratada con cambiadores de iones en dicha célula, luego se ajusta el cero eléctrico y el cero mecánico del registrador sobre papel (este ajuste se hace con el potenciómetro "100%" del registrador a la máxima sensibilidad). El lápiz del registrador sobre papel se coloca en el punto que representa el tamaño inicial de 85 μm . Se hace circular a continuación la suspensión de sílice desaglomerada, eventualmente enfriada previamente, en la célula del granulómetro SEDIGRAPH (efectuándose el análisis granulométrico a 30°C) y el análisis se inicia entonces. El análisis se detiene automáticamente en cuanto se alcanza el tamaño de 0,3 μm (aproximadamente 45 minutos). Se calcula entonces la tasa de finos τ_f , es decir la proporción (en peso) de partículas de tamaño inferior a 0,3 μm .

Esta tasa de finos (τ_f), o tasa de partículas de tamaño inferior a 0,3 μm , es tanto más elevada cuanto que la sílice presente una dispersabilidad elevada.

25 En ciertos casos, la aptitud para la dispersión (y para la desaglomeración) de las sílices según la invención puede cuantificarse igualmente por medio de un ensayo específico de desaglomeración.

El ensayo de desaglomeración se realiza según el siguiente protocolo:

30 La cohesión de los aglomerados se aprecia mediante una medida granulométrica (por difracción láser), efectuada sobre una suspensión de sílice previamente desaglomerada por sonicación; se mide así la aptitud para la desaglomeración de la sílice (ruptura de los objetos de 0,1 a algunas decenas de micrones). La desaglomeración por ultrasonidos se efectúa por medio de un sonicador VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), equipado con una sonda de 19 mm de diámetro. La medida granulométrica se efectúa por difracción laser con un granulómetro SYMPATEC.

35 Se pesan en un pildorero (altura: 6 cm y diámetro: 4 cm) 2 gramos de sílice y se completa hasta 50 gramos por adición de agua tratada con cambiadores de iones: se prepara así una suspensión acuosa al 4% de sílice que se homogeniza durante 2 minutos por agitación magnética. Se procede a continuación a la desaglomeración por ultrasonidos como sigue: estando la sonda sumergida en una longitud de 4 cm, se regula la potencia de salida de forma que se obtenga una desviación de la aguja de la esfera de potencia que indique 20%. La desaglomeración se efectúa durante 420 segundos. Se realiza a continuación la medida granulométrica después de haber introducido en la cuba del granulómetro un volumen (expresado en mL) conocido de la suspensión homogeneizada.

45 El valor del diámetro mediano \varnothing_{50} que se obtiene es tanto más débil cuanto que la sílice presente una aptitud para la desaglomeración elevada. Igualmente se determina la relación (10 x volumen de suspensión introducido (en mL)/densidad óptica de la suspensión detectada por el granulómetro (esta densidad óptica es del orden de 20). Esta relación es indicativa de la tasa de partículas de tamaño inferior a 0,1 μm que no son detectadas por el granulómetro. Esta relación, llamada factor de desaglomeración por ultrasonidos (F_D), es tanto más elevado cuanto que la sílice presente una aptitud a la desaglomeración elevada.

50 Se propone ahora, según la invención, una nueva sílice precipitada caracterizada porque posee:

- una superficie específica BET comprendida entre 185 y 240 m^2/g ,
- 55 - una superficie específica CTAB comprendida entre 180 y 240 m^2/g ,
- una distribución de poros tal que el volumen de poros V2, constituido por los poros cuyo diámetro está comprendido entre 175 y 275 Å , representa menos de 50% del volumen de poros V1, constituido por los poros de diámetro inferior o igual a 400 Å ,
- 60 - un volumen de poros (V_{d1}), constituido por los poros de diámetro inferior a 1 μm , superior a 1,65 cm^3/g ,
- un índice de finura (I.F.) comprendido entre 70 y 100 Å ,
- 65 - una tasa de finos (τ_f), después de desaglomeración por ultrasonidos, de al menos 50%, preferentemente de al menos 55%.

ES 2 198 055 T3

La sílice según la invención posee una superficie específica relativamente elevada. Su superficie específica BET está comprendida entre 185 y 250 m²/g, preferentemente entre 195 y 225 m²/g, particularmente entre 200 y 220 m²/g; su superficie específica CTAB está comprendida entre 180 y 240 m²/g, preferentemente entre 185 y 220 m²/g, particularmente entre 190 y 205 m²/g.

5

En general, presenta una relación superficie específica BET/superficie específica CTAB que varía entre 1,0 y 1,2, es decir una microporosidad pequeña.

Una de las características de la sílice precipitada según la invención reside en la distribución, o repartición, del volumen de poros, y especialmente en la distribución del volumen de poros que se genera por los poros de diámetros inferiores o iguales a 400 Å. Este último volumen corresponde al volumen de poros útil de las cargas que se emplean en el refuerzo de los elastómeros. El análisis de los programas muestra que entonces la sílice según la invención posee una distribución de poros tal que el volumen de poros constituido por los poros cuyo diámetro está comprendido entre 175 y 275 Å representa menos del 50%, particularmente 45% como máximo, principalmente entre 25 y 45%, del volumen de poros constituido por los poros de diámetro inferior o igual a 400 Å.

15

La sílice según la invención presenta un volumen de poros (V_{01}), constituido por los poros de diámetro inferior a 1 μm , superior a 1,65 cm³/g; este volumen de poros es, preferentemente, de al menos 1,70 cm³/g, particularmente comprendido entre 1,70 y 1,80 cm³/g.

20

Preferentemente, su volumen de poros (V_3), constituido por los poros cuyo diámetro está comprendido entre 100 y 300 Å, es de al menos 0,82 cm³/g, particularmente de al menos 0,85 cm³/g; normalmente es de al menos 0,86 cm³/g.

25

En general, posee un volumen de poros total (VPT) superior a 3,0 cm³/g, por ejemplo comprendido entre 3,1 y 3,4 cm³/g.

30

Su índice de finura (I.F.) está comprendido entre 70 y 100 Å, preferentemente entre 80 y 100 Å, por ejemplo entre 82 y 98 Å.

30

La sílice según la invención posee así características de porosidad particulares.

35

Además, y esta es una de las características esenciales, muestra una aptitud para la dispersión muy satisfactoria. Así, presenta una tasa de finos (τ_f) o tasa de partículas de tamaño inferior a 0,3 μm , después de desaglomeración por ultrasonidos, de al menos 50%, preferentemente de al menos 55%; esta tasa puede ser, por ejemplo, de al menos 60%.

40

En general, su factor de desaglomeración por ultrasonidos (F_D) es superior a 5,5 mL, particularmente superior a 9 mL, incluso a 13 mL.

40

La sílice según la invención puede presentar un diámetro mediano (ϕ_{50}), después de desaglomeración por ultrasonidos, inferior a 8,5 μm , particularmente comprendido entre 5 y 7 μm .

45

El pH de la sílice según la invención está comprendido generalmente entre 6,0 y 7,5, especialmente entre 6,3 y 6,9.

45

Su densidad de relleno en estado apisonado (DRT) es, en general, superior a 0,26, particularmente a 0,28; es por ejemplo al menos igual a 0,30.

50

La sílice según la invención posee una absorción de aceite DOP que varía, lo más a menudo, entre 230 y 330 mL/100 g, preferentemente entre 240 y 300 mL/100 g.

50

Puede presentarse en forma de polvo, de granulados o, de forma ventajosa, en forma de bolas sensiblemente esféricas.

55

Los polvos de sílice según la invención presentan preferentemente un tamaño medio de al menos 15 μm ; éste está por ejemplo comprendido entre 15 y 60 μm (especialmente entre 20 y 45 μm) o entre 30 y 150 μm (especialmente entre 45 y 120 μm).

60

Permiten obtener un buen compromiso de procesamiento/propiedades mecánicas en el estado vulcanizado. Constituyen también precursores privilegiados para la síntesis de granulados, tal como los mencionados más adelante.

60

Las bolas sensiblemente esféricas según la invención presentan preferentemente un tamaño medio de al menos 80 μm .

65

Según ciertas variantes de la invención, este tamaño medio de bolas es de al menos 100 μm , por ejemplo de al menos 150 μm ; generalmente es de 300 μm como máximo y se sitúa preferentemente entre 100 y 270 μm . Este tamaño medio se determina según la norma NF X 11.507 (diciembre de 1.970) por tamizado en seco y determinación del diámetro correspondiente a un rechazo acumulado de 50%.

ES 2 198 055 T3

Tal sílice en forma de bolas sensiblemente esféricas, ventajosamente macizas, homogéneas, poco polvorientas y de buena fluidez, presenta una aptitud muy satisfactoria para la dispersión y buenas propiedades de refuerzo. Tal sílice constituye igualmente un precursor privilegiado para la síntesis de polvos y granulados según la invención.

5 Tal sílice en forma de bolas sensiblemente esféricas constituye una variante muy ventajosa de la invención.

Las dimensiones de los granulados según la invención son preferentemente de al menos 1 mm, particularmente comprendidas entre 1 y 10 mm, según el eje de su mayor dimensión (longitud).

10 Dichos granulados pueden presentarse en formas muy diversas. Como ejemplo, se pueden citar principalmente las formas cilíndrica, paralelepípedica, de pastilla, de plaqueta, de extrusado de sección circular o polilobulada.

Las sílices según la invención, especialmente en forma de polvo, de bolas sensiblemente esféricas o de granulados, se preparan preferentemente según el procedimiento de preparación según la invención y descrito anteriormente.

15 Las sílices según la invención o preparadas por el procedimiento según la invención encuentran una aplicación particularmente interesante en el refuerzo de los elastómeros, naturales o sintéticos. Teniendo una superficie específica bastante elevada, presentan una aptitud para la dispersión satisfactoria y buenas propiedades de refuerzo, especialmente en relación a las sílices de la técnica anterior que tienen una superficie idéntica o parecida. Además, presentan en
20 general propiedades de refuerzo comparables incluso mejores que las de sílices altamente dispersables, y esto para cantidades de sílice según la invención empleadas en el elastómero más pequeñas.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitar sin embargo su alcance.

25 Ejemplo 1 (comparativo)

En un reactor de acero inoxidable provisto de un sistema de agitación por hélices y calentamiento por doble cámara, se introducen:

- 30 - 333 litros de silicato de sodio acuoso (65°C), que presenta una relación ponderal $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,45 y una densidad a 20°C igual a 1,230.
- 667 litros de disolución acuosa (20°C) que contiene 11,2 kg de Na_2SO_4 .

35 La concentración en silicato expresada en SiO_2 en el material de partida es entonces de 78 g/L. La mezcla se lleva entonces a una temperatura de 70°C manteniéndola agitada. Se introduce entonces, con un caudal de 9,2 L/min, ácido sulfúrico diluido de densidad a 20°C igual a 1,050 hasta obtener en el medio de reacción un valor de pH (medido a su temperatura) igual a 8,0. La temperatura de la reacción es de 70°C durante los 25 primeros minutos; se lleva a continuación de 70 a 94°C en aproximadamente 10 minutos y luego se mantiene a 94°C hasta el final de la reacción.

40 Se introducen a continuación (es decir cuando el pH del medio de reacción ha alcanzado el valor de 8,0) conjuntamente en el medio de reacción silicato de sodio acuoso del tipo descrito anteriormente, con un caudal de 2,5 L/min, y ácido sulfúrico, igualmente del tipo descrito anteriormente, con un caudal regulado de forma tal que el pH del medio de reacción, durante el periodo de introducción, sea constantemente igual a $8,0 \pm 0,1$. Después de 40 minutos de adición simultánea, se detiene la introducción del silicato de sodio y se continúa introduciendo el ácido diluido durante
45 aproximadamente 10 minutos, de forma que se lleve el pH del medio de reacción a un valor igual a 5,2. Después de esta introducción de ácido, se mantiene la pasta de reacción obtenida durante 5 minutos con agitación.

La duración total de la reacción es de 100 minutos.

50 Se obtiene así una pasta o suspensión de sílice precipitada que a continuación se filtra y se lava mediante un filtro prensa de bandejas verticales, estando dichas bandejas equipadas con una membrana deformable que permite comprimir la torta de filtración por introducción de aire a presión; la pasta de sílice precipitada se filtra en primer lugar, siendo la presión al final de la filtración de 5,6 bares; la torta formada se lava a continuación con agua, luego se compacta por introducción de aire a una presión de 6,4 bares durante 2 minutos.

55 La torta obtenida se fluidifica a continuación por acción mecánica y química (adición simultánea de ácido sulfúrico y de una cantidad de aluminato de sodio correspondiente a una relación ponderal Al/SiO_2 de 0,28%). Después de esta operación de disgregación, la pasta resultante, de pH igual a 6,2 y de pérdidas por calcinación igual a 82,0% (por lo tanto una tasa de materia seca de 18,0% en peso), se atomiza por medio de un atomizador de boquilla.

65

ES 2 198 055 T3

Las características de la sílice A1 obtenida en forma de bolas sensiblemente esféricas son entonces las siguientes:

5	- superficie específica BET	240 m ² /g
	- superficie específica CTAB	200 m ² /g
	- volumen de poros V1 representado por los poros de $d \leq 400 \text{ \AA}$	1,03 cm ³ /g
	- volumen de poros V2 representado por los poros con $174 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$	0,31 cm ³ /g
	- relación V2/V1	30%
10	- volumen de poros (V_{d1}) constituido por los poros de $d < 1 \text{ \mu m}$	1,64 cm ³ /g
	- índice de finura (I.F.)	76 \AA
	- volumen de poros V3 representado por los poros con $100 \text{ \AA} \leq d \leq 300 \text{ \AA}$	0,85 cm ³ /g
	- volumen de poros total (VPT)	3,16 cm ³ /g
15	- DRT	0,33
	- absorción de aceite DOP	256 mL/100 g
	- pH	6,6
	- tamaño medio de las partículas	220 \mu m

20 Se somete la sílice A1 al ensayo de dispersabilidad tal como se ha definido anteriormente en la descripción: presenta una tasa de finos (τ_f), es decir una proporción de partículas de tamaño inferior a $0,3 \text{ \mu m}$, después de desaglomeración por ultrasonidos, de 30%.

25 Se somete la sílice A1 al ensayo de desaglomeración tal como se ha definido anteriormente en la descripción: después de desaglomeración por ultrasonidos, presenta un diámetro mediano (ϕ_{50}) de $12,0 \text{ \mu m}$ y un factor de desaglomeración por ultrasonidos (F_D) de 3,0 mL.

Ejemplo 2 (comparativo)

30 En un reactor de acero inoxidable provisto de un sistema de agitación con hélices y calentamiento por doble cámara, se introducen:

- 35 - 280 litros de silicato de sodio acuoso (65°C), que presenta una relación ponderal $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,45 y una densidad a 20°C igual a 1,230.
- 720 litros de disolución acuosa (20°C) que contiene 16,5 kg de Na_2SO_4 .

40 La concentración en silicato expresada en SiO_2 en el material de partida es entonces de 65 g/L. La mezcla se lleva entonces a una temperatura de 70°C manteniéndola agitada. Se introduce entonces, con un caudal de 7,7 L/min., ácido sulfúrico diluido de densidad a 20°C igual a 1,050 hasta obtener en el medio de reacción un valor de pH (medido a su temperatura) igual a 8,0. La temperatura de la reacción es de 70°C durante los 25 primeros minutos; se lleva a continuación de 70 a 94°C en aproximadamente 10 minutos y luego se mantiene a 94°C hasta el final de la reacción.

45 Se introducen a continuación (es decir cuando el pH del medio de reacción ha alcanzado el valor de 8,0) conjuntamente en el medio de reacción silicato de sodio acuoso del tipo descrito anteriormente, con un caudal de 2,1 L/min., y ácido sulfúrico, igualmente del tipo descrito anteriormente, con un caudal regulado de forma tal que el pH del medio de reacción, durante el periodo de introducción, sea constantemente igual a $8,0 \pm 0,1$. Después de 40 minutos de adición simultánea, se detiene la introducción del silicato de sodio y se continúa introduciendo el ácido diluido durante aproximadamente 10 minutos, de forma que se lleve el pH del medio de reacción a un valor igual a 5,2. Después de 50 esta introducción de ácido, se mantiene la pasta de reacción obtenida durante 5 minutos con agitación.

La duración total de la reacción es de 100 minutos.

55 Se obtiene así una pasta o suspensión de sílice precipitada que a continuación se filtra y se lava mediante un filtro prensa de bandejas verticales, estando dichas bandejas equipadas con una membrana deformable que permite comprimir la torta de filtración por introducción de aire a presión; la pasta de sílice precipitada se filtra en primer lugar, siendo la presión al final de la filtración de 5,6 bares; la torta formada se lava a continuación con agua, luego se compacta por introducción de aire a una presión de 6,6 bares durante 2 minutos.

60 La torta obtenida se fluidifica a continuación por acción mecánica y química (adición simultánea de ácido sulfúrico y de una cantidad de aluminato de sodio correspondiente a una relación ponderal Al/SiO_2 de 0,28%). Después de esta operación de disgregación, la pasta resultante, de pH igual a 6,2 y de pérdidas por calcinación igual a 82,0% (por lo tanto una tasa de materia seca de 18,0% en peso), se atomiza por medio de un atomizador de boquilla.

65

ES 2 198 055 T3

Las características de la sílice A2 obtenida en forma de bolas sensiblemente esféricas son entonces las siguientes:

5	- superficie específica BET	214 m ² /g
	- superficie específica CTAB	190 m ² /g
	- volumen de poros V1 representado por los poros de $d \leq 400 \text{ \AA}$	1,01 cm ³ /g
	- volumen de poros V2 representado por los poros con $174 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$	0,46 cm ³ /g
	- relación V2/V1	46%
10	- volumen de poros (V_{dt}) constituido por los poros de $d < 1 \mu\text{m}$	1,68 cm ³ /g
	- índice de finura (I.F.)	91 \AA
	- volumen de poros V3 representado por los poros con $100 \text{ \AA} \leq d \leq 300 \text{ \AA}$	0,85 cm ³ /g
	- volumen de poros total (VPT)	3,11 cm ³ /g
15	- DRT	0,32
	- absorción de aceite DOP	256 mL/100 g
	- pH	6,6
	- tamaño medio de las partículas	215 μm

20 Se somete la sílice A2 al ensayo de dispersabilidad tal como se ha definido anteriormente en la descripción: presenta una tasa de finos (τ_f), es decir una proporción de partículas de tamaño inferior a $0,3 \mu\text{m}$, después de desaglomeración por ultrasonidos, de 42%.

25 Se somete la sílice A2 al ensayo de desaglomeración tal como se ha definido anteriormente en la descripción: después de desaglomeración por ultrasonidos, presenta un diámetro mediano (ϕ_{50}) de $9,0 \mu\text{m}$ y un factor de desaglomeración por ultrasonidos (F_D) de 4,5 mL.

Ejemplo 3

30 En un reactor de acero inoxidable provisto de un sistema de agitación por hélices y calentamiento por doble cámara, se introducen:

- 35 - 275 litros de silicato de sodio acuoso (65°C), que presenta una relación ponderal $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,45 y una densidad a 20°C igual a 1,230.
- 825 litros de disolución acuosa (20°C) que contiene 18,2 kg de Na_2SO_4 .

40 La concentración en silicato expresada en SiO_2 en el material de partida es entonces de 58 g/L. La mezcla se lleva entonces a una temperatura de 74°C manteniéndola agitada. Se introduce entonces, con un caudal de 7,6 L/min, ácido sulfúrico diluido de densidad a 20°C igual a 1,050 hasta obtener en el medio de reacción un valor de pH (medido a su temperatura) igual a 7,7. La temperatura de la reacción es de 74°C durante los 25 primeros minutos; se lleva a continuación de 74 a 94°C en aproximadamente 10 minutos y luego se mantiene a 94°C hasta el final de la reacción.

45 Se introducen a continuación (es decir cuando el pH del medio de reacción ha alcanzado el valor de 7,7) conjuntamente en el medio de reacción silicato de sodio acuoso del tipo descrito anteriormente, con un caudal de 2,1 L/min., y ácido sulfúrico, igualmente del tipo descrito anteriormente, con un caudal regulado de forma tal que el pH del medio de reacción, durante el periodo de introducción, sea constantemente igual a $7,7 \pm 0,1$. Después de 40 minutos de adición simultánea, se detiene la introducción del silicato de sodio y se continúa introduciendo el ácido diluido durante aproximadamente 10 minutos, de forma que se lleve el pH del medio de reacción a un valor igual a 5,2. Después de 50 esta introducción de ácido, se mantiene la pasta de reacción obtenida durante 5 minutos con agitación.

La duración total de la reacción es de 98 minutos.

55 Se obtiene así una pasta o suspensión de sílice precipitada que a continuación se filtra y se lava mediante un filtro prensa de bandejas verticales, estando dichas bandejas equipadas con una membrana deformable que permite comprimir la torta de filtración por introducción de aire a presión; la pasta de sílice precipitada se filtra en primer lugar, siendo la presión al final de la filtración de 5,6 bares; la torta formada se lava a continuación con agua, luego se compacta por introducción de aire a una presión de 4 bares durante 30 segundos.

60 La torta obtenida se fluidifica a continuación por acción mecánica y química (adición simultánea de ácido sulfúrico y de una cantidad de aluminato de sodio correspondiente a una relación ponderal Al/SiO_2 de 0,28%). Después de esta operación de disgregación, la pasta resultante, de pH igual a 6,2 y de pérdidas por calcinación igual a 83,7% (por lo tanto una tasa de materia seca de 16,3% en peso), se atomiza por medio de un atomizador de boquilla.

65

ES 2 198 055 T3

Las características de la sílice P1 obtenida en forma de bolas sensiblemente esféricas son entonces las siguientes:

5	- superficie específica BET	216 m ² /g
	- superficie específica CTAB	192 m ² /g
	- volumen de poros V1 representado por los poros de $d \leq 400 \text{ \AA}$	0,97 cm ³ /g
	- volumen de poros V2 representado por los poros con $174 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$	0,34 cm ³ /g
	- relación V2/V1	35%
10	- volumen de poros (V_{d1}) constituido por los poros de $d < 1 \mu\text{m}$	1,73 cm ³ /g
	- índice de finura (I.F.)	87 \AA
	- volumen de poros V3 representado por los poros con $100 \text{ \AA} \leq d \leq 300 \text{ \AA}$	0,86 cm ³ /g
	- volumen de poros total (VPT)	3,15 cm ³ /g
15	- DRT	0,30
	- absorción de aceite DOP	295 mL/100 g
	- pH	6,6
	- tamaño medio de las partículas	190 μm

20 Se somete la sílice P1 al ensayo de dispersabilidad tal como se ha definido anteriormente en la descripción: presenta una tasa de finos (τ_f), es decir una proporción de partículas de tamaño inferior a $0,3 \mu\text{m}$, después de desaglomeración por ultrasonidos, de 57%.

25 Se somete la sílice P1 al ensayo de desaglomeración tal como se ha definido anteriormente en la descripción: después de desaglomeración por ultrasonidos, presenta un diámetro mediano (ϕ_{50}) de $5,2 \mu\text{m}$ y un factor de desaglomeración por ultrasonidos (F_D) de 14,4 mL.

Ejemplo 4

30 En un reactor de acero inoxidable provisto de un sistema de agitación por hélices y calentamiento por doble cámara, se introducen:

- 35 - 275 litros de silicato de sodio acuoso (65°C), que presenta una relación ponderal $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,45 y una densidad a 20°C igual a 1,230.
- 825 litros de disolución acuosa (20°C) que contiene 18,2 kg de Na_2SO_4 .

40 La concentración en silicato expresada en SiO_2 en el material de partida es entonces de 58 g/L. La mezcla se lleva entonces a una temperatura de 75°C manteniéndola agitada. Se introduce entonces, con un caudal de 7,6 L/min, ácido sulfúrico diluido de densidad a 20°C igual a 1,050 hasta obtener en el medio de reacción un valor de pH (medido a su temperatura) igual a 7,7. La temperatura de la reacción es de 75°C durante los 25 primeros minutos; se lleva a continuación de 75 a 94°C en aproximadamente 10 minutos, y luego se mantiene a 94°C hasta el final de la reacción.

45 Se introducen a continuación (es decir cuando el pH del medio de reacción ha alcanzado el valor de 7,7) conjuntamente en el medio de reacción silicato de sodio acuoso del tipo descrito anteriormente, con un caudal de 2,1 L/min., y ácido sulfúrico, igualmente del tipo descrito anteriormente, con un caudal regulado de forma tal que el pH del medio de reacción, durante el periodo de introducción, sea constantemente igual a $7,7 \pm 0,1$. Después de 40 minutos de adición simultánea, se detiene la introducción del silicato de sodio y se continúa introduciendo el ácido diluido durante aproximadamente 10 minutos, de forma que se lleve el pH del medio de reacción a un valor igual a 5,2. Después de 50 esta introducción de ácido, se mantiene la pasta de reacción obtenida durante 5 minutos con agitación.

La duración total de la reacción es de 98 minutos.

55 Se obtiene así una pasta o suspensión de sílice precipitada que a continuación se filtra y se lava mediante un filtro prensa de bandejas verticales, estando dichas bandejas equipadas con una membrana deformable que permite comprimir la torta de filtración por introducción de aire a presión; la pasta de sílice precipitada se filtra en primer lugar, siendo la presión al final de la filtración de 4 bares; la torta formada se lava a continuación con agua, luego se compacta por introducción de aire a una presión de 4 bares durante 30 segundos.

60 La torta obtenida se fluidifica a continuación por acción mecánica y química (adición simultánea de ácido sulfúrico y de una cantidad de aluminato de sodio correspondiente a una relación ponderal Al/SiO_2 de 0,28%). Después de esta operación de disgregación, la pasta resultante, de pH igual a 6,2 y de pérdidas por calcinación igual a 83,7% (por lo tanto una tasa de materia seca de 16,3% en peso), se atomiza por medio de un atomizador de boquilla.

65

ES 2 198 055 T3

Las características de la sílice P2 obtenida en forma de bolas sensiblemente esféricas son entonces las siguientes:

5	- superficie específica BET	200 m ² /g
	- superficie específica CTAB	190 m ² /g
	- volumen de poros V1 representado por los poros de $d \leq 400 \text{ \AA}$	1,03 cm ³ /g
	- volumen de poros V2 representado por los poros con $174 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$	0,49 cm ³ /g
	- relación V2/V1	48%
10	- volumen de poros (V _{dt}) constituido por los poros de $d < 1 \mu\text{m}$	1,80 cm ³ /g
	- índice de finura (I.F.)	93 \AA
	- volumen de poros V3 representado por los poros de $100 \text{ \AA} \leq d \leq 300 \text{ \AA}$	0,87 cm ³ /g
	- volumen de poros total (VPT)	3,32 cm ³ /g
15	- DRT	0,31
	- absorción de aceite DOP	280 mL/100 g
	- pH	6,6
	- tamaño medio de las partículas	210 μm

20 Se somete la sílice P2 al ensayo de dispersabilidad tal como se ha definido anteriormente en la descripción: presenta una tasa de finos (τ_f), es decir una proporción de partículas de tamaño inferior a $0,3 \mu\text{m}$, después de desaglomeración por ultrasonidos, de 62%.

25 Se somete la sílice P2 al ensayo de desaglomeración tal como se ha definido anteriormente en la descripción: después de desaglomeración por ultrasonidos, presenta un diámetro mediano (ϕ_{50}) de $5,4 \mu\text{m}$ y un factor de desaglomeración por ultrasonidos (F_D) de 10,0 mL.

Ejemplo 5

30 En un reactor de acero inoxidable provisto de un sistema de agitación por hélices y calentamiento por doble cámara, se introducen:

- 35 - 262 litros de silicato de sodio acuoso (65°C), que presenta una relación ponderal $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,45 y una densidad a 20°C igual a 1,230.
- 858 litros de disolución acuosa (20°C) que contiene 18,7 kg de Na_2SO_4 .

40 La concentración en silicato expresada en SiO_2 en el material de partida es entonces de 55 g/L. La mezcla se lleva entonces a una temperatura de 75°C manteniéndola agitada. Se introduce entonces, con un caudal de 7,25 L/min, ácido sulfúrico diluido de densidad a 20°C igual a 1,050 hasta obtener en el medio de reacción un valor de pH (medido a su temperatura) igual a 7,7. La temperatura de la reacción es de 75°C durante los 25 primeros minutos; se lleva a continuación de 75 a 94°C en aproximadamente 10 minutos, y luego se mantiene a 94°C hasta el final de la reacción.

45 Se introducen a continuación (es decir cuando el pH del medio de reacción ha alcanzado el valor de 7,7) conjuntamente en el medio de reacción silicato de sodio acuoso del tipo descrito anteriormente, con un caudal de 1,9 L/min., y ácido sulfúrico, igualmente del tipo descrito anteriormente, con un caudal regulado de forma tal que el pH del medio de reacción, durante el periodo de introducción, sea constantemente igual a $7,7 \pm 0,1$. Después de 40 minutos de adición simultánea, se detiene la introducción del silicato de sodio y se continúa introduciendo el ácido diluido durante aproximadamente 10 minutos, de forma que se lleve el pH del medio de reacción a un valor igual a 5,2. Después de 50 esta introducción de ácido, se mantiene la pasta de reacción obtenida durante 5 minutos con agitación.

La duración total de la reacción es de 101 minutos.

55 Se obtiene así una pasta o suspensión de sílice precipitada que a continuación se filtra y se lava mediante un filtro prensa de bandejas verticales, estando dichas bandejas equipadas con una membrana deformable que permite comprimir la torta de filtración por introducción de aire a presión; la pasta de sílice precipitada se filtra en primer lugar, siendo la presión al final de la filtración de 5,6 bares; la torta formada se lava a continuación con agua, luego se compacta por introducción de aire a una presión de 4 bares durante 30 segundos.

60 La torta obtenida se fluidifica a continuación por acción mecánica y química (adición simultánea de ácido sulfúrico y de una cantidad de aluminato de sodio correspondiente a una relación ponderal Al/SiO_2 de 0,28%). Después de esta operación de disgregación, la pasta resultante, de pH igual a 6,2 y de pérdidas por calcinación igual a 83,5% (por lo tanto una tasa de materia seca de 16,5% en peso), se atomiza por medio de un atomizador de boquilla.

65 Las características de la sílice P3 obtenida en forma de bolas sensiblemente esféricas son entonces las siguientes:

ES 2 198 055 T3

5	- superficie específica BET	215 m ² /g
	- superficie específica CTAB	197 m ² /g
	- volumen de poros V1 representado por los poros de $d \leq 400 \text{ \AA}$	1,02 cm ³ /g
	- volumen de poros V2 representado por los poros de $174 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$	0,27 cm ³ /g
	- relación V2/V1	26%
	- volumen de poros (V _{d1}) constituido por los poros de $d < 1 \mu\text{m}$	1,72 cm ³ /g
	- índice de finura (I.F.)	83 \AA
10	- volumen de poros V3 representado por los poros de $100 \text{ \AA} \leq d \leq 300 \text{ \AA}$	0,86 cm ³ /g
	- volumen de poros total (VPT)	3,14 cm ³ /g
	- DRT	0,30
	- absorción de aceite DOP	285 mL/100 g
15	- pH	6,6
	- tamaño medio de las partículas	210 μm

20 Se somete la sílice P3 al ensayo de dispersabilidad tal como se ha definido anteriormente en la descripción: presenta una tasa de finos (τ_f), es decir una proporción de partículas de tamaño inferior a $0,3 \mu\text{m}$, después de desaglomeración por ultrasonidos, de 55%.

25 Se somete la sílice P3 al ensayo de desaglomeración tal como se ha definido anteriormente en la descripción: después de desaglomeración por ultrasonidos, presenta un diámetro mediano (ϕ_{50}) de $6,4 \mu\text{m}$ y un factor de desaglomeración por ultrasonidos (F_D) de 9,1 mL.

30 Las características de las sílices preparadas en los ejemplos 1 a 5 anteriores, así como las de una sílice comercial, en forma de polvo y granulados, vendida por la Sociedad PPG INDUSTRIES, en este caso la HI-SIL[®] 2000 (denominada A3), y las de la sílice (denominada MP1), en forma de bolas sensiblemente esféricas, preparada en el ejemplo 12 de la solicitud de patente EP-A-0520862 (n^o de depósito 92,401.677.7) se recogen en la tabla 1 siguiente.

TABLA 1

	A1	A2	A3	MP1	P1	P2	P3
35	S _{BET} (m ² /g)	240	214	239	170	216	215
	S _{CTAB} (m ² /g)	200	190	212	160	192	197
40	V1 (cm ³ /g)	1,03	1,01	1,07	0,90	0,97	1,02
	V2 (cm ³ /g)	0,31	0,46	0,20	0,55	0,34	0,27
	V2/V1 (%)	30	46	19	61	35	26
45	Vd1 (cm ³ /g)	1,64	1,68	1,93	1,80	1,73	1,72
	I.F. (\AA)	76	91	76	120	87	83
50	τ_f (%)	30	44	29	78	57	55
	V3 (cm ³ /g)	0,85	0,85	0,88	0,77	0,86	0,86
	VPT (cm ³ /g)	3,16	3,11	2,70	3,00	3,15	3,14
55	DRT	0,33	0,32	0,32	0,28	0,30	0,30
	DOP (mL/100g)	256	256	295	276	295	285
60	PH	6,6	6,6	6,8	6,7	6,6	6,6
	Tamaño medio (μm)	220	215	*	260	190	210
	ϕ_{50} (μm)	12,0	9,0	12,9	4,3	5,2	6,4
65	F _D (mL)	3,0	4,5	2,0	6,5	14,4	9,1

* no medido

ES 2 198 055 T3

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la utilización y el comportamiento de las sílices según la invención y de sílices no conformes con la invención en una formulación para caucho industrial.

Se utiliza la formulación siguiente (las partes se expresan en peso):

- Caucho S.B.R. ⁽¹⁾ :	103
- Caucho B.R. 1220 ⁽²⁾ :	25
- Sílice	70 (80 en el caso de la MP1)
- ZnO ⁽³⁾ :	2,5
- Ácido esteárico:	2
- 6PPD ⁽⁴⁾ :	1,9
- CBS ⁽⁵⁾ :	1,7
- DPG ⁽⁶⁾ :	2
- Azufre ⁽⁷⁾ :	1,4
- Silano X50S ⁽⁸⁾ :	12,8

(1) Copolímero de estireno butadieno en disolución del tipo BUNA 1955S25 comercializado por la sociedad BAYER.

(2) Polímero de polibutadieno del tipo B.R. 1220 comercializado por la sociedad SHELL.

(3) Óxido de Zinc con calidad de caucho.

(4) N-(dimetil-1,3-butil)-N'-fenil-p-fenilen-diamina comercializada por la sociedad AKZO.

(5) N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida.

(6) Difenil-guanidina.

(7) Agente vulcanizante.

(8) Agente de acoplamiento sílice/caucho, sobre soporte de negro de carbón, comercializado por la sociedad DEGUSSA.

Las formulaciones se preparan de la forma siguiente, en dos fases:

Fase 1

En un mezclador interno (tipo BANBURY), se introduce por este orden y en los tiempos indicados entre paréntesis (aumentando la temperatura progresivamente de 60 a 160°C):

- S.B.R. y B.R.1220 (t_0) (60°C),
- 2/3 de la cantidad de la sílice y el X50S ($t_0 + 1$ min),
- el resto (1/3) de la sílice y el ácido esteárico ($t_0 + 2$ min).

La descarga del mezclador (caída de la mezcla) se hace cuando la temperatura de la cámara alcanza 160°C.

Fase 2

La mezcla obtenida al final de la fase 1 se vuelve a introducir en el mezclador interno ((t_0') a 60°C (la temperatura sube a continuación progresivamente).

Se introduce a continuación el ZnO activo y el 6PPD ($(t_0' + 30$ seg).

La descarga del mezclador (caída de la mezcla) se hace cuando la temperatura de la cámara alcanza 160°C. La mezcla se introduce entonces en un mezclador de cilindros, mantenidos a 40°C, para ser calandrada en él. En este mezclador se introduce el CBS, la DPG y el azufre.

Después de la homogeneización y tres pasadas de afinamiento, la mezcla final se calandra en forma de hojas de 2,5 a 3 mm de espesor.

ES 2 198 055 T3

Los resultados de los ensayos son los siguientes:

1.- *Propiedades reológicas*

5 Las medidas se realizan sobre las formulaciones en estado bruto a 170°C.

La instrumentación utilizada para realizar las medidas es un reómetro MONSANTO 100 S.

10 Los resultados se muestran en la tabla II siguiente.

TABLA II

	A1	A2	A3	MP1	P1	P2	P3
15 Acoplamiento mín. (1n.1b)	27	25	32	18	21	19	21
Acoplamiento máx. (1n.1b)	85	82	84	76	78	77	80

20 Las formulaciones obtenidas a partir de las sílices según la invención (P1, P2, P3) llevan:

- a valores más pequeños que los de las formulaciones preparadas a partir de las sílices A1, A2 y A3,
- 25 - a valores próximos de los de la formulación obtenida a partir de la sílice MP1.

Esto indica una gran facilidad de procesamiento de las mezclas preparadas a partir de las sílices según la invención, particularmente a nivel de las operaciones de extrusión y de calandrado a menudo realizadas durante la preparación de composiciones elastoméricas (menor gasto de energía para realizar la mezcla, mayor facilidad de inyección durante el mezclamiento, menor hinchamiento en la boquilla durante la extrusión, menor contracción en el calandrado, ...).

2.- *Propiedades mecánicas*

Las medidas se realizan sobre las formulaciones vulcanizadas.

35 La vulcanización se obtiene llevando las formulaciones a 150°C durante 40 minutos.

Se utilizan las normas siguientes:

- 40 (i) ensayos de tracción (módulos, resistencia a la ruptura) NF T 46-002 ó ISO 37-1.977 (DIN 53 504)
- (ii) ensayos de resistencia al desgarro NF T 46-007 (entalladura de 0,5 mm)

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla III siguiente.

45 TABLA III

	A1	A2	A3	MP1	P1	P2	P3
50 Módulo 100% (Mpa)	4,8	4,5	3,9	3,0	3,3	3,0	3,2
Módulo 300% (Mpa)	12,5	13,5	12,4	14,7	14,5	13,7	13,8
55 Mód. 300%/Mód. 100%	2,6	3,0	3,2	4,7	4,4	4,6	4,3
Resistencia a la ruptura (MPa)	13,0	17,5	17,1	19,4	13,5	20,2	19,6
60 Resistencia al desgarro (kN/M)	33,0	32,7	30,5	36,7	41,1	42,6	37,3

65 Estos últimos resultados muestran que las sílices según la invención proporcionan buenas propiedades mecánicas.

Por una parte, las sílices según la invención conducen a módulos 100% pequeños, prueba de una buena dispersión de la sílice, y a módulos 300% bastante elevados, prueba de una gran densidad de interacciones sílice/caucho. Además,

ES 2 198 055 T3

llevan a una relación módulo 300%/módulo 100% importante, es decir, a un compromiso muy bueno entre ambos módulos, prueba de un efecto de refuerzo bueno.

5 Por otra parte, el alto poder de refuerzo de las sílices según la invención se confirma también por los valores elevados obtenidos para la resistencia a la ruptura y la resistencia al desgarro.

Las sílices según la invención confieren de este modo un mejor nivel de prestaciones en el conjunto de las propiedades mecánicas.

10 3.- Propiedades dinámicas

Las medidas se realizan sobre formulaciones vulcanizadas.

15 La vulcanización se obtiene llevando las formulaciones a 150°C durante 40 minutos. Los resultados (que ilustran la tendencia al calentamiento) se recogen en la tabla IV siguiente (cuanto más pequeños son los valores, menor es la tendencia al calentamiento) Se ha indicado la instrumentación empleada para realizar las medidas.

TABLA IV

	A1	A2	A3	MP1	P1	P2	P3
Calentamiento interno (°C) ⁽¹⁾	111	92	101	84	89	84	88
25 Tangente <i>delta</i> 70°C ⁽²⁾	0,14	0,14	0,16	0,14	0,13	0,13	0,13

(1) Flexómetro GOORDRICH

(2) Viscoelastómetro INSTRON

30

La tendencia al calentamiento obtenida a partir de las sílices según la invención es bastante pequeña.

35 Es principalmente inferior a la observada con las sílices A1, A2 y A3 que tienen una superficie específica del mismo orden.

Es próxima a la observada con la sílice MP1 que presenta una superficie específica mucho menos elevada; la tangente *delta* es incluso inferior a la observada con esta última.

40

45

50

55

60

65

ES 2 198 055 T3

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una sílice precipitada según una de las reivindicaciones 13 a 25. del tipo que comprende hacer reaccionar un silicato con un agente acidificante por la que se obtiene una suspensión de sílice precipitada, y luego separar y secar esta suspensión, **caracterizado** porque:

- se realiza la precipitación de la manera siguiente:

(i) se forma un material de partida que comprende al menos una parte de la cantidad total del silicato involucrado en la reacción y al menos un electrólito, estando comprendida la concentración en silicato (expresada en SiO_2) en dicho material de partida entre 50 y 60 g/L,

(ii) se añade el agente acidificante a dicho material de partida hasta la obtención de un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 7 y 8,5,

(iii) se añade al medio de reacción el agente acidificante y, en caso necesario, simultáneamente la cantidad restante del silicato,

- la separación comprende una filtración y un lavado por medio de un filtro equipado con un medio de compactación,

- se seca por atomización una suspensión que presenta un tasa de materia seca inferior a 17% en peso.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicha concentración en silicato (expresada en SiO_2) en dicho material de partida está comprendida entre 55 y 60 g/L.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque dicho electrólito es sulfato de sodio, estando comprendida su concentración en el material de partida entre 12 y 20 g/L, particularmente entre 15 y 20 g/L.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque después de la adición simultánea de agente acidificante y de la cantidad restante de silicato, se añade al medio de reacción una cantidad suplementaria de agente acidificante, preferentemente hasta la obtención de un valor de pH del medio de reacción comprendido entre 4 y 6.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se introduce la cantidad total del silicato involucrado en la reacción en la etapa (i) y porque, en la etapa (iii), se añade agente acidificante hasta la obtención de un valor de pH del medio de reacción comprendido entre 4 y 6.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque se seca por atomización una suspensión que presenta una tasa de materia seca comprendida entre 14,5 y 16,5% en peso.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque dicho secado se efectúa por medio de un atomizador de boquilla.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la separación comprende una filtración, un lavado y luego una compactación, por medio de un filtro prensa.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque dicha compactación se efectúa por introducción de aire a una presión inferior a 4,5 bares durante 20 a 40 segundos, por ejemplo durante aproximadamente 30 segundos.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque dicha presión está comprendida entre 3,8 y 4,3 bares.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque el producto secado se muele a continuación, y luego eventualmente se aglomera.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque el producto secado se aglomera a continuación.

13. Sílice precipitada **caracterizada** porque posee:

- una superficie específica BET comprendida entre 185 y 250 m^2/g ,

- una superficie específica CTAB comprendida entre 180 y 240 m^2/g ,

- una distribución de poros tal que el volumen de poros V2, constituido por los poros cuyo diámetro está com-

ES 2 198 055 T3

prendido entre 175 y 275 Å, representa menos de 50% del volumen de poros V1, constituido por los poros de diámetro inferior o igual a 400 Å,

- un volumen de poros (V_{d1}), constituido por los poros de diámetro inferior a 1 μm , superior a 1,65 cm^3/g ,
- un índice de finura (I.F.) comprendido entre 70 y 100 Å,
- una tasa de finos (τ_f), después de desaglomeración por ultrasonidos, de al menos 50%.

14. Sílice según la reivindicación 13, **caracterizada** porque posee una distribución de poros tal que la relación $V2/V1$ es como máximo 0,45.

15. Sílice según una de las reivindicaciones 13 y 14, **caracterizada** porque presenta un volumen de poros (V_{d1}), constituido por los poros de diámetro inferior a 1 μm , de al menos 1,70 cm^3/g , preferentemente comprendido entre 1,70 y 1,80 cm^3/g .

16. Sílice según una de las reivindicaciones 13 a 15, **caracterizada** porque presenta un índice de finura (I.F.) comprendido entre 80 y 100 Å.

17. Sílice según una de las reivindicaciones 13 a 16, **caracterizada** porque presenta un diámetro mediano (ϕ_{50}), después de desaglomeración por ultrasonidos, inferior a 8,5 μm , preferentemente comprendido entre 5 y 7 μm .

18. Sílice según una de las reivindicaciones 13 a 17, **caracterizada** porque posee un factor de desaglomeración por ultrasonidos (F_D) superior a 5,5 mL, preferentemente superior a 9 mL.

19. Sílice según una de las reivindicaciones 13 a 18, **caracterizada** porque posee un volumen de poros ($V3$), constituido por los poros cuyo diámetro está comprendido entre 100 y 300 Å, de al menos 0,82 cm^3/g , particularmente de al menos 0,85 cm^3/g .

20. Sílice según una de las reivindicaciones 13 a 19, **caracterizada** porque posee un volumen de poros total (VPT) superior a 3,0 cm^3/g , por ejemplo comprendido entre 3,1 y 3,4 cm^3/g .

21. Sílice según una de las reivindicaciones 13 a 20, **caracterizada** porque presenta una densidad de relleno en estado apisonado (DRT) superior a 0,28, particularmente al menos igual a 0,30.

22. Sílice según una de las reivindicaciones 13 a 21, **caracterizada** porque posee una absorción de aceite DOP comprendida entre 230 y 330 mL/100 g, preferentemente entre 250 y 300 mL/100 g.

23. Sílice según una de las reivindicaciones 13 a 22, **caracterizada** porque se presenta en forma de bolas sensiblemente esféricas de tamaño medio de al menos 80 μm .

24. Sílice según una de las reivindicaciones 13 a 22, **caracterizada** porque se presenta en forma de polvo de tamaño medio de al menos 15 μm .

25. Sílice según una de las reivindicaciones 13 a 22, **caracterizada** porque se presenta en forma de granulados de tamaño medio de al menos 1 mm.

26. Utilización como carga de refuerzo para elastómeros de una sílice obtenida por el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, o de una sílice según una de las reivindicaciones 12 a 25.

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.
