

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 559**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02799118 .1**
- 96 Fecha de presentación: **24.12.2002**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1458646**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2004**

54 Título: **Procedimiento de preparación de sílice de precipitación con captación reducida de agua**

30 Prioridad:
26.12.2001 FR 0116881

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.03.2012

73 Titular/es:
**RHODIA CHIMIE
26 QUAI ALPHONSE LE GALLO
92100 BOULOGNE BILLANCOURT, FR**

72 Inventor/es:
**VALERO, Rémi y
CHEVALLIER, Yvonick**

74 Agente/Representante:
Ponti Sales, Adelaida

ES 2 377 559 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 sílice de precipitación con captación reducida de agua

- 5 [0001] La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de sílice de precipitación, que se presenta en especial en forma de polvos, de granulados o de bolas sensiblemente esféricas, y que captación reducida de agua.
- 10 [0002] En las composiciones de tipo elastómeras siliconas o de pastas de siliconas, se utilizan desde hace años, a título de carga de refuerzo, sílices de combustión, es decir sílices obtenidas mediante un procedimiento consistente en hacer reaccionar a alta temperatura compuestos de tipo tetraclorosilanos con hidrógeno y oxígeno, tales como las descritas por ejemplo en Angewandte Chemie, volumen 72, página 744 (1960).
- 15 [0003] Sin embargo, por su modo de obtención, las sílices de combustión son generalmente onerosas. Por ello, en las aplicaciones de refuerzo de matrices de silicona, se ha buscado rápidamente reemplazar al menos parcialmente estas sílices de precio elevado por unas sílices llamadas "de precipitación", obtenidas por precipitación de una sílice en medio acuoso a partir de un precursor tal como un silicato, en condiciones de pH adecuadas. Efectivamente, estas sílices son de menor coste y pueden presentar las características de dispersabilidad requeridas en el seno de una matriz a base de silicona.
- 20 [0004] Sin embargo, resulta que, en el caso más general, las sílices de precipitación presentan a menudo una fuerte afinidad hacia el agua. Ello parece al menos en parte debido a que el mecanismo empleado durante su precipitación, a menudo compleja, pone generalmente en juego fenómenos simultáneos, de nucleación, de crecimiento y de coagulación mal controlados, que conducen la mayoría de las veces a la formación, en la superficie de las partículas de sílice obtenidas, de agrupamientos Si-OH ávidas de agua.
- 25 [0005] De manera general, la afinidad de una sílice con respecto al agua se traduce en especial por su característica llamada de "captación de agua", que refleja la tendencia más o menos marcada que presentan las moléculas de agua a adsorberse sobre su superficie. Generalmente, la "captación de agua" de una sílice se mide mediante un test consistente en colocar una muestra de sílice previamente secada, generalmente a una concentración de humedad relativa muy reducida y a una temperatura superior a 100°C, en condiciones de humedad relativas determinadas y durante una duración predefinida, mediante la cual se hidrata la sílice, lo cual hace pasar la masa de la muestra de un valor inicial m (en el estado secado) hasta un valor final (m+dm). La "captación de agua", que corresponde a la cantidad de agua integrada en la muestra añadida a la masa de la muestra en el estado seco, es igual a la relación dm/m, expresada en porcentaje.
- 30 [0006] La "captación de agua" de una sílice es por lo tanto un valor relativo, que depende de las condiciones de secado y de hidratación empleadas en el test de captación de agua realizado. De tal manera que se pueda establecer una definición unívoca de esta característica en el sentido de la invención, en todo lo que sigue de la descripción, solamente se designará específicamente por "captación de agua de una sílice" la relación dm/m expresada en porcentaje calculado para una muestra de sílice sometida a las condiciones siguientes durante el test:
- 35 - secado preliminar: 8 horas, a 105°C;
- hidratación: 24 horas, a 20 °C, y bajo una humedad relativa de 70%.
- [0007] De este modo, para determinar, en el sentido de la invención, la "captación de agua" de una sílice, el protocolo experimental empleado puede típicamente consistir en:
- 40 - pesar exactamente aproximadamente 2 g de la sílice a verificar;
- 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 secada obtenida tras este secado;
- disponer durante 24 horas, a 20 °C, la sílice secada obtenida en un recipiente cerrado (por ejemplo en un desecador) que contiene una mezcla agua/ glicerina con un ratio másica agua/ glicerina de 35/65, de manera que la humedad relativa del medio cerrado sea de 70%;
- 45 - determinar la masa (m+dm) de la sílice obtenida después de este tratamiento de 24 horas a 70% de humedad relativa, efectuándose la medida de esta masa inmediatamente tras haber sacado la sílice del desecador, de tal manera que se pueda evitar una variación de la masa de la sílice bajo la influencia del cambio de higrometría entre el medio a 70% de humedad relativa y la atmósfera del laboratorio.
- 50 [0008] En el sentido de la definición de la invención, las sílices de precipitación más usuales presentan generalmente captaciones de agua superiores a 7 %, y la mayoría de las veces superiores a 9 %. Así, las captaciones de agua de las sílices de precipitación usuales son típicamente del orden de 8 a 10%, y es poco frecuente que haya sílices de precipitación con captaciones de agua inferiores a 6,5 %.

- 5 **[0009]** Una afinidad con el agua como esta es a menudo molesta en el marco de una utilización para el refuerzo de matrices de silicona. Efectivamente, es generalmente preferible que una sílice destinada a reforzar una matriz silicona esté caracterizada por una afinidad con respecto al agua lo más reducida posible. Además, en el caso particular de elastómeros de silicona utilizados a título de aislantes, en el cableado eléctrico por ejemplo, es necesario que las sílices utilizadas a título de carga contengan la mínima agua posible, en particular de tal manera que pueda no degradar las propiedades dieléctricas del material.
- 10 **[0010]** Además, la presencia de agua en una sílice utilizada a título de carga de refuerzo en una matriz silicona, es susceptible de conducir a la formación de burbujas en dicha matriz cuando esta se conforma por extrusión, lo cual constituye un defecto inaceptable en la pieza extruída.
- 15 **[0011]** Teniendo en cuenta estos elementos, parece por lo tanto que las sílices de precipitaciones destinadas a ser utilizadas a título de carga de refuerzo en matrices a base de silicona deben ventajosamente tener no solamente una elevada dispersabilidad en el seno de tales matrices, sino también valores de captación de agua lo más bajos posibles.
- 20 **0012]** Sin embargo, las sílices de precipitación del estado de la técnica presentan raramente estas características.
- 25 **[0013]** Por lo tanto, para que se puedan suministrar sílices que den respuesta a la doble exigencia de dispersabilidad en una matriz a base de silicona y de reducida afinidad con respecto al agua, se ha previsto tratar las sílices de precipitación conocidas, con elevadas captaciones en agua, de tal manera que puedan disminuir su afinidad con el agua.
- 30 **[0014]** En este marco, se ha propuesto por ejemplo hacer hidrofóbica la superficie de sílices de precipitación, en especial empleando agentes de tipo silanos o silazanos, como en la solicitud FR 2 356 596. Sin embargo, este tipo de tratamiento de hidrofobización es generalmente relativamente costoso.
- 35 **[0015]** Otra solución en el marco del tratamiento de sílices de precipitación con elevadas captaciones en agua, descrita en la solicitud EP 0 280 623, consiste en tratar térmicamente una sílice de precipitación a 700-950°C, preferentemente empleando la sílice inicial en la forma de bolas en un horno rotativo inclinado. Este procedimiento es ciertamente menos oneroso que el de FR 2 356 596, pero implica sin embargo, también aquí, la realización de dos etapas distintas de preparación y de tratamiento ulteriores, lo cual se traduce en términos de costes durante una realización industrial.
- 40 **[0016]** Sin embargo, los inventores acaban de descubrir que una sílice de precipitación que presenta características de dispersabilidad y de captación de agua especialmente adaptadas a una realización para el refuerzo de matrices a base de silicones puede ser realizada según un procedimiento de precipitación de sílice, sin que sea necesario realizar un tratamiento ulterior de la sílice de precipitación obtenida.
- 45 **[0017]** Más concretamente, los trabajos de los inventores han permitido poner en evidencia que era posible realizar sílices de precipitación que presentaran una buena dispersabilidad en el seno de una matriz a base de silicona y caracterizadas por unas captaciones de agua inferior 6%, con la condición de realizar la reacción de precipitación de la sílice en condiciones controladas, a diferencia de lo que muestran las solicitudes WO 95/0127 y WO 95/09128 en especial que llevan a cabo la reacción de precipitación en medio diluido, y manteniendo el pH del medio de reacción a un valor del orden de 7,5 durante la formación de la sílice.
- 50 **[0018]** Los resultados obtenidos por los inventores en lo relativo a los valores de captación de agua son especialmente sorprendentes. Efectivamente, actualmente, las sílices más interesantes obtenidas tras los procesos de precipitación del estado de la técnica tienen como mínimo valores de captación de agua comprendidos entre 6,5 y 7 %.
- [0019]** A partir de este descubrimiento, el objetivo de la presente invención es suministrar un nuevo procedimiento de preparación de sílice de precipitación, de simple realización y económica, y que permite obtener sílices que presentan a la vez buenas características de dispersabilidad, en particular en el seno de matrices a base de silicona, y una muy reducida afinidad con respecto al agua. Las sílices de precipitación obtenidas mediante este procedimiento son utilizables a título de agentes de refuerzo en matrices polímeras a base de siliconas, y en particular en matrices elastómeras a base de siliconas destinadas a asegurar la función de aislante, por ejemplo en el enfundado de cables eléctricos.
- [0020]** Así, la presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de una sílice de precipitación con captación de agua reducida, que comprende las etapas sucesivas consistentes en:
- (a) realizar un pie de cuba inicial que comprende un silicato, siendo la concentración en silicato en dicho pie de cuba, expresada en equivalente SiO₂, inferior a 15 g/L;

- (b) por adición de un agente acidificante, llevar el pH del medio hasta un valor comprendido entre 7 y 8, preferentemente hasta un valor comprendido entre 7,2 y 7,8, y ventajosamente entre 7,3 y 7,7 (típicamente hasta un valor sensiblemente igual a 7,5);
- 5 (c) en el medio así realizado, realizar la adición simultánea de un silicato y de un agente acidificante, escogiéndose las cantidades respectivas de silicato y de agente acidificante añadidas en el transcurso del tiempo específicamente de manera que, durante toda la duración de la adición: - el pH del medio de reacción permanece comprendido entre 7 y 8, y ventajosamente entre 7,2 y 7,8; y - la concentración en silicio en el medio, expresada en equivalente SiO₂ permanece inferior o igual a 35 g/L;
- 10 (d) añadir un agente acidificante al medio obtenido tras la etapa (c) de tal manera que pueda porter el medio tiene un pH comprendido entre 3 y 6,5; y
- (e) filtrar la dispersión acuosa de sílice obtenida, secar la torta de filtración realizado tras la filtración, preferentemente lavándola, previamente, de modo que se obtiene dicha sílice de precipitación con captación de agua reducida en forma sólida.
- 15 **[0021]** Los silicatos empleados en las etapas (a) y (c) del procedimiento de la invención pueden escogerse entre todas las formas corrientes de silicatos, y en especial entre los metasilicatos o los disilicatos. Ventajosamente, los silicatos utilizados según la invención son unos silicatos alcalinos, como por ejemplo los silicatos de sodio o de potasio.
- 20 **[0022]** De manera especialmente preferida, el silicato de la etapa (a) es un silicato de sodio, igual que aquel añadido durante la etapa (c). El silicato de sodio empleado se caracteriza generalmente por una relación de ponderación SiO₂/Na₂O comprendida entre 2 y 4, ventajosamente entre 3 y 3,6, estando esta relación de ponderación SiO₂/Na₂O preferentemente comprendida entre 3,3 y 3,5 (típicamente esta relación es sensiblemente igual a 3,4).
- 25 **[0023]** El pie de cuba de la etapa (a) del procedimiento de la invención se presenta la mayoría de las veces en la forma de una solución acuosa de silicato cuya concentración es, de manera característica, inferior o igual a 15 g/L. Típicamente, siendo la concentración en silicato en el pie de cuba de la etapa (a), expresada en equivalente SiO₂, está comprendida entre 1 g/L y 15 g/L. Esta concentración de silicato en el pie de cuba de la etapa (a), expresada en equivalente SiO₂ es ventajosamente inferior o igual a 10 g/L, y preferentemente inferior o igual a 9 g/L.
- 30 **[0024]** El pie de cuba de la etapa (a) tiene generalmente un pH del orden de 9 a 13. La etapa (b) del procedimiento de la invención consiste específicamente en hacer disminuir este valor del pH, por adición de un agente acidificante, de tal manera que pueda llevar el pH del medio al intervalo que va desde 7 a 8, donde los inventores han puesto en evidencia que la reacción de precipitación de la sílice se efectúa de manera óptima. Por "agente acidificante", se entiende, en el sentido de la invención, cualquier compuesto ácido mineral u orgánico susceptible de poder conducir a una disminución del pH del pie de cuba. Así, a título de agente acidificante, se puede ventajosamente emplear un ácido mineral tal como el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico o el ácido nítrico, o incluso también un ácido orgánico tal como el ácido acético, el ácido fórmico o el ácido carbónico.
- 35 **[0025]** De manera ventajosa, no se añade ningún electrolito en el transcurso del procedimiento de preparación según la invención, en particular en la etapa (a). El término electrolito se entiende aquí en su acepción normal, es decir que designa 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 alcalino-térreo, en especial la sal del metal de silicato de partida y del agente acidificante, por ejemplo el cloruro de sodio en el caso de la reacción de un silicato de sodio con ácido clorhídrico o, preferentemente, el sulfato de sodio en el caso de la reacción de un silicato de sodio con el ácido sulfúrico.
- 40 **[0026]** El agente acidificante empleado en la etapa (b) del procedimiento de la invención es preferentemente ácido sulfúrico, en particular cuando el silicato presente en el pie de cuba inicial es un silicato alcalino. De manera general, el agente acidificante de la etapa (b) es la mayoría de las veces introducido en la forma de una solución acuosa, preferentemente diluida, generalmente de normalidad comprendida entre 0,25 N y 8 N. Así, en la etapa (b), la disminución del pH del medio puede ventajosamente ser realizada por adición de una solución acuosa de ácido sulfúrico de concentración comprendida entre 10 g/L y 350 g/L, y preferentemente entre 50 g/L y 250 g/L.
- 45 **[0027]** Cualquiera que sea la naturaleza exacta del agente acidificante de la etapa (b), este agente acidificante debe ser empleado de manera tal que su adición conduzca a una disminución del pH del medio hasta un valor comprendido entre 7 y 8. La cantidad de agente acidificante a emplear en este marco se determina generalmente en la práctica midiendo la evolución del pH en el transcurso de la adición, prosiguiéndose la adición del agente acidificante de la etapa (b) hasta que el pH alcance el valor buscado.
- 50 **[0028]** Ventajosamente, en el procedimiento de la invención, la disminución de pH de la etapa (b) se efectúa por adición del agente acidificante en el pie de cuba previamente llevado a una temperatura comprendida entre 50 y 100 °C, y preferentemente a una temperatura superior o igual a 90°C.
- 55

[0029] Por otro lado, la adición de la etapa (b) se efectúa preferentemente de manera progresiva, es decir ventajosamente, por regla general, con una duración de adición comprendida entre 3 y 60 minutos, la mayoría de las veces al menos igual a 5 minutos, y preferentemente al menos igual a 10 minutos. Esta duración de adición es sin embargo ventajosamente inferior a 30 minutos.

5 **[0030]** Según un modo particular de realización concebible para la etapa (b), esta etapa puede incluir un proceso de maduración, que, en este caso, se hace dejando que el medio evolucione durante una duración generalmente comprendida entre 5 minutos y 30 minutos, preferentemente a una temperatura comprendida entre 90 y 100°C, entendiéndose que, después de esta maduración, el pH medio de reacción está adaptado si es necesario, en especial por adición de un agente acidificante, de manera que tras la etapa (b) el pH del medio se sitúa en la gama de pH comprendida entre 7 y 8, y ventajosamente en las gamas preferentes precisadas.

10 **[0031]** Tras la etapa (b), mediante la cual el pH del medio de reacción se lleva a la zona preferente de 7 a 8, y preferentemente en los entornos de 7,5, la etapa (c) del procedimiento de la invención consiste en continuar con el proceso de precipitación de sílice, introduciendo silicato adicional, y manteniendo específicamente el pH del medio en la zona comprendida entre 7 y 8, preferentemente a un valor sensiblemente constante, siendo entonces este valor constante preferentemente cercano de 7,5, es decir generalmente comprendido entre 7,3 y 7,7.

15 **[0032]** Para ello, el silicato de la etapa (c) se introduce conjuntamente con un agente acidificante, que se opone al aumento de pH que se observaría añadiendo solamente el silicato. Preferentemente, la etapa (c) del procedimiento de la invención se lleva a cabo inmediatamente después de la obtención para el medio del pH buscado en la etapa (b).

20 **[0033]** La "adición simultánea" del silicato y del agente acidificante que se realiza durante la etapa (c) consiste ventajosamente en una adición continua de silicato en el medio en el transcurso de la cual se mide el pH del medio, y durante la cual se regula el valor de este pH por introducción del agente acidificante, pudiendo esta introducción del agente acidificante por ejemplo ser realizada a partir del momento en que el pH del medio se vuelve superior a un valor de control comprendido entre 7 y 8, fijándose este valor de control generalmente en los alrededores de 7,5. De este modo, se llega a mantener en el medio un valor sensiblemente constante del pH, es decir variando ventajosamente a +/- 0,2 unidad de pH (preferentemente a +/- 0,1 unidad de pH) alrededor de un valor fijo, generalmente comprendido entre 7,3 y 7,7.

25 **[0034]** Alternativamente, la adición simultánea de la etapa (c) puede también consistir en una adición continua de agente acidificante en el medio, ajustándose entonces el pH en el transcurso de la adición por introducción del silicato pudiendo esta introducción del silicato en este caso también realizarse por ejemplo a partir del momento en que el pH del medio se vuelve inferior a un valor de control comprendido entre 7 y 8, fijado la mayoría de las veces en los alrededores de 7,5. De este modo, también se llega a mantener el medio a un pH sensiblemente constante, es decir variando ventajosamente a +/- 0,2 unidad de pH (preferentemente a +/- 0,1 unidad de pH) alrededor de un valor fijo, generalmente comprendido entre 7,3 y 7,7.

30 **[0035]** Según otro modo adicional de realización concebible, la adición simultánea de la etapa (c) puede también consistir en una adición continua a la vez de agente acidificante y de silicato, con concentraciones y caudales calculados de manera que, durante toda la duración de la adición, el pH del medio permanece comprendido entre 7 y 8, y preferentemente entre 7,2 y 7,8. En este caso, el pH del medio tiene generalmente tendencia a evolucionar en el transcurso de la etapa (c), permaneciendo en la gama precisada, pero puede, en determinados casos, permanecer sensiblemente igual a un valor constante, ventajosamente del orden de 7,5. En este marco, se prefiere generalmente que, a lo largo de toda la etapa (c), los caudales instantáneos correspondientes a la cantidad de funciones silicatos (expresadas en equivalente molar de NaOH) introducidas por segundo (indicada dS), y la cantidad de funciones ácidas (en moles) introducidas por segundo (indicada dA), sean tales que la relación dS/dA permanezca comprendida entre 1,01 y 1,09, y preferentemente entre 1,02 y 1,07.

35 **[0036]** Cualquiera que sea el modo exacto de realización de la etapa (c), el silicato y el agente acidificante utilizados son la mayoría de las veces idénticos a aquellos empleados en las etapas (a) y (b). Así, el silicato de la etapa (c) es preferentemente un silicato alcalino, ventajosamente un silicato de sodio, y el agente acidificante es preferentemente un ácido mineral fuerte, la mayoría de las veces ácido sulfúrico.

40 **[0037]** En la medida en que, durante la adición simultánea de la etapa (c), la concentración en silicio en el medio (expresada en equivalente SiO₂ debe, de manera característica, ser mantenida inferior o igual a 35 g/L, el silicato introducido en el medio de reacción durante la etapa (c) está generalmente en la forma de una solución acuosa diluida, es decir de concentración, expresada en equivalente SiO₂, ventajosamente comprendida entre 10 g/L y 360 g/L, preferentemente inferior a 300 g/L y ventajosamente inferior a 270 g/L, y ello muy especialmente cuando se utilizan silicatos alcalinos tales como los silicatos de sodio. De la misma manera, el agente acidificante está la mayoría de las veces en la forma de una solución acuosa diluida, que tiene generalmente una normalidad comprendida entre 0,25 N y 8 N, y preferentemente entre 0,5 N y 4 N. Así, en el caso específica de la utilización de una solución acuosa de ácido sulfúrico a título de agente acidificante de la etapa (c), por ejemplo, la concentración de la solución está ventajosamente comprendida entre 25 g/L y 380 g/L, y preferentemente entre 50 g/L y 300 g/L.

- [0038] Hay que destacar que, teniendo en cuenta la realización de concentraciones diluidas en el medio de precipitación de las sílices del procedimiento según la invención, las concentraciones en sales en este medio, en especial ligadas a la reacción del silicato y del agente acidificante, son de manera característica, extremadamente reducidas, lo cual se traduce en una reducida fuerza iónica en el seno del medio de precipitación empleado.
- 5 [0039] Sin pretender relacionarlo con ninguna particular, parece que puede anticiparse que el control del pH y de las concentraciones empleadas según la invención permiten minimizar la formación de agrupamientos de superficie SiOH que se forman generalmente en cantidades importantes en los procesos del estado de la técnica que no emplean a un tal control. La invención permite así obtener sílices de precipitación que presentan captaciones de agua extremadamente reducidas.
- 10 [0040] De tal manera que se pueda mejorar aún más el control de la formación de sílice, los inventores han puesto en evidencia que era especialmente ventajoso realizar la adición simultánea de la etapa (c), con caudales de silicato y de agente acidificante relativamente reducidos, es decir, la mayoría de las veces, con una duración de adición de la etapa (c) preferentemente comprendida entre 15 y 300 minutos, y preferentemente entre 30 y 100 minutos. Estas duraciones de adición conducen efectivamente generalmente a la obtención de partículas de sílices que presentan
- 15 tasas de agrupamientos Si-OH en superficie extremadamente reducidas.
- [0041] De manera general, la etapa (c) del procedimiento de la invención se lleva a cabo ventajosamente bajo agitación y preferentemente a una temperatura comprendida entre 50 y 100°C, y generalmente a la misma temperatura que la adición de la etapa (b). Así, la temperatura de realización de la etapa (c) puede ventajosamente estar comprendida entre 90 y 100°C, y es preferentemente del orden de 95°C.
- 20 [0042] Según una variante particular del procedimiento de la invención, se puede introducir en el medio de reacción, en el transcurso de la etapa (c), preferentemente al final de esta etapa (es decir típicamente durante el periodo correspondiente al último cuarto de esta etapa, generalmente en el transcurso de los 5 a 15 últimos minutos de esta etapa) un compuesto a base de aluminio, preferentemente una sal de naturaleza ácida tal como un sulfato de aluminio, o, alternativamente, un compuesto de naturaleza básica tal como un aluminato de sodio. La adición de este
- 25 compuesto a base de aluminio puede, entre otros, conducir a una mejora de las características de captación de agua de la sílice obtenida, y, en el marco específico de la realización de ácido sulfúrico a título de agente acidificante, permite disminuir la concentración de sulfato en la sílice obtenida tras el procedimiento de la invención. La cantidad de compuesto de aluminio introducida en este marco es generalmente tal que en el seno del medio de reacción, el ratio Al/SiO₂ está comprendido entre 0,1 y 1 % en masa, siendo este ratio preferentemente como máximo igual a 0,6%, y preferentemente inferior o igual a 0,5%.
- 30 [0043] Cualquiera que sea el modo exacto de realización de la etapa (c), tras esta etapa, el medio de reacción está específicamente a un pH comprendido entre 7 y 8, y preferentemente del orden de 7,5.
- [0044] En función de las aplicaciones concebidas para la sílice preparada según el procedimiento de la invención, la etapa (d) de acidificación del medio en la zona de pH de 3 a 6,5 puede ser modulada por la cantidad de agente acidificante añadido. Preferentemente, el pH del medio alcanzado tras la etapa (d) está comprendido entre 3,5 y 5,5.
- 35 [0045] El agente acidificante de la etapa (d) puede indiferentemente ser idéntico o diferente de aquel o aquellos empleados en las etapas (b) y (c). Preferentemente, este agente acidificante de la etapa (d) se introduce en el medio en la forma de una solución acuosa de normalidad comprendida entre 0,25 y 8 N. Ventajosamente, se trata de una solución acuosa de ácido sulfúrico, generalmente a una concentración comprendida entre 25 y 380 g/L según el
- 40 caso.
- [0046] La mayoría de las veces, la temperatura a la cual se lleva a cabo la eventual etapa (d) está comprendida entre 50 y 100°C, y puede así ser idéntica a aquella realización durante la etapa (c) precedente.
- [0047] Generalmente, se prefiere por otro lado que el conjunto de las etapas (a), (b), (c) y (d) del procedimiento se
- 45 lleven a cabo a una temperatura de 90 y 100°C, y ventajosamente a una temperatura comprendida entre 93 y 97°C, y aún más ventajosamente a una temperatura sensiblemente igual a 95°C a lo largo de todo el procedimiento.
- [0048] Según una variante ventajosa del procedimiento de la invención, las dispersiones acuosas de sílice obtenidas tras las etapas (c) y (d) pueden ser sometidas a una etapa de maduración, generalmente realizada, en su defecto, dejando el medio, preferentemente bajo agitación, a una temperatura comprendida entre 90 y 100 °C, durante una duración que puede estar ventajosamente comprendida entre 15 minutos y 240 minutos, y preferentemente durante
- 50 una duración superior a 30 minutos, siendo la temperatura durante el maduración preferentemente sensiblemente constante (en este caso, ventajosamente sensiblemente igual a 95°C), o bien creciente (generalmente por meseta(s) en este caso) en la gama de temperaturas que va de 90 a 100°C.
- [0049] Hay que destacar que la adición de un compuesto de aluminio, en especial de tipo sulfato de aluminio, que es concebible al final de la etapa (c) puede también llevarse a cabo en el transcurso de la etapa (d), o bien también en
- 55 el transcurso de la etapa de maduración ulterior, cuando esta etapa se realiza. Así, de manera general, esta adición de un compuesto a base de aluminio en el medio puede ocurrir entre la etapa (c) y la etapa (e).

[0050] La etapa (e) del procedimiento de la invención consiste, de manera global, en recuperar una sílice en forma sólida a partir de la dispersión obtenida tras las etapas anteriores.

5 **[0051]** La mayoría de las veces, durante esta etapa (e), la dispersión obtenida tras la etapa (d) y de la eventual etapa de maduración ulterior, se somete a una filtración en filtro prensado o a una filtración bajo vacío utilizando un filtro rotativo, un filtro de bande, o incluso un filtro plano, llevando esta filtración a la obtención de una "torta de sílice", es decir un puré de sílice con concentración en agua relativamente importante. La torta de sílice obtenida se somete entonces la mayoría de las veces a una etapa de lavado, generalmente con agua, para reducir su concentración en sales, y es a continuación sometida a un secado, en especial mediante una atomización adaptada, y por ejemplo con ayuda de un atomizador de turbinas, de tobera, de presión líquida o con dos fluidos.

10 **[0052]** En este marco, se divide en capas generalmente la torta de sílice previamente, de tal manera que pueda formar una puré de sílice de viscosidad suficientemente reducida, para asegurar su bombeo hasta el atomizador. Este puré presenta preferentemente una pérdida bajo fuego 1000°C inferior o igual a 82% en masa.

15 **[0053]** En este caso, la operación de división en capas puede por ejemplo realizarse haciendo pasar la torta de filtración en un triturador de tipo molino coloidal o de bolas, o también sometiéndola a una desagregación por ultrasonidos. En particular en el marco de una torta de sílice obtenida por filtración con filtro prensado, es ventajoso emplear durante la etapa de división en capas un proceso de agitación bajo cizallamiento elevado, por ejemplo de tipo contra-rotativo. Se puede concebir la adición de un compuesto a base de aluminio para facilitar la operación de división en capas.

20 **[0054]** La mayoría de las veces, el puré de reducida viscosidad proveniente de una tal división en capas se presenta en la forma de una dispersión acuosa de sílice que es directamente bombeada hacia un atomizador para la etapa (e). Sin embargo, se puede también conducir llevar a cabo la etapa (e) ulteriormente, en especial en otro lugar de explotación. Efectivamente, el puré de reducida viscosidad obtenido tras la división en capas constituye en el caso general una composición acuosa de sílice fácilmente transportable y almacenable, y que puede en cualquier momento, bajo el efecto de una restricción mecánica suficiente, ser conformada en una dispersión de sílice de viscosidad suficientemente fluida para ser bombeada, y luego secada por atomización. Esta composición acuosa de sílice específica constituye un objeto particular de la presente invención.

25 **[0055]** En particular, cuando se obtiene por secado de una torta de filtración dividida en capas de pérdida con fuego inferior a 82%, la sílice precipitada obtenida según el procedimiento de la invención puede presentarse en la forma de bolas sensiblemente esféricas, que tienen un diámetro medio que se sitúa preferentemente entre 80 y 350 μm , ventajosamente entre 150 y 280 μm . Este tamaño medio de las bolas se determina según la norma NF X 11507 (diciembre 1970) por tamizado en seco y determinación del diámetro correspondiente con un rechazo acumulado a 50 %. La densidad de relleno en el estado aposentado (DRT) de este tipo de bolas, medida según la norma NF T 30 042, es, en general, de al menos 0,2 y está típicamente comprendida entre 0,25 y 0,3. Por otro lado, estas bolas presentan habitualmente un volumen poroso total de al menos 3 cm^3/g , ventajosamente comprendido entre 3,5 y 4,5 cm^3/g , midiéndose este volumen poroso por porosimetría al mercurio (habiéndose secado las muestras verificadas durante 2 horas a 200°C en estufa, y luego desgasadas inmediatamente bajo vacío, en los 5 minutos según la salida de la estufa), y habiéndose calculado los diámetros de los poros mediante la relación de WASHBURN con un ángulo de contacto teta igual a 140°C y una tensión superficial gamma igual a 484 Din/cm (porosímetro MICROMERITICS 9300).

30 **[0056]** Este tipo de bola puede ser sometida a un triturado ulterior, de tal manera que se pueda obtener sílice de precipitación en la forma de un polvo en el seno del cual las partículas pueden presentarse, en función de la intensidad del triturado, un tamaño medio comprendido entre 3 y 15 micras.

35 **[0057]** De manera más general, en función del tipo de secado realizado, las sílices de precipitación obtenidas tras la etapa (e) pueden presentarse en la forma de polvos de partículas isotropas o anisotropas, que presentan dimensiones medias que pueden por regla general estar comprendidas entre 3 y 350 micras. La densidad de relleno en el estado aposentado (DRT) de estos polvos, medida según la norma NF T 30 042, está generalmente comprendida entre 0,1 y 0,3. Por otro lado, estos polvos presentan habitualmente un volumen poroso total, tal como se ha definido antes para las bolas ventajosamente comprendido entre 3 y 6 cm^3/g .

40 **[0058]** En el marco de la preparación de sílice específicamente destinada a una utilización en el refuerzo de matrices a base de silicona, se prefiere que la sílice realizada se presente en la forma de partículas de tamaño medio comprendido entre 3 y 30 micras, y preferentemente entre 5 y 15 micras. De tal manera que se puedan alcanzar estas granulometrías, se puede utilizar cualquier tipo de sílice obtenida según el procedimiento de la invención, someterla a una eventual etapa de triturado, y luego, si es necesario, separar las diferentes granulometrías presentes en el seno de la sílice obtenida, por ejemplo por realización de tamices vibradores que tienen tamaños de mallas adaptadas, pudiendo las partículas de tamaño demasiado importante ser recuperadas y reenviadas al triturado.

- 5 **[0059]** Las sílices secadas obtenidas tras la etapa (e) pueden también ser sometidas a una etapa de aglomeración, en especial por compresión directa, por granulación en vía húmeda (es decir con utilización de un ligante tal como agua), por extrusión y, preferentemente, por compactado en seco. Cuando se emplea esta última técnica, puede resultar ventajoso, antes de proceder al compactado, de desairear (operación también llamada predensificación o desgasado) los productos pulverulentos para eliminar el aire incluido en estos y asegurar un compactado más regular. Tras la etapa de aglomeración, los productos pueden ser calibrados a un tamaño deseado, por ejemplo por tamizado, luego condicionados para una utilización ulterior. La sílice precipitada compactada susceptible de ser obtenida según este modo de realización particular de la invención se presenta ventajosamente en la forma de granulados. En este caso, estos granulados pueden presentarse en las formas más diversas. A título de ejemplo, se puede en especial citar las formas esférica, cilíndrica, paralelepípedica, de pastilla, de plaqueta, de bolita, de extruido con sección circular o polilobulada. Las dimensiones medias de estos granulados están preferentemente comprendidas entre 2 mm y 20 mm. Por otro lado, la densidad de relleno en el estado aposentado de dichos granulados, medida según la norma NF T 30 042, es en general de al menos 0,15 y puede ir hasta 0,35, y estos granulados presentan generalmente un volumen poroso total comprendido entre 2,5 y 4,5 cm³/g.
- 10 **[0060]** Cualquiera que sea la forma en la cual se presentan, las sílices de precipitación obtenidas tras el procedimiento de la invención tienen generalmente un muy reducida valor de captación de agua en el sentido de la invención, asociado en especial a una superficie específica importante y una reducida densidad, que le confiere una elevada dispersabilidad en especial en el seno de matrices elastómeras a base de silicona, lo cual las hace especialmente adaptadas para una utilización a título de carga de refuerzo en una matriz a base de silicona.
- 15 **[0061]** Así, la mayoría de las veces, el procedimiento de la invención conduce a la obtención de sílices de precipitación que tienen una captación de agua inferior a 6%. Se recuerda que la captación de agua a la cual se hace referencia aquí es la captación de agua en el sentido de la invención, medida según el test de secado/hidratación definido anteriormente. En la mayor parte de los casos, la captación de agua de las sílices obtenidas según el procedimiento de la invención es inferior o igual a 5,9%, y generalmente inferior a 5,8%. Así, de manera especialmente ventajosa, la captación de agua de las sílices obtenidas según el procedimiento de la invención puede ser inferior o igual a 5,7%, e incluso inferior o igual a 5,5%. Ventajosamente, es inferior o igual a 5,4%, incluso inferior o igual a 5,3%. En el caso el más general, permanece sin embargo la mayoría de las veces superior a 4%, y generalmente superior a 4,5%.
- 20 **[0062]** Además de esta reducida captación de agua, las sílices obtenidas según el procedimiento de la invención son generalmente tales que tras un tratamiento térmica a 105°C durante 8 horas, presentan una concentración en agua residual generalmente comprendida entre 2 y 4 % en masa con respecto a la masa total de la muestra, preferentemente inferior a 3% en masa con respecto a la masa total de la muestra, y ventajosamente inferior a 2,7 % en masa con respecto a la masa total de la muestra.
- 25 **[0063]** Por otro lado, las sílices de precipitaciones obtenidas según el procedimiento de la invención tienen generalmente una superficie específica BET, tal como se mide según la método BRUNAUER-EMMET-TELLER descrita en el Journal of the American Chemical Society, vol. 60, página 309 (febrero 1938), superior a 100 m²/g, y preferentemente al menos igual a 120 m²/g. Esta superficie específica BET es ventajosamente al menos igual a 150 m²/g, pero permanece generalmente inferior o igual a 200 m²/g. Así, está típicamente comprendida entre 120 y 185 m²/g.
- 30 **[0064]** Las sílices obtenidas según el procedimiento de la invención pueden también caracterizarse por una superficie específica llamada CTAB, determinada por adsorción de bromuro de cetil-trimetilamonio a pH=9, según la norma NFT 45007 (noviembre 1987). Generalmente, la superficie específica CTAB de las sílices obtenidas según el procedimiento de la invención está comprendida entre 100 y 200 m²/g, y es ventajosamente al menos igual a 110 m²/g, y preferentemente al menos igual a 130 m²/g. Puede así estar típicamente comprendida entre 120 y 185 m²/g.
- 35 **[0065]** Por otro lado, las sílices obtenidas según el procedimiento de la invención se caracterizan generalmente por una toma de aceite DOP, determinada según la norma NFT 30-022 (marzo 1953), empleando dioctilftalato, comprendida entre 150 ml/100g y 300 ml/100g, y preferentemente superior a 200 ml/100g.
- 40 **[0066]** Las sílices de precipitación obtenidas con el procedimiento de la invención contienen generalmente, al menos en el estado de trazas, una sal resultante de la acción de los agentes acidificantes empleados en los silicatos utilizados. Así, cuando el procedimiento de la invención emplea específicamente un silicato alcalino como precursor de la sílice y ácido sulfúrico a título de agente acidificante, las sílices de precipitación contienen un sulfato alcalino. Generalmente, la concentración en sulfato alcalino en las sílices así obtenidas es relativamente reducida, la mayoría de las veces de modo que la masa de los iones sulfatos presentes represente generalmente como máximo 0,5 % en masa con respecto a la masa total del material seco (típicamente entre 0,1 y 0,5 % en masa con respecto a la masa total del material seco). Esta concentración en iones sulfato puede reducirse aún más efectuando una filtración seguida de un lavado a presión de la torta de sílice durante la etapa (e) del procedimiento. En este caso, la masa de los iones sulfato presentes representa generalmente entre 0,05 y 0,4 % en masa con respecto a la masa total del material seco, y es ventajosamente inferior a 0,3 %, preferentemente inferior a 0,2%, y aún más ventajosamente inferior a 0,1% en masa con respecto a la masa total del material seco.
- 45
- 50
- 55

5 **[0067]** En el marco de la realización de un silicato de sodio a título de precursor de la sílice en el procedimiento de la invención, la sílice obtenida con el procedimiento contiene específicamente iones de sodio, cualquiera que sea la naturaleza de los agentes acidificantes empleados. Generalmente, la concentración en sodio residual en el seno de las sílices así obtenidas está comprendida entre 300 y 1500 ppm, pudiendo esta concentración ser inferior o igual a 1000 ppm, y ventajosamente inferior o igual a 800 ppm. Esta concentración en sodio es medida por espectroemisión de llama de una muestra de la sílice de masa determinada, disuelta en ácido fluorhídrico.

[0068] Por otro lado, las sílices procedentes del procedimiento de la invención se caracterizan por un pH, medido según la norma ISO 787/9, (pH de una suspensión a 5 % en masa de la sílice en el agua), generalmente comprendido entre 4,5 y 7, y preferentemente entre 4,8 y 6.

10 **[0069]** Las sílices de precipitación obtenidas según el procedimiento de la presente invención presentan una muy buena aptitud para la dispersión y están especialmente adaptadas para una utilización a título de carga de refuerzo en matrices a base de siliconas, a las cuales confieren buenas propiedades reológicas, proporcionando a la vez propiedades mecánicas muy satisfactorias.

15 **[0070]** Las sílices preparadas con el procedimiento según la invención encuentran así una aplicación especialmente interesante en el refuerzo de matrices elastómeras a base de siliconas, tales como, por ejemplo las matrices elastómeras vulcanizables en frío o en caliente.

[0071] Las sílices obtenidas según el procedimiento de la invención están especialmente adaptadas a la utilización como carga de composiciones de organo-silicio.

20 **[0072]** La naturaleza de las composiciones de organo-silicio que pueden ser reforzadas por las sílices obtenidas según el procedimiento de la invención no es crítica. De manera general, estas composiciones de organo-silicio pueden ser de naturaleza elastómeras o pastosas.

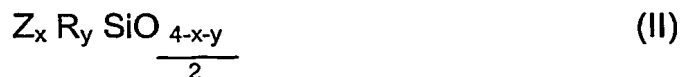
25 **[0073]** En el caso de las composiciones elastómeras, se emplea generalmente un polímero de organo-silicio vulcanizable tal como, designando por R los radicales de naturaleza hidrocarbonada ligados a los átomos de silicio, la relación entre el número total de radicales R y el número total de átomos de silicio, está comprendido entre 0,5 y 3. En la constitución del polímero de organo-silicio, las otras valencias disponibles del silicio están conectadas a unos hetero-átomos tales como el oxígeno o el nitrógeno, o bien a unos radicales hidrocarbonados multivalentes.

30 **[0074]** Preferentemente, las composiciones de organo-silicios cargadas con las sílices obtenidas según el procedimiento de la invención son unas composiciones organopolisiloxánicas en las cuales el organopolisiloxano puede ser lineal o ramificado, y eventualmente comprender además de los radicales hidrocarbonados agrupamientos reactivos como por ejemplo agrupamientos hidroxilos, agrupamientos hidrolizables, agrupamientos alquénilo, o átomos de hidrógeno.

[0075] Más concretamente los organopolisiloxanos constituyentes principales de estas composiciones están constituidos por motivos siloxánicos de fórmula general:



35 eventualmente asociados a unos motivos siloxánicos de fórmula:



[0076] En estas fórmulas los diversos símbolos tienen el significado siguiente:

- R representa un agrupamiento de naturaleza hidrocarbonada no hidrolizable, pudiendo este radical ser:
 - un radical alquilo o halogenoalquilo con 1 a 5 átomos de carbono y con 1 a 6 átomos de cloro y/o de flúor;
 - 40 - radicales cicloalquilos y halógenocicloalquilos que tienen de 3 a 8 átomos de carbono y que contienen de 1 a 4 átomos de cloro y/o de flúor;
 - radicales arilos y halogenoarilos que tienen de 6 a 8 átomos de carbono y que contienen de 1 a 4 átomos de cloro y/o de flúor;
 - radicales cianolquilos que tienen de 3 a 4 átomos de carbono.
- 45 - Z representa un átomo de hidrógeno, un agrupamiento alquénilo, un agrupamiento hidroxilo, un átomo hidrolizable, un agrupamiento hidrolizable.

- n representa un número entero igual a 0, 1, 2 o 3
- x representa un número entero igual a 0, 1, 2 o 3
- y representa un número entero inferior o igual a 2.

- 5 **[0077]** A título ilustrativo, se pueden citar entre los radicales orgánicos R, directamente ligados a los átomos de silicio los grupos metilo; etilo; propilo; isopropilo; butilo; isobutilo; α -pentilo; t-butilo; clorometilo; diclorometilo; α -cloroetilo; α,β -dicloroetilo; flúorometilo; diflúorometilo; α - β -diflúoroetilo; tri-flúoro-3,3,3 propilo; triflúoro ciclopropilo; ciclopropilo; triflúoro-4,4,4, butilo; heptaflúoro-3,3,4,4,5,5 pentilo; β -cianoetilo; γ - cianopropilo; phenilo;p-clorofenilo; m-clorofenilo; dicloro-3,5 fenilo; triclorofenilo; tétraclorofenilo; o-, p-, o m-totilo; α,α,α -triflúorotolilo; xililos como dimetil-2,3 fenilo; dimetil-3,4 fenilo.
- 10 **[0078]** Preferentemente los radicales orgánicos ligados a los átomos de silicio son unos radicales metilo, fenilo, o vinilo, pudiendo estos radicales ser eventualmente halogenados o bien incluso radicales cianoalquilo.
- [0079]** Los símbolos Z representan ventajosamente átomos de hidrógeno o de cloro, agrupamientos vinilos, agrupamientos hidroxilo o agrupamientos hidrolizables tales como radicales amino, amido, aminoxi, oxime, alcoxi, alcoxialcoxi, alqueniloxi, aciloxi.
- 15 **[0080]** La naturaleza del organopolisiloxano, y por lo tanto las relaciones entre los motivos siloxánicos (1) y (11), y el reparto de estos, se escoge generalmente en función de la aplicación prevista y en función del tratamiento de vulcanización que se realizará en la composición.
- [0081]** Puede tratarse por lo tanto de composiciones vulcanizables a temperatura elevada bajo la acción de peróxidos orgánicos tales como el peróxido de cicloro-2,4 benzoilo, el peróxido de benzoilo, el perbenzoato de t-butilo, el peróxido de cumilo, el peróxido de di-t-butilo.
- 20 **[0082]** El organopolisiloxano que entra en estas composiciones está entonces constituido esencialmente por motivos siloxánicos (I) y no contiene grupos o átomos hidrolizables.
- [0083]** Los polimetilpolisiloxanos terminados por agrupamientos trimetilsililos representan un ejemplo especialmente importante de esta categoría en la vertiente industrial.
- 25 **[0084]** La vulcanización también puede realizarse a temperatura ambiente o a temperatura moderada por creación de reticulados entre agrupamientos vinilsililados y agrupamientos hidrogenosililados, efectuándose la reacción de hidrosililación en presencia de catalizadores tales como los derivados del platino. Los organopolisiloxanos empleados no contienen entonces átomos o agrupamientos hidrolizables.
- 30 **[0085]** La vulcanización puede ser realizada bajo la acción de la humedad. Los organopolisiloxanos contenidos en las composiciones de este tipo contienen átomos o agrupamientos hidrolizables tales como los anteriormente definidos. Los motivos siloxánicos (11) que contienen estos agrupamientos representan como máximo 15 % en peso de la masa total del organopolisiloxano empleado. Las composiciones organopolisiloxánicas de este tipo contienen generalmente catalizadores tales como la sal de estaño.
- 35 **[0086]** La vulcanización puede finalmente ser realizada en presencia de agentes de reticulado. Los organopolisiloxanos que entran en estas composiciones son en general polisiloxanos lineales ramificados o reticulados constituidos por los motivos (1) y (11) en los cuales Z es un agrupamiento hidroxilo y donde x es al menos igual a 1. El agente de reticulado puede ser un silano polifuncional tal como el metiltriacetoxisilano, el isopropiltriacetoxisilano, el viniltriacetoxisilano, el metiltris (dietilaminoxi)silano. Diversos otros compuestos tales como los silicatos pueden ser utilizados como agentes de reticulado.
- 40 **[0087]** Las composiciones de organo-silicios contienen de 5 a 50 % y preferentemente de 10 a 40 % de sílices de precipitación eventualmente tratadas tales como las anteriormente definidas. En el caso de las pastas de silicona, la proporción en sílice obtenida por el procedimiento de la invención estará generalmente comprendida entre 3 y 20 %.
- [0088]** Por otro lado, además de los polisiloxanos, de la sílice precipitada eventualmente tratada, de los agentes de reticulado y de los catalizadores de reticulado, las composiciones pueden contener cargas usuales tales como cuarzo pulverizado, tierra de diatomea, talco, negro de carbono, carbonato. Las composiciones pueden además contener adyuvantes diversos usuales tales como agentes anti-estructura, estabilizadores térmicos, agentes tixotrópicos, pigmentos, inhibidores de corrosión.
- 45 **[0089]** Los agentes anti-estructura, conocidos también bajo la denominación de plastificantes, son en general de naturaleza de organo-silicio y se introducen a razón de 0 a 20 partes para 100 partes de goma de organo-silicio. Permiten evitar el endurecimiento de las composiciones durante el almacenamiento. Entre los agentes anti-estructura se pueden citar los silanos de agrupamientos hidrolizables, o aceites diorganopolisiloxánicos hidroxilados o alcoxilados de reducido peso molecular. Estas composiciones están por ejemplo descritas en la patente francesa FR-A-1.111.969.
- 50

[0090] Entre los estabilizadores térmicos que son bien conocidos por el experto en la materia se pueden citar las sales, los óxidos y los hidróxidos de hierro, de cerio o de manganeso. Estos aditivos que pueden ser utilizados solos o mezclados se suelen introducir a razón de 0,01 a 5 % con respecto al peso de la goma organopolisiloxánica realizada.

5 [0091] Las composiciones organopolisiloxánicas se preparan mezclando los diversos ingredientes de la composición tales como los anteriormente descritos. La mezcla puede ser realizada a temperatura ambiente o en caliente.

10 [0092] Las matrices a base de silicona pueden ser conformadas por extrusión antes de ser reticuladas. Las sílices obtenidas según el procedimiento de la invención resultan especialmente útiles a título de carga de refuerzo en una tal matriz a base de silicona conformada por extrusión, o su reducida concentración en agua limita la formación de burbujas.

15 [0093] Además de sus aplicaciones a título de cargas en matrices a base de siliconas, las sílices de reducida captación de agua obtenidas con el procedimiento de la presente invención pueden también ser ventajosamente utilizadas a título de carga de refuerzo en matrices a base de polímeros orgánicos, y en particular en matrices a base de uno o varios elastómeros, naturales o sintéticos, y en especial en matrices a base de caucho, y más especialmente a base de cauchos naturales o sintéticos, de tipo SBR o caucho butilo en particular. Efectivamente, las sílices obtenidas según el procedimiento de la invención ofrecen una buena calidad de dispersabilidad y de refuerzo en el seno de matrices de polímeros y elastómeros, donde permiten en especial aumentar la resistencia a la abrasión, lo cual puede resultar interesante en el marco de la constitución de neumáticos.

20 [0094] En el marco del refuerzo de matrices elastómeras, los inventores han puesto en evidencia además que las sílices obtenidas según el procedimiento de la presente invención están especialmente adaptadas para realizar el refuerzo de matrices transparentes o translúcidas, tales como aquellas utilizadas en particular para la confección de piezas de caucho transparentes o translúcidas constitutivas de zapatos (suelas por ejemplo), donde afectan mucho menos a las características de transparencia o de translucidez que la mayor parte de las otras sílices actualmente conocidas empleadas en este marco.

25 [0095] Las sílices de reducida captación de agua obtenidas por el procedimiento de la presente invención pueden también ser ventajosamente utilizadas a título de agentes espesantes en el seno de medios orgánicos o acuosos, preferentemente en el seno de medios acuosos, y en especial en el seno de pastas dentífricas.

30 [0096] Por otro lado, las sílices obtenidas según el procedimiento de la invención pueden resultar útiles en muchos otros sectores usuales de utilización de las sílices de precipitación, por ejemplo para la fabricación de pinturas o de papeles. Resultan especialmente interesantes a título de soporte en composiciones alimenticias o cosméticas.

[0097] Debido a su reducida concentración en sales, las sílices obtenidas según el procedimiento de la presente invención son por otro lado sílices especialmente bien adaptadas en el ámbito de la galénica. Así, las sílices de la presente invención están especialmente adaptadas a título de cargas, de soportes y/o de excipientes en el seno de composiciones farmacéuticas.

35 [0098] El objeto y las ventajas de la presente invención aparecerán de manera aún más evidente a la vista de los diferentes ejemplos de realización expuestos a continuación.

Ejemplo 1:

40 [0099] En un reactor dotado de un sistema de regulación de temperatura y de pH y de un sistema de agitación con hélice de 3 palas, se han introducido 14 000 g de agua, y 630 g de una solución acuosa de silicato de sodio a 236 g/L en equivalente SiO₂, siendo la relación de ponderación (R_p) SiO₂/Na₂O del silicato de sodio utilizado de 3,46.

[0100] Tras la puesta en marcha de la agitación (250 vueltas por minuto) el pie de cuba así constituido se calentó a 95°C y el pH se llevó a 7,5, en 11 minutos, por adición de una solución acuosa de ácido sulfúrico a 80 g/L (caudal medio de 61 g por minuto).

45 [0101] Una vez alcanzado el pH de 7,5, se procedió a una adición continua de 4 320 g de una solución acuosa de silicato de sodio (R_p=3,46) a 236 g/L en equivalente SiO₂, con un caudal constante de 48 gramos por minuto (duración de la adición: 90 minutos), manteniendo el pH del medio a un valor igual a 7,5 (con un error de 0,1 unidades de pH), por adición en el medio de una solución acuosa de ácido sulfúrico a 80 g/L con un caudal controlado en función de la evolución medida para el pH del medio. En resumen, 4 770 g de la solución de ácido sulfúrico se añadieron al medio, lo cual corresponde a un caudal medio de 53 gramos de solución de ácido sulfúrico añadidos por minuto.

50 [0102] Tras los 90 minutos de adición, se paró la adición de silicato y se siguió con una adición de ácido hasta estabilización del pH de la mezcla de reacción a 3,4. Se realizó una maduración dejando la solución bajo agitación durante 5 minutos.

[0103] El puré obtenido fue a continuación filtrado con filtro plano, y luego la torta obtenida se dividió en capas mecánicamente a un pH igual a 5, y luego se secó por atomización.

[0104] Las características físico-químicas de la sílice seca obtenida son las siguientes:

pH de polvo: 5,5

5 Concentración en NaSO₄: 0,2 % en masa (con respecto a la masa total del material en el estado seco)

Superficie específica CTAB: 160 m²/g

Superficie específica BET: 160 m²/g

Pérdida a fuego a 1000°C: 4,9 %

Concentración residual en agua después de un tratamiento de 2 horas a 1000°C: 2,6%

10 Captación de agua (según la definición de la invención): 5,5 %.

Ejemplo 2:

[0105] En un reactor dotado de un sistema de regulación de temperatura y de pH y de un sistema de agitación con hélice de 3 palas, se han introducido 14 000 g de agua, y 450 g de una solución acuosa de silicato de sodio a 236 g/L en equivalente SiO₂, siendo la relación de ponderación (R_p) SiO₂/Na₂O del silicato de sodio utilizado de 3,46.

15 **[0106]** Tras la puesta en marcha de la agitación (250 vueltas por minuto) el pie de cuba así constituido se calentó a 98°C y el pH se llevó a 7,5, en 11 minutos, por adición de una solución acuosa de ácido sulfúrico a 80 g/L (caudal medio de 61 g por minuto).

20 **[0107]** Una vez alcanzado el pH de 7,5, se procedió a una adición continua de 3150 g de una solución acuosa de silicato de sodio (R_p=3,46) a 236 g/L en equivalente SiO₂, con un caudal constante de 35 gramos por minuto (duración de la adición: 90 minutos), manteniendo el pH del medio a un valor igual a 7,5 (con un error de 0,1 unidades de pH), por adición en el medio de una solución acuosa de ácido sulfúrico a 80 g/L con un caudal controlado en función de la evolución medida para el pH del medio. En resumen, 3 510 g de la solución de ácido sulfúrico se añadieron al medio, lo cual corresponde a un caudal medio de 39 gramos de solución de ácido sulfúrico añadidos por minuto.

25 **[0108]** Tras los 90 minutos de adición, se paró la adición de silicato y se siguió con una adición de ácido hasta estabilización del pH de la mezcla de reacción a 3,4. Se realizó una maduración dejando la solución bajo agitación durante 5 minutos.

[0109] El puré obtenido fue a continuación filtrado con filtro plano, y luego la torta obtenida se dividió en capas mecánicamente a un pH igual a 5, y luego se secó por atomización.

30 **[0110]** Las características físico-químicas de la sílice seca obtenida son las siguientes:

pH de polvo: 5,2

Concentración en NaSO₄: 0,3 % en masa (con respecto a la masa total del material en el estado seco)

Superficie específica CTAB: 164 m²/g

Superficie específica BET: 165 m²/g

35 Pérdida a fuego a 1000°C: 4,8 %

Concentración residual en agua después de un tratamiento de 2 horas a 1000°C: 2,6 %

Captación de agua (según la definición de la invención): 5,5 %.

Ejemplo 3:

40 **[0111]** En un reactor dotado de un sistema de regulación de temperatura y de pH y de un sistema de agitación con hélice de 3 palas, se han introducido 11 000 g de agua, y 630 g de una solución acuosa de silicato de sodio a 236 g/L en equivalente SiO₂, siendo la relación de ponderación (R_p) SiO₂/Na₂O del silicato de sodio utilizado de 3,46.

[0112] Tras la puesta en marcha de la agitación (250 vueltas por minuto) el pie de cuba así constituido se calentó a 95°C y el pH se llevó a 7,5, en 11 minutos, por adición de una solución acuosa de ácido sulfúrico a 80 g/L (caudal medio de 61 g por minuto).

- 5 **[0113]** Una vez alcanzado el pH de 7,5, se procedió a una adición continua de 4 320 g de una solución acuosa de silicato de sodio ($R_p=3,46$) a 236 g/L en equivalente SiO_2 , con un caudal constante de 48 gramos por minuto (duración de la adición: 90 minutos), manteniendo el pH del medio a un valor igual a 7,5 (con un error de 0,1 unidades de pH), por adición en el medio de una solución acuosa de ácido sulfúrico a 80 g/L con un caudal controlado en función de la evolución medida para el pH del medio. En resumen, 4 770 g de la solución de ácido sulfúrico se añadieron al medio, lo cual corresponde a un caudal medio de 53 gramos de solución de ácido sulfúrico añadidos por minuto.
- 10 **[0114]** Tras los 90 minutos de adición, se paró la adición de silicato y se siguió con una adición de ácido hasta estabilización del pH de la mezcla de reacción a 3,4. Se realizó una maduración dejando la solución bajo agitación durante 5 minutos.
- [0115]** El puré obtenido fue a continuación filtrado con filtro plano, y luego la torta obtenida se dividió en capas mecánicamente a un pH igual a 5, y luego se secó por atomización.
- [0116]** Las características físico-químicas de la sílice seca obtenida son las siguientes:
- pH de polvo: 5,4
- 15 Concentración en $NaSO_4$: 0,2 % en masa (con respecto a la masa total del material en el estado seco)
- Superficie específica CTAB: 110 m^2/g
- Superficie específica BET: 126 m^2/g
- Pérdida a fuego a 1000°C: 5,1 %
- Concentración residual en agua después de un tratamiento de 2 horas a 1000°C: 2,7%
- 20 Captación de agua (según la definición de la invención): 5,2 %.
- Ejemplo 4:**
- [0117]** En un reactor dotado de un sistema de regulación de temperatura y de pH y de un sistema de agitación con hélice de 3 palas, se han introducido 14 000 g de agua, y 450 g de una solución acuosa de silicato de sodio a 236 g/L en equivalente SiO_2 , siendo la relación de ponderación (R_p) SiO_2/Na_2O del silicato de sodio utilizado de 3,46.
- 25 **[0118]** Tras la puesta en marcha de la agitación (250 vueltas por minuto) el pie de cuba así constituido se calentó a 95°C y el pH se llevó a 7,5, en 11 minutos, por adición de una solución acuosa de ácido sulfúrico a 80 g/L (caudal medio de 61 g por minuto).
- 30 **[0119]** Una vez alcanzado el pH de 7,5 alcanza, se procedió a una adición continua de 3 150 g de una solución acuosa de silicato de sodio ($R_p=3,46$) a 236 g/L en equivalente SiO_2 , con un caudal constante de 35 gramos por minuto (duración de la adición: 90 minutos), manteniendo el pH del medio a un valor igual a 7,5 (con un error de 0,1 unidades de pH), por adición en el medio de una solución acuosa de ácido sulfúrico a 80 g/L con un caudal controlado en función de la evolución medida para el pH del medio. En resumen, 3 500 g de la solución de ácido sulfúrico se añadieron al medio, lo cual corresponde a un caudal medio de 40 gramos de solución de ácido sulfúrico añadidos por minuto.
- 35 **[0120]** Tras los 90 minutos de adición, se paró la adición de silicato y se siguió con una adición de ácido hasta estabilización del pH de la mezcla de reacción a 3,4. Se realizó una maduración dejando la solución bajo agitación durante 5 minutos.
- [0121]** El puré obtenido fue a continuación filtrado con filtro plano, y luego la torta obtenida se dividió en capas mecánicamente a un pH igual a 5, y luego se secó por atomización.
- 40 **[0122]** Las características físico-químicas de la sílice seca obtenida son las siguientes:
- pH de polvo: 5,4
- Concentración en $NaSO_4$ 0,2 % en masa (con respecto a la masa total del material en el estado seco)
- Superficie específica CTAB: 121 m^2/g
- Superficie específica BET: 131 m^2/g
- 45 Pérdida a fuego a 1000°C: 5,4 %
- Concentración residual en agua después de un tratamiento de 2 horas a 1000°C: 2,7%

Captación de agua (según la definición de la invención): 5,2 %.

Ejemplo 5:

- 5 **[0123]** En un reactor dotado de un sistema de regulación de temperatura y de pH y de un sistema de agitación con hélice de 3 palas, se han introducido 950 litros de agua, y 33 litros de una solución acuosa de silicato de sodio a 236 g/L en equivalente SiO_2 , siendo la relación de ponderación (R_p) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ del silicato de sodio utilizado de 3,46.
- [0124]** Tras la puesta en marcha de la agitación (250 vueltas por minuto) el pie de cuba así constituido se calentó a 95°C y el pH se llevó a 7,5, en 11 minutos, por adición de una solución acuosa de ácido sulfúrico a 80 g/L (caudal medio de 219 litros por hora).
- 10 **[0125]** Una vez alcanzado el pH de 7,5, se procedió a una adición continua de 290 litros de una solución acuosa de silicato de sodio ($R_p=3,46$) a 236 g/L en equivalente SiO_2 con un caudal constante de 205 litros por hora (duración de la adición: 85 minutos), manteniendo el pH del medio a un valor igual a 7,5 (con un error de 0,2 unidades de pH), por adición en el medio de una solución acuosa de ácido sulfúrico a 80 g/L con un caudal controlado en función de la evolución medida para el pH del medio. En resumen, se añadieron 375 litros de la solución de ácido sulfúrico al medio, lo cual corresponde a un caudal medio de 265 litros de solución de ácido sulfúrico añadidos por hora.
- 15 **[0126]** Tras los 85 minutos de adición, se paró la adición de silicato y se siguió con una adición de ácido hasta estabilización del pH de la mezcla de reacción a 3,4. Se realizó una maduración dejando la solución bajo agitación durante 5 minutos.
- [0127]** El puré obtenido fue a continuación filtrado con filtro plano, y luego la torta obtenida se dividió en capas mecánicamente a un pH igual a 5, y luego se secó por atomización (atomizador de tobera).
- 20 **[0128]** Las características físico-químicas de la sílice seca obtenida son las siguientes:
- pH de polvo: 5,1
- Concentración en NaSO_4 : 0,28 % en masa (con respecto a la masa total del material en el estado seco)
- Superficie específica CTAB: $157 \text{ m}^2/\text{g}$
- Superficie específica BET: $165 \text{ m}^2/\text{g}$
- 25 Pérdida a fuego a 1000°C : 5,4 %
- Concentración residual en agua después de un tratamiento de 2 horas a 1000°C : 3,1%
- Captación de agua (según la definición de la invención): 5,7 %.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una sílice de precipitación con captación de agua reducida, que comprende las etapas sucesivas consistente en:
- 5 (a) realizar un pie de cuba inicial que comprende un silicato, siendo la concentración en silicato en dicho pie de cuba, expresada en equivalente SiO₂, inferior a 15 g/L;
- (b) por adición de un agente acidificante, llevar el pH del medio hasta un valor comprendido entre 7 y 8;
- 10 (c) en el medio así realizado, realizar la adición simultánea de un silicato y de un agente acidificante, las cantidades respectivas de silicato y de agente acidificante añadidas en el transcurso del tiempo escogiéndose específicamente de manera que, durante toda la duración de la adición: - el pH del medio de reacción permanece comprendido entre 7 y 8;
- la concentración en silicio en el medio, expresada en equivalente SiO₂, permanece inferior o igual a 35 g/L;
- (d) añadir un agente acidificante al medio obtenido tras la etapa (c), de tal manera que pueda porter el medio tiene un pH comprendido entre 3 y 6,5; y
- (e) filtrar la dispersión acuosa de sílice obtenida, y luego secar la torta de filtración realizado tras la filtración.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** los silicatos empleados en las etapas (a) y (c) son unos silicatos alcalinos.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o según la reivindicación 2, **caracterizado por el hecho de que** los agentes acidificantes empleados en las etapas (b), (c) y (d) se seleccionan de entre el ácido sulfúrico, el ácido clorídrico, el ácido nítrico, el ácido acético, el ácido fórmico y el ácido carbónico.
- 20 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por el hecho de que** el pie de cuba de la etapa (a) se presenta en la forma de una solución acuosa de silicato, de concentración, expresada en equivalente SiO₂ inferior o igual a 10 g/L.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por el hecho de que** el agente acidificante de la etapa (b) se introduce en la forma de una solución acuosa de normalidad comprendida entre 0,25 N y 8 N.
- 25 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por el hecho de que** el agente acidificante de la etapa (b) es ácido sulfúrico, introducido en la forma de una solución acuosa de concentración comprendida entre 10 g/L y 350 g/L.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por el hecho de que** la adición simultánea del silicato y del agente acidificante de la etapa (c) se realiza por adición continua de silicato en el medio, ajustándose el pH en el transcurso de la adición por introducción de agente acidificante cuando el pH del medio se vuelve superior a un valor de control comprendido entre 7 y 8.
- 30 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por el hecho de que** la adición simultánea del silicato y del agente acidificante de la etapa (c) se realiza por adición continua de agente acidificante en el medio, ajustándose el pH en el transcurso de la adición por introducción de silicato cuando el pH del medio se vuelve inferior a un valor de control comprendido entre 7 y 8.
- 35 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por el hecho de que** la adición simultánea del silicato y del agente acidificante de la etapa (c) consiste en una adición continua a la vez de agente acidificante y de silicato, con concentraciones y caudales calculados de manera que, durante toda la duración de la adición, el pH del medio permanece comprendido entre 7 y 8.
- 40 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por el hecho de que** el silicato introducido durante la adición simultánea de la etapa (c) está en la forma de una solución acuosa de concentración comprendida entre 10 g/L y 360 g/L.
- 45 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por el hecho de que** el agente acidificante introducido durante la adición simultánea de la etapa (c) está en la forma de una solución acuosa de normalidad comprendida entre 0,25 N y 8N.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por el hecho de que** la duración de la adición de la etapa (c) está comprendida entre 15 y 300 minutos.

- 5
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por el hecho de que** se introduce un compuesto de aluminio en el medio, al final de la etapa (c), y/o entre la etapa (c) y la etapa (e).
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado por el hecho de que** se realiza la etapa (d), y por el hecho de que el agente acidificante de dicha etapa (d) se introduce en el medio en la forma de una solución acuosa de normalidad comprendida entre 0,25 y 8 N.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado por el hecho de que** las etapas (a), (b), (c) y (d) se llevan a cabo a una temperatura comprendida entre 90 y 100°C.
- 10
16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado por el hecho de que** la dispersión acuosa de sílice obtenida tras la etapa (d) está sometida a una etapa de maduración, previamente a la etapa (e).
17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado por el hecho de que** la etapa (e) comprende una operación de división en capas de la torta de precipitación.