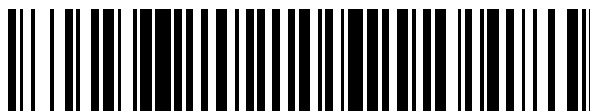


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 256**

51 Int. Cl.:

C09C 1/36 (2006.01)

C09C 1/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2006** **PCT/FR2006/002233**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.04.2007** **WO07042640**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2006** **E 06820148 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016** **EP 1945721**

54 Título: **Sílices de superficie modificada por ácidos fosfónicos**

30 Prioridad:

06.10.2005 FR 0510240

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.02.2017

73 Titular/es:

RHODIA OPÉRATIONS (50.0%)
40, RUE DE LA HAIE COQ
93300 AUBERVILLIERS, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS) (50.0%)

72 Inventor/es:

LABARRE, DOMINIQUE;
MUTIN, PIERRE;
LASSIAZ, STÉPHANIE;
GALARNEAU, ANNE y
BRUNEL, DANIEL

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 602 256 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).

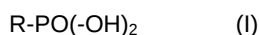
DESCRIPCIÓN

Sílices de superficie modificada por ácidos fosfónicos

- 5 La presente invención trata sílices de superficie modificada por moléculas con carácter hidrófobo, adaptadas principalmente como cargas en matrices a base de silicona(s), por ejemplo destinadas al revestimiento de cables eléctricos. Estas sílices modificadas se nombrarán en lo sucesivo como "sílices de superficie hidrofobizadas" o simplemente como "sílices hidrofobizadas". La invención se refiere más específicamente a un método de preparación de tales sílices que poseen una superficie de aspecto hidrófobo.
- 10 Hasta el presente, se sabe que diferentes métodos permiten conferir un carácter hidrófobo a la superficie de una sílice, en particular a fin de proporcionar sílices adecuadas para una incorporación en las matrices de naturaleza hidrófoba, tales como matrices poliméricas o siliconas.
- 15 En este contexto, se ha propuesto, en particular, modificaciones de la superficie de sílices por cadenas hidrófobas, generalmente al tratar la sílice con compuestos organosilanos portadores de cadenas orgánicas hidrófobas, lo cual permite obtener un injerto covalente de dichas cadenas orgánicas en la superficie de la sílice mediante enlaces de tipo [sílice]-Si=O-[cadena orgánica]. El injerto obtenido así es en general eficaz, y a menudo da lugar a sílices bien adaptadas como cargas incorporables a medios hidrófobos. No obstante, al margen de estas ventajas, resulta que,
- 20 para ser realmente eficaz, la aplicación de organosilanos debe efectuarse en un medio orgánico, y preferentemente en ausencia de agua. En efecto, la utilización de organosilanos en un medio acuoso no da lugar a injertos homogéneos y controlados obtenidos en un medio disolvente. La presencia de agua induce, de hecho, reacciones de homocondensación de organosilanos, que originan fenómenos de gelificación del medio por polimerización de organosilanos, a expensas del injerto efectivo de las cadenas hidrófobas en la superficie de la sílice.
- 25 Otra solución propuesta para hacer hidrófoba la superficie de las sílices consiste en un tratamiento con aceites de silicona, según se describe por ejemplo en la solicitud de la patente EP1559744. Dicho tratamiento origina sílices que se adaptan adecuadamente como cargas en las matrices a base de siliconas.
- 30 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método de modificación de la superficie de una sílice que puede llevarse a cabo en medios acuosos, es decir, en presencia de agua y ventajosamente sin tener que aplicar disolventes distintos a agua, y que permite, en particular, un injerto eficaz de cadenas hidrófobas en la superficie de una sílice.
- 35 El documento JP 57-168954 describe un método llevado a cabo en un medio acuoso para hacer hidrófoba la superficie de un polvo inorgánico por medio del depósito de una sal de un éster fosfato o un ácido fosfónico en la superficie del polvo inorgánico, dicha sal es escasamente soluble en agua. La sal es una sal de calcio o magnesio.
- 40 El documento FR2831178 describe composiciones pigmentarias que comprenden agentes de tipo colorante, inmovilizados en la superficie de las partículas a base de sílice. Las especies colorantes pueden ser especies inmovilizadas por un producto intermedio de enlaces de naturaleza complejante o electrostática con las partículas a base de sílice. Según un modo de aplicación, el producto intermedio de los enlaces se obtiene por el tratamiento de una sílice que presenta cationes metálicos en la superficie con agentes de acoplamiento que comprenden un agrupamiento fosfónico $-PO(OH)_2$, un agrupamiento fosfínico $=PO(OH)$ o un agrupamiento fosfórico $-O-PO(OH)_2$.
- 45 En este contexto, la invención se establece como objetivo principal proporcionar sílices de superficie hidrofobizada utilizables como cargas, particularmente como cargas de refuerzo, en matrices hidrófobas, preferentemente con propiedades al menos similares a las de las sílices hidrofobizadas conocidas actualmente y preparadas en un medio no acuoso.
- 50 Con este fin, la presente invención tiene por objeto un método de modificación de la superficie de una sílice que comprende las siguientes etapas sucesivas:
- (A) en un medio acuoso, una sílice se trata con cationes de aluminio capaces de fijarse a la superficie de dicha sílice; entonces
- 55 (B) en el medio acuoso obtenido, que contiene la sílice tratada en la etapa (A), se introducen moléculas de al menos un ácido fosfónico, y estas moléculas de ácido fosfónico se dejan reaccionar con la sílice tratada obtenida en la etapa (A).
- 60 En el método de la invención, los cationes metálicos de la etapa (A) reaccionan con la sílice para modificar sus propiedades de superficie, es por ello por lo que se obtiene una sílice modificada (dopada en superficie) mediante los cationes metálicos. Posteriormente, en la etapa (B), las moléculas de ácido fosfónico introducidas reaccionan con la sílice modificada resultante de la etapa (A), por lo que se obtiene un injerto de ácidos fosfónicos *in fine* en la superficie de la sílice.
- 65

En términos generales, el método de la invención puede utilizarse para la preparación de sílices funcionalizadas por varios grupos funcionales, sujeto a adaptar la naturaleza de los ácidos fosfónicos utilizados. Por ejemplo; se podrán utilizar ácidos fosfónicos portadores de uno o más grupo(s) funcional(es), capaces de conferir a la sílice hidrofobizada obtenida al final del método una funcionalidad de superficie, por ejemplo propiedades catalíticas, o bien funciones que originan sílices utilizables para la detección de moléculas, en particular, biológicas.

Según un modo de realización particularmente interesante, el método de modificación de la superficie de la invención se emplea para preparar sílices injertadas en la superficie por cadenas hidrófobas. En este caso, las moléculas de ácido fosfónico introducidas en la etapa (B) son específicamente portadoras de cadenas hidrófobas. El método de la invención origina pues un injerto de cadenas hidrófobas R en la superficie de la sílice, que induce la hidrofobización de la superficie deseada. Según este modo de realización, las moléculas de ácido fosfónico introducidas en la etapa (B) responden preferentemente a la siguiente fórmula (I):



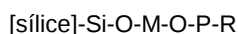
en la que R es una cadena hidrófoba.

Por "cadena hidrófoba" se entiende, en el sentido de la presente descripción, una cadena hidrocarbonada, insoluble en agua, capaz de hacer la superficie de la sílice tratada más hidrófoba que la de la sílice inicial. En la fórmula (I), el agrupamiento R es generalmente un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado, opcionalmente cíclico o portador de uno o más ciclos, que comprende normalmente 3 a 30, por ejemplo 6 a 20 átomos de carbono. Sujeto a preservar un carácter hidrófobo, el agrupamiento R también puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos (O, S o N, por ejemplo).

Preferentemente, los ácidos fosfónicos utilizados en la etapa (B) son solubles en agua, a pesar de la presencia de la cadena hidrófoba R.

Según un modo de realización particular, la cadena hidrófoba R que está presente en los ácidos fosfónicos de fórmula (I) y que se encuentra en última instancia injertada en la sílice hidrofobizada preparada según la invención es una cadena alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o aralquilo, que contiene ventajosamente 3 a 18 átomos de carbono, por ejemplo entre 6 y 15, especialmente entre 8 y 12 átomos de carbono. Normalmente, el grupo R es una cadena alquilo, el compuesto (I) es entonces un ácido alquilsfosfónico. Como ácido alquilsfosfónico especialmente adecuado para la aplicación de la invención, pueden citarse, entre otros, el ácido octilsfosfónico de fórmula $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PO}(\text{OH})_2$, o bien el ácido propilsfosfónico $\text{C}_3\text{H}_7\text{PO}(\text{OH})_2$.

Independientemente de la naturaleza exacta de los agrupamientos R, las etapas (A) y (B) del método de la invención permiten un injerto particularmente eficaz de estas cadenas hidrófobas en la superficie de la sílice. A este respecto, sin desear quedar ligado a teoría alguna particular, el trabajo de los inventores permite avanzar que, en el caso más general, las sílices hidrofobizadas obtenidas en el contexto de la invención presentan cadenas hidrófobas R unidas a la superficie de la sílice por medio de enlaces covalentes que responden a la siguiente fórmula esquemática:



en la que M señala el metal de un catión aplicado en la etapa (A).

Es más, la invención permite obtener este injerto eficaz de las cadenas R según un método que es generalmente rápido y fácil de aplicar. Por consiguiente, las etapas (A) y (B) se efectúan generalmente en un medio acuoso único, en el que la sílice se hace reaccionar en primer lugar con los cationes de aluminio en la etapa (A), y en el que las moléculas de ácido(s) fosfónico(s) se añaden a continuación en la etapa (B), frecuentemente sin etapa intermedia alguna entre las etapas (A) y (B). En este contexto, las etapas (A) y (B) se llevan a cabo normalmente en un único reactor, dentro del cual se introducen sucesivamente los diferentes reactivos (método de tipo "una sola etapa"). Se enfatiza particularmente que la modificación de la sílice de la etapa (A) no requiere un secado de la sílice antes de la etapa (B). Por el contrario, sorprendentemente, los inventores han puesto de manifiesto que un secado intermedio de la sílice entre las etapas (A) y (B) ha de evitarse en general si se desea obtener un injerto óptimo de las cadenas hidrófobas R en la superficie de la sílice.

Habida cuenta de estas ventajas diferentes, el método de la invención resulta particularmente interesante, en particular, desde un punto de vista económico, lo que lo hace particularmente adecuado para una aplicación a gran escala.

Asimismo, las etapas (A) y (B) del método presentan la especificidad de llevarse a cabo en un medio acuoso, constituyendo otra ventaja, en particular, desde un punto de vista del impacto ambiental. Por "medio acuoso" se entiende, en el presente documento, un medio líquido a base de agua, capaz de dispersar tanto la sílice como de transportar los cationes metálicos en la etapa (A), y los ácidos fosfónicos de la etapa (B). Los medios acuosos de las etapas (A) y (B) contienen en general agua como único disolvente y dispersante. Según un modo de realización particular, estos medios acuosos pueden, sin embargo, comprender un disolvente o dispersante adicional,

generalmente soluble en agua, por ejemplo un alcohol, tal como etanol, especialmente en el caso de la utilización de ácidos fosfónicos escasamente solubles en solo agua. Sin embargo, si procede, resulta preferente que el agua mantenga la mayoría del disolvente/dispersante del medio acuoso, es decir, representa al menos el 50 % en masa, preferentemente al menos 80 % en masa y más preferentemente al menos 90 % en masa de la masa total de los disolventes/dispersantes. La presencia de tales disolventes o dispersantes adicionales no resulta necesaria en la mayoría de los casos. Por consiguiente, el método de la invención puede llevarse a cabo en particular en ausencia de cualquier disolvente orgánico, lo cual evita problemas de gestión de efluentes orgánicos encontrados con los métodos del estado de la técnica que aplican organosilanos o aceites de silicona.

En el método de la invención, el pretratamiento de la sílice de la etapa (A) es particularmente importante. En efecto, procede destacar que en el medio acuoso, un injerto directo de ácido fosfónico de fórmula (I) en una sílice sin tratar previamente mediante un catión metálico no originará un injerto de cadenas R en la sílice, en la medida en que los enlaces de tipo Si-O-P-O-R susceptibles de formarse no son estables en un medio acuoso.

Para garantizar una modificación adecuada de la sílice en la etapa (A), que permite principalmente un injerto particularmente rápido y eficaz de cadenas R, los cationes metálicos de la etapa (A) son cationes de aluminio, normalmente cationes Al^{3+} .

Según un modo de la invención particularmente ventajosa, la reacción de la etapa (B) se lleva a cabo con un pH inicial de 6 a 10, preferentemente de 6,5 a 8,5. Este intervalo de pH permite efectivamente un injerto óptimo de las cadenas R en la superficie de la sílice. En particular, resulta que un pH superior o igual a 6 inhibe la reacción parásita de la formación de fosfonato de aluminio cristalino que se observa en valores de pH inferiores en la que compete con la reacción del injerto de las cadenas R en la sílice, esta inhibición era aún más pronunciada en un pH superior a 6,5. Por otra parte, prefiere llevarse a cabo la etapa (B) con un pH inicial inferior o igual a 10, y más preferentemente inferior a 8,5, en particular, para mantener una buena estabilidad del tratamiento de la superficie de la sílice, tal como el obtenido al final de la etapa (A).

Por consiguiente, cuando los cationes metálicos de la etapa (A) son cationes de aluminio, tales como cationes Al^{3+} , las etapas (A) y (B) se llevan a cabo ventajosamente en las siguientes condiciones:

(A) en un medio acuoso, una sílice se trata mediante cationes de aluminio; entonces

(B) en el medio acuoso obtenido, que contiene la sílice tratada en la etapa (A), se añaden moléculas de al menos un ácido fosfónico que responde a la fórmula (I) anteriormente citada, y estas moléculas de ácido fosfónico se dejan reaccionar con la sílice tratada con un pH inicial del medio de reacción de 6 a 10, preferentemente de 6,5 a 8,5.

En el contexto de esta variante particular del método, el tratamiento de la etapa (A) se lleva a cabo ventajosamente en el mismo intervalo de pH que la etapa (B), es decir, en un pH de 6 a 10, preferentemente de 6,5 a 8,5. Según un modo interesante, las etapas (A) y (B) se llevan a cabo sustancialmente en el mismo pH, normalmente en un pH de 6,5 a 8,5, por ejemplo de 6,5 a 7,5. Con este fin, puede introducirse por ejemplo el ácido fosfónico de la etapa (B) en forma de una solución que posee el mismo pH que el medio resultante de la etapa (A).

En términos más generales, las etapas (A) y (B) del método se llevan a cabo frecuentemente en condiciones de pH similares. No obstante, según un modo de realización factible, la etapa (B) puede, en algunos casos, verse precedida por una etapa de adaptación de las condiciones del medio (pH, temperatura, fuerza iónica, por ejemplo), llevada a cabo al final de la etapa (A). Este modo particular es especialmente adecuado cuando la modificación de la superficie de la etapa (A) y la reacción de la etapa (B) necesitan condiciones de reacciones distintas para llevarse a cabo de forma óptima. Por consiguiente, por ejemplo, sucede que la aplicación de determinados cationes metálicos implica para el tratamiento de la etapa (A) un intervalo de pH diferente del requerido para una reacción óptima en el transcurso de la etapa (B). En un caso similar, el método comprenderá ventajosamente una etapa de adaptación del pH entre las etapas (A) y (B).

Los cationes metálicos de la etapa (A), se introducen generalmente en el medio acuoso en forma de sales solubles en agua. Estas sales pueden ser sales inorgánicas (cloruros, sulfatos, nitratos...) u orgánicas (acetatos, citratos...). Se introducen ventajosamente en el medio acuoso en forma de una sal de aluminio soluble en agua, seleccionada preferentemente entre cloruro de aluminio, fluoruro de aluminio, sulfato de aluminio, nitrato de aluminio, citrato de aluminio, acetato de aluminio, y mezclas de estas sales. Una sal de aluminio particularmente interesante para realizar el tratamiento de la etapa (A) es el cloruro de aluminio $AlCl_3$.

En el caso más general, la etapa (A) del método de la invención se lleva a cabo frecuentemente al realizar una dispersión de la sílice a tratar en una solución acuosa de una o más sal(es) de aluminio. Según un modo de realización típica, se puede llevar a cabo la etapa (A) mezclando una dispersión acuosa de la sílice a tratar con una solución acuosa de al menos una sal de los cationes metálicos.

El método de la invención se adapta para la modificación de la mayoría de las sílices inicialmente hidrófilas y que comprenden inicialmente especies silanol SiOH en superficie. La sílice introducida inicialmente en la etapa (A) puede ser cualquier sílice sin tratar y sin dopar; puede consistir en una sílice de precipitación, un humo de sílice, o una sílice pirogenada. El método de la invención es particularmente muy adecuado para el tratamiento de sílices de precipitación.

Aunque sea adecuado para la modificación de la superficie de la mayoría de las sílices, el método de la invención encuentra una aplicación particularmente interesante para el tratamiento de sílice que desarrolla una superficie de intercambio suficientemente elevada. En este contexto, en general resulta ventajoso que la sílice tratada en la etapa (A) tenga inicialmente una superficie específica BET de al menos 50 m²/g, ventajosamente comprendida entre 50 y 400 m²/g, en particular entre 50 y 300 m²/g, normalmente entre 100 y 250 m²/g, y por ejemplo entre 100 y 200 m²/g. En el sentido de la presente descripción, se entiende por "superficie específica BET", la superficie específica de la sílice determinada según el método de BRUNAUER-EMMET-TELLER descrito en "*The Journal of the American Chemical Society*", volumen 60, página 309, febrero de 1938, y que correspondiente a la norma internacional ISO 5794/1 (anexo D).

Por otra parte, a menudo resulta preferente que la sílice sometida al tratamiento de la etapa (A) se introduzca en el medio acuoso en forma de objetos dispersos (partículas, agregados o aglomerados) que poseen dimensiones inferiores a 1 µm (micrómetro), y preferentemente inferior a 500 nm, y aún más preferentemente inferior a 200 nm. Según un modo de realización particular, la sílice se dispersa en el medio de la etapa (A) en forma de objeto de dimensiones nanométricas, que posee normalmente dimensiones inferiores a 100 nm.

Independientemente de la naturaleza de la sílice utilizada, esta se dispersa preferentemente en el medio de la etapa (A) en una concentración comprendida entre 20 y 500 g/l, por ejemplo entre 30 y 200 g/l, normalmente entre 50 y 150 g/l.

En la etapa (A), un parámetro generalmente importante a controlar es la relación de la cantidad de cationes introducida con respecto a los sitios de fijación de tipo silanol disponibles en la sílice. En efecto, esta relación se correlaciona directamente con la tasa de cobertura de la superficie de la sílice mediante las cadenas hidrófobas R al final del método, en la medida en que los ácidos fosfónicos introducidos en la etapa (B) se fijan únicamente en los sitios silanol modificados por los cationes metálicos. En este contexto, se define una tasa de recubrimiento teórico de la superficie de la sílice mediante los cationes metálicos introducidos, reflejando la relación de la cantidad de cationes introducidos en relación con la superficie disponible de sílice. Esta tasa de recubrimiento T_{cat}, expresada en número de cationes por nm², se calcula por la siguiente fórmula:

$$T_{cat} = (C_{cat} \cdot N_a) / (S_{BET} \cdot M_{cat} \cdot C_{sil})$$

en la que:

- C_{cat} señala la concentración inicial de cationes metálicos, en g/l;
- N_a señala el número de Avogadro, en mol⁻¹;
- S_{BET} señala la superficie específica de la sílice, convertida en nm²/g;
- M_{cat}, señala la masa molar de los cationes metálicos, en g/mol;
- C_{sil} señala la concentración de sílice, en g/l.

Frecuentemente, resulta ventajoso llevar a cabo el método de la invención con el fin de injertar cadenas hidrófobas R en el conjunto, o al menos en gran parte, de la superficie disponible de la sílice, a través de la cual se obtiene una hidrofobización óptima de la superficie. Con este fin, resulta preferente que la tasa de recubrimiento teórico de la superficie de la sílice mediante los cationes de aluminio introducidos en la etapa (A) sea de al menos 6 Al/nm², normalmente entre 6 y 8 Al/nm².

Según otro modo de realización factible, el método de la invención puede llevarse a cabo, al contrario, para obtener un injerto de cadenas hidrófobas R en una única parte de la superficie disponible de la sílice. Con este fin, los cationes metálicos se introducen en una cantidad subestequiométrica relativa a la cantidad de sitios silanol presentes en la superficie de la sílice. En este contexto, la tasa de recubrimiento teórico de la superficie de la sílice mediante los cationes introducidos en la etapa (A) es preferentemente inferior a las tasas indicadas en el párrafo precedente. En particular, la tasa de recubrimiento teórico de la superficie de la sílice mediante los cationes de aluminio es inferior a 5 Al/nm², por ejemplo inferior a 3 Al/nm², incluso inferior a 2 Al/nm², sin embargo, la tasa restante más frecuente es al menos igual a 0,5 Al/nm², por ejemplo al menos igual a 1 Al/nm². Este modo de realización particular de la invención puede utilizarse ventajosamente para preparar una sílice injertada mediante cadenas hidrófobas R, aunque conservando no obstante, grupos silanol libres. Con dicha sílice parcialmente injertada, los grupos silanol libres están disponibles, en particular, para la reacción con especies de tipo organosilano, lo cual permite la preparación de sílices injertadas en funcionalidad dual, es decir, injertadas tanto por las cadenas hidrófobas R introducidas en la etapa (B) como por otros agrupamientos proporcionados por los organosilanos.

En la mayoría de los casos, sujeto a mantener el medio en agitación mínima, la etapa (A) se efectúa de forma directa y rápida, frecuentemente sin tener que calentar el medio. Por consiguiente, la duración del tratamiento de la etapa (A) está comprendida en general entre unos pocos minutos y unas pocas horas, normalmente entre 5 minutos y 2 horas, por ejemplo entre 20 y 40 minutos. Por otra parte, la etapa (A) puede llevarse a cabo normalmente a una temperatura comprendida entre 10 y 50 °C, y a menudo a temperatura ambiente (por ejemplo, entre 15 y 25 °C).

Independientemente de su modo de realización exacto, la etapa (A) lleva a cabo la formación de un medio acuoso que contiene una sílice tratada mediante los cationes metálicos introducidos inicialmente en el medio acuoso de la etapa (A). Cabe señalar que esta sílice modificada no es simplemente una sílice en cuya superficie se deposita un óxido metálico a base de cationes metálicos de la etapa (A) y que en consecuencia se comporta como dicho óxido. En cambio, los trabajos de los inventores muestran que la modificación de la superficie de la etapa (A) origina una sílice modificada muy específica. En particular, los inventores han resaltado que las partículas de sílice tratadas con cationes Al^{+3} en la etapa (A) se comportan en la etapa (B) de manera distinta que las partículas de alúmina. Estos ensayos muestran en particular que la modificación de la superficie proporcionada en la etapa (A) es relativamente débil, ello parece deberse al menos en parte por la presencia de puentes de tipo $Al-O(H)-Si$ que hacen que la sílice modificada sea susceptible a la hidrólisis.

Habida cuenta de la especificidad de la sílice tratada obtenida al final de la etapa (A), en general, resulta preferente llevar a cabo la etapa (B) en un pH capaz de no degradar el tratamiento de superficie obtenido en la etapa (B). Este motivo es por lo que se prefiere en general llevar a cabo las etapas (A) y (B) en condiciones de pH similares, si no idénticas. Por consiguiente, resulta preferente llevar a cabo la etapa (A) y la etapa (B) a valores de pH comprendidos entre 6,5 y 8,5, lo cual permite un tratamiento de superficie óptimo en la etapa (A) y permite además que no se vea afectada la estabilidad de este tratamiento de superficie en la etapa (B).

Por otra parte, la fuerza iónica del medio en la etapa (B) es preferentemente no nula. En este contexto, resulta conveniente llevar a cabo la etapa (B) con una fuerza iónica en el medio de reacción comprendido entre 0,1 y 2, preferentemente entre 0,9 y 2,00. Dicha fuerza iónica corresponde por ejemplo a las adiciones de NaCl en el medio en concentraciones comprendidas entre 6 g/l y 120 g/l, preferentemente entre 50 g/l y 120 g/l.

Otro parámetro generalmente importante en la etapa (B) es la temperatura. A menudo, resulta conveniente llevar a cabo la etapa (B) a una temperatura inferior a 50 °C, preferentemente inferior a 40 °C. Por consiguiente, normalmente, la etapa (B) se lleva a cabo a temperatura ambiente (por ejemplo, entre 15 y 25 °C). Por consiguiente, según un modo de realización particularmente interesante, las etapas (A) y (B) pueden llevarse a cabo a temperatura ambiente (por ejemplo, entre 15 y 25 °C). Estas condiciones de reacción, junto con la posibilidad de aplicar la reacción en un medio exclusivamente acuoso, hacen al método particularmente adecuado para su aplicación a escala industrial.

En término más generales, la etapa (B) se lleva a cabo ventajosamente en las condiciones preferenciales expuestas a continuación.

Por regla general, en la etapa (B), la reacción de la sílice modificada con las moléculas de ácido fosfónico se realiza preferentemente en un medio acuoso en el que la sílice modificada se dispersa en una concentración inferior a la de la etapa (A). Con este fin, el medio se diluye ventajosamente por la adición de agua. Esta dilución se efectúa generalmente mediante la introducción de las moléculas de ácido fosfónico en solución en agua y, opcionalmente introduciendo además el agua de dilución en forma separada. Normalmente, la concentración de sílice en el medio acuoso de la etapa (B) está comprendida entre 10 y 200 g/l, por ejemplo entre 20 y 100 g/l, ventajosamente entre 40 y 60 g/l.

La concentración inicial de ácido(s) fosfónico(s) introducido(s) en el medio acuoso de la etapa (B) puede, por ejemplo, comprenderse entre 1 y 50 g/l, por ejemplo entre 5 y 20 g/l, especialmente del orden de 10 g/l. En cuanto a los cationes metálicos de la etapa (A), se puede definir una tasa de recubrimiento teórico de la superficie de la sílice mediante los ácidos fosfónicos introducidos en la etapa (B), que refleja la relación de la cantidad de cabezas ácidas fosfónicas introducidas en el medio con respecto a la superficie disponible de sílice. Esta tasa de recubrimiento teórico T_{fos} , expresada en P/nm^2 (número de átomos de fósforo por nm^2) se calcula por la siguiente fórmula:

$$T_{fos} = (C_{fos} \cdot n_{fos} \cdot N_a) / S_{BET} \cdot M_{fos} \cdot C_{sil}$$

en la que:

- C_{fos} señala la concentración inicial de cationes metálicos, en g/l;
- n_{fos} señala el número de cabezas de ácido fosfónico en las moléculas de ácido introducido, este número es en general igual a 1 (n_{fos} puede ser excepcionalmente igual a 2 o más, en el caso en que los ácidos fosfónicos de fórmula (I) utilizados sean ácidos di- o multifosfónicos, es decir, en el que la cadena hidrófoba R comprende uno o más grupos fosfonato como grupos funcionales)
- N_a señala el número de Avogadro, en mol^{-1} ;

- S_{BET} señala la superficie específica de la sílice, convertida en nm^2/g ;
- M_{fos} señala la masa molar de los cationes metálicos, en g/mol ;
- C_{sil} señala la concentración de sílice, en g/l .

- 5 En caso en que el método de la invención se lleve a cabo con el fin de cubrir un máximo de la superficie de la sílice mediante cadenas hidrófobas R, resulta preferente que la cantidad de ácido fosfónico introducida en la etapa (B) sea del orden de la cantidad que permite la formación de una monocapa de ácido fosfónico en la superficie disponible de la sílice. Con este fin, la tasa T_{fos} de recubrimiento teórico de la superficie de la sílice mediante los ácidos fosfónicos introducidos en la etapa (B), según se ha definido previamente, es ventajosamente del orden de $4,7 \text{ P/nm}^2$, normalmente entre 4 y 5 P/nm^2 . Según este modo de realización, es deseable que la superficie de la sílice se haya tratado lo máximo posible en la etapa (A), es decir, con una tasa de recubrimiento teórico T_{cat} de la superficie de la sílice mediante los cationes metálicos introducidos en la etapa (A), preferentemente al menos 4 cationes por nm^2 (más preferentemente al menos 6 cationes por nm^2 en el caso de cationes de aluminio).
- 10
- 15 Por el contrario, cuando se desee obtener un injerto de solo una parte de la sílice, la tasa T_{fos} de recubrimiento teórico de la superficie de la sílice mediante los ácidos fosfónicos introducidos en la etapa (B) es en general inferior a 4 P/nm^2 . En este caso que nos ocupa, la tasa de recubrimiento teórico T_{fos} en la etapa (B) es de manera ventajosa sustancialmente igual a la tasa de recubrimiento teórico T_{cat} de la etapa (A). Por consiguiente, según este modo de realización específica, la tasa de recubrimiento teórico T_{fos} es normalmente inferior a 3 P/nm^2 , por ejemplo inferior a 2 P/nm^2 , incluso inferior a 1 P/nm^2 .
- 20

En el caso más general, a menudo resulta ventajoso llevar a cabo la etapa (B) al introducir las moléculas de ácido fosfónico de fórmula (I) en una cantidad estequiométrica o subestequiométrica en relación con los sitios reactivos de la sílice modificada resultante de la etapa (A). Por "sitios reactivos" se entiende, en el presente documento, los sitios silanol que se han modificado mediante cationes metálicos introducidos en la etapa (A). En este contexto, en efecto, de manera sorprendente, los inventores han demostrado que un exceso de ácido fosfónico puede ser perjudicial para la eficacia del injerto. En concreto, resulta que, cuando se introducen en exceso, los ácidos fosfónicos originan a menudo una desestabilización del injerto de la sílice. Este fenómeno de desestabilización es particularmente claro en el caso de la aplicación de cationes de aluminio de tipo Al^{3+} en la etapa (A), lo cual parece explicarse principalmente por la polaridad particular de los enlaces de tipo Si-O-Al. Habida cuenta de estos elementos, con frecuencia se prefiere que la tasa de recubrimiento teórico T_{fos} sea inferior a $4,7 \text{ P/nm}^2$ en la etapa (B), incluso cuando se requiera injertar un máximo de cadenas hidrófobas R en la superficie de la sílice. Aún más ventajosamente, esta tasa se mantiene por debajo de $4,5 \text{ P/nm}^2$, incluso de $4,3 \text{ P/nm}^2$.

25

30

35 Por consiguiente, según un modo de realización ventajosa de la invención, el método puede aplicarse para preparar una sílice en la que las cadenas R se injertan sustancialmente en toda la superficie disponible de dicha sílice. En caso necesario, las etapas (A) y (B) se llevan a cabo ventajosamente en las siguientes condiciones:

- en la etapa (A): la cantidad de cationes introducida en el medio acuoso es tal que la tasa de recubrimiento teórico T_{cat} de la superficie de la sílice mediante los cationes de aluminio, en particular de tipo Al^{3+} , introducidos es de al menos 6 Al/nm^2 , por ejemplo entre 6 y 8 Al/nm^2 .
 - en la etapa (B): la tasa de recubrimiento teórico T_{fos} de la superficie de la sílice mediante los ácidos fosfónicos introducidos está comprendida entre 4 y 5 P/nm^2 , esta tasa es preferentemente inferior a $4,7 \text{ P/nm}^2$, preferentemente inferior a $4,5 \text{ P/nm}^2$, incluso inferior a $4,2 \text{ P/nm}^2$.
- 40
- 45

Según otro modo de realización, el método puede aplicarse para preparar una sílice para la cual las cadenas R se injertan en una única parte de la superficie disponible de dicha sílice. Según esta variante del método, las etapas (A) y (B) se llevan a cabo ventajosamente en las siguientes condiciones:

50

- en la etapa (A): los cationes metálicos se introducen en una cantidad subestequiométrica relativa a la cantidad de sitios silanol presentes en la superficie de la sílice. La tasa de recubrimiento teórico de la superficie de la sílice mediante los cationes de aluminio introducidos está comprendida entre $0,5$ y 4 Al/nm^2 , por ejemplo entre 1 y 3 Al/nm^2 .
 - en la etapa (B): la tasa de recubrimiento teórico T_{fos} de la superficie de la sílice mediante los ácidos fosfónicos es inferior a 4 P/nm^2 , y en general sustancialmente igual a la tasa de recuperación T_{cat} de la etapa (A).
- 55

En el caso más general, la reacción de la etapa (B) es muy simple de aplicar, en la medida en que se opera simplemente por la adición de las moléculas de ácido fosfónico en el medio acuoso. Sin embargo, cabe destacar que la duración de la reacción de la etapa (B) es, en general, un poco más larga que la de la etapa (A). Sin embargo, con frecuencia, un injerto eficaz solo necesita unas pocas horas de reacción, normalmente entre 15 minutos y 2 horas, por ejemplo del orden de 30 minutos.

60

65 Al final de las etapas (A) y (B) anteriormente citadas, se obtiene la sílice hidrofobizada requerida en la dispersión de un medio acuoso, que puede contener, y además de agua, opcionalmente cationes residuales resultantes de la

etapa B. Por regla general, es deseable aislar la sílice hidrofobizada de este medio acuoso. Con este fin, el método de la invención comprende con frecuencia una etapa (C) de aislamiento de la sílice hidrofobizada obtenida al final de la etapa (B).

Esta etapa (C) comprende ventajosamente una separación de tipo sólido/líquido, por ejemplo una filtración del medio acuoso obtenido, o mejor aún una centrifugación. El sólido resultante de esta separación sólido/líquido se somete ventajosamente a uno o más lavados, normalmente con agua u opcionalmente con una solución acuosa de lavado (mezcla de agua/etanol, por ejemplo), lo que permite, en particular, eliminar las sales o los ácidos fosfónicos residuales. Este o estos lavados pueden efectuarse en particular en filtro, o mediante redispersión del sólido en agua o en una solución de lavado y luego centrifugación. Tras estas etapas de separación y de lavado opcional, la sílice hidrofobizada se somete ventajosamente a una etapa de secado, en particular cuando se destina a una aplicación en la que ha de evitarse la presencia de agua.

Al final de estas etapas diferentes, se obtiene una sílice hidrofobizada particular, que constituye, según un aspecto particular, otro objetivo de la presente invención.

Las sílices hidrofobizadas, tales como las obtenidas según el método de la invención, presentan de manera característica, cadenas hidrófobas R en superficie. La presencia de estas cadenas puede demostrarse en particular por espectrometría infrarroja, por ejemplo mediante espectroscopia infrarroja de reflexión difusa, que revela bandas de absorción características de dichas cadenas hidrófobas (por ejemplo, bandas en la región 2.800 a 3.000 cm^{-1} de las cadenas alquilo).

La tasa de cobertura de la sílice mediante las cadenas hidrófobas R puede determinarse en particular mediante análisis elemental de la sílice, lo cual permite acceder en particular a la tasa de carbono contenida en la sílice ensayada. Según el método de la invención, pueden obtenerse sílices hidrofobizadas que poseen una tasa de cobertura mediante las cadenas hidrófobas R muy importante, hasta 2 cadenas R injertadas por nm^2 , incluso hasta 3 cadenas R injertadas por nm^2 y hasta 3,5 cadenas R injertadas por nm^2 o más. Mediante el control de las condiciones de síntesis, en particular mediante la aplicación de los diferentes modos de realización preferenciales definidos anteriormente en la presente descripción, se llega incluso a obtener una tasa de cobertura de aproximadamente 4, es decir, muy próximo de la cobertura total de la superficie disponible de la sílice mediante una monocapa de cadenas R.

Por otra parte, las sílices hidrofobizadas obtenidas según la invención comprenden en superficie enlaces de tipo R-P-O-M-O-Si característicos, cuya presencia puede determinarse en particular por espectrometría de resonancia magnética (RMN) de fósforo, y en particular por RMN ^{31}P en fase sólida. En caso en que M sea aluminio, los espectros de RMN obtenidos comprenden un pico en la zona entre 0 a 30 ppm, característico de la presencia de enlaces R-P-O-Al-O-Si.

Por otra parte, las sílices hidrofobizadas obtenidas según el método de la invención presentan generalmente una morfología bastante similar a la de la sílice inicial no hidrofobizada. Esta similitud puede en particular ponerse de manifiesto por microscopía electrónica de transmisión. Asimismo, las sílices hidrofobizadas obtenidas según la invención presentan una superficie específica BET que es generalmente similar a la de las sílices de partida (las sílices hidrofobizadas presentan generalmente una superficie específica ligeramente inferior a la de las sílices iniciales). Por consiguiente, el método de la invención permite obtener en general sílices de superficie hidrofobizada que poseen una superficie específica determinada. Con este fin, conviene seleccionar como sílice de partida una sílice de superficie BET ligeramente superior a la superficie BET deseada para la sílice final.

Además, el método de la invención permite obtener sílices de superficie altamente hidrofobizada; y frecuentemente con una buena homogeneidad del tratamiento de superficie. El grado de hidrofobización de la sílice obtenida puede cuantificarse especialmente por el ensayo conocido como "número de metanol" ilustrado en el ejemplo 7 a continuación, en el cual se cuantifica la hidrofobia de superficie de la sílice por su diferencia de impregnabilidad en agua y metanol. Las sílices de la invención poseen un "número de metanol" (NM) determinado en este ensayo que puede oscilar hasta 40, incluso hasta 60, lo que corresponde a hidrofobizaciones particularmente elevadas.

Habida cuenta de estas propiedades diferentes, las sílices hidrofobizadas de la invención resultan particularmente interesantes como cargas, en particular como refuerzos, en composiciones hidrófobas.

Se pueden utilizar como cargas, en particular como refuerzos, en matrices a base de silicona(s).

Encuentran una interesante aplicación en el refuerzo de composiciones (matrices) organosilícicas elastómeras o pastosas vulcanizables en calor (siliconas HTV, por ejemplo) o en frío, por ejemplo destinadas para una función de revestimiento, como el revestimiento de cables eléctricos. Dichas composiciones a base de silicona(s), en particular las destinadas a una función de aislamiento, pueden conformarse por extrusión, antes de reticularse. La utilización de estas sílices puede prevenir o limitar la formación de burbujas, en particular durante la extrusión. Estas matrices a base de silicona(s) también pueden conformarse por moldeo. Estas sílices pueden conferir a las matrices siliconas con muy buenas propiedades.

La naturaleza del organopolisiloxano o de los organopolisiloxanos vulcanizables contenidos en este tipo de matrices, junto a agentes de vulcanización y otros aditivos opcionalmente presentes, así como las condiciones de vulcanización, se conocen adecuadamente por los expertos en la materia; estos se describen por ejemplo en la solicitud del documento WO 03/055801.

5 La cantidad de sílice que puede aplicarse para el refuerzo de dichas matrices a base de silicona(s) puede comprenderse por ejemplo entre 3 y 20 %, especialmente cuando se trata de una pasta siliconada, o entre 5 y 50 %, preferentemente entre 10 y 40 %, particularmente cuando se trata de una composición de naturaleza elastómera.

10 Las sílices hidrofobizadas de la invención pueden emplearse igualmente por ejemplo:

- como carga de refuerzo en una matriz a base de elastómeros, particularmente transparente(s) o semitransparente(s), para suelas de zapatos,
- 15 - como carga en una matriz termoplástica,
- como soporte de líquido (por ejemplo, utilizado en alimentación, como las vitaminas (especialmente vitamina E), cloruro de colina),
- 20 - como aditivo para dentífrico,
- como aditivo para pintura, papel, hormigón,
- para la preparación de separadores de batería.

25 Las sílices hidrofobizadas de la invención pueden ser portadoras de agrupamientos R funcionales. Estas sílices específicas encuentran aplicaciones particulares dependiendo de su funcionalidad de superficie proporcionada por los agrupamientos R, por ejemplo en el campo de la catálisis. En este contexto, según un modo ventajoso, resulta interesante utilizar sílices según la invención que son portadoras de agrupamientos R en solo una parte de su superficie y que presentan por otra parte grupos silanol disponibles. Dichas sílices hidrofobizadas se utilizan solo parcialmente como productos intermedios para la síntesis de sílices portadoras tanto de las cadenas hidrófobas R anteriormente citadas como de otros grupos, introducidos por reacción de los agrupamientos silanol libres de la superficie con compuestos de tipo organosilano.

35 Diferentes aspectos y ventajas de la invención resultarán más evidentes a partir de los ejemplos ilustrativos expuestos a continuación.

EJEMPLO 1: Preparación de una sílice hidrofobizada S1

40 • EtapA A1: tratamiento de una sílice con aluminio en medio acuoso

Se prepara una suspensión(es) acuosa(s) de sílice con una concentración de 150 g de SiO₂ por litro, al introducir 3 g de una sílice de precipitación S (sílice precipitada Zeosil 1165 MP comercializada por la sociedad Rhodia) en 20 ml de agua permutada, en agitación.

45 A la(s) suspensión(es) de sílice S realizada previamente, mantenida en agitación, se añadieron 0,78 g de cloruro de aluminio anhidro AlCl₃ disueltos en agua permutada en una concentración de 260 g/l en AlCl₃. La cantidad de aluminio introducida corresponde a una tasa de cobertura teórica de la superficie de la sílice por medio de las especies de aluminio de 7,4 Al por nm² (calculada asumiendo que la superficie disponible corresponde a su superficie específica BET).

50 El pH del medio obtenido se ajustó a 7,5 mediante la adición de carbonato sódico 1,0 M, a continuación el medio se dejó en agitación durante 1 hora.

• EtapA B1: tratamiento con un ácido alquilfosfónico

55 Se añadió al medio acuoso resultante de la etapa A1, mantenido en agitación, una solución acuosa de ácido octilfosfónico de 30 g/l, que contiene 0,58 g de ácido octilfosfónico C₈H₁₇PO₃H₂ (Rhodia) disueltos en agua permutada y con un pH de 6,5. La cantidad de ácido fosfónico introducida corresponde a una cantidad de fósforo relativa a la superficie de la sílice de 3,8 P por nm².

60 El medio se diluyó a continuación con agua permutada hasta obtener una concentración de sílice en el medio de 50 g/l. Después, el medio se dejó en agitación a temperatura ambiente (20 °C) durante 24 horas.

• EtapA C1: lavados y secado:

65 Tras la etapa B1, la suspensión de sílice obtenida se centrifugó y el sobrenadante se eliminó. El centrifugado obtenido se lavó tres veces por redispersión en 60 ml de agua en cada lavado, seguido de centrifugación. El

centrifugado final se secó al vacío durante una noche (12 horas) a 80 °C.

Se obtuvo así una sílice hidrofobizada S1, en forma de polvo.

5 EJEMPLO 2: Preparación de una sílice hidrofobizada S2

• EtapA A2: tratamiento de una sílice con aluminio en medio acuoso

10 Se preparó una suspensión acuosa de sílice(s) de 150 g de SiO₂ por litro, como en el Ejemplo A1, al dispersar en agitación 3 g de la misma sílice de precipitación S en 20 ml de agua permutada.

A esta suspensión de sílice(s), mantenida en agitación, se introdujeron 0,62 g de cloruro de aluminio anhidro AlCl₃ disueltos en agua permutada a una concentración de 210 g/l en AlCl₃. La cantidad de aluminio así introducida corresponde a una tasa de cobertura teórica de la superficie de la sílice por medio de las especies de aluminio de 6 Al por nm².

15 El pH del medio obtenido se ajustó a 6,5 mediante la adición de carbonato sódico 1,0 M, a continuación el medio se dejó en agitación durante 30 minutos.

• EtapA B2: tratamiento con un ácido alquilfosfónico

20 Se añadió al medio acuoso resultante de la etapa A2, mantenido en agitación, una solución acuosa de ácido octilfosfónico de 30 g/l, que contiene 0,62 g de ácido octilfosfónico C₈H₁₇PO₃H₂ (Rhodia) disueltos en agua permutada y con un pH de 6,5. La cantidad de ácido fosfónico introducida corresponde a una cantidad de fósforo relativa a la superficie de la sílice de 4 P por nm².

25 El medio se diluyó a continuación con agua permutada hasta obtener una concentración de sílice en el medio de 50 g/l. Después, el medio se dejó en agitación a temperatura ambiente (20 °C) durante 30 minutos.

• EtapA C2: lavados y secado:

30 Tras la etapa B2, la suspensión de sílice obtenida se centrifugó y el sobrenadante se eliminó. El centrifugado obtenido se lavó tres veces por redispersión en 60 ml de agua en cada lavado, seguido de centrifugación. El centrifugado final se secó al vacío durante una noche (12 horas) a 80 °C.

Se obtuvo así una sílice hidrofobizada S2, en forma de polvo.

35 EJEMPLO 3: Preparación de una sílice hidrofobizada S3

• EtapA A3: tratamiento de una sílice con aluminio en medio acuoso

40 El tratamiento se efectuó en las condiciones de la etapa A2 del ejemplo 2, con la diferencia de que la solución acuosa de AlCl₃ de concentración igual a 210 g/l que se ha utilizado contiene 0,15 g de cloruro de aluminio anhidro disueltos en agua permutada, la cantidad de aluminio introducida corresponde a una tasa de cobertura teórica de la superficie de la sílice por medio de las especies de aluminio de 1,5 Al por nm².

45 • EtapA B3: tratamiento con un ácido alquilfosfónico

Este tratamiento se realizó en las condiciones de la etapa B2 del ejemplo 2.

50 Por consiguiente, se añadió al medio acuoso resultante de la etapa A3, mantenido en agitación, una solución acuosa de ácido octilfosfónico de 30 g/l, que contiene 0,62 g de ácido octilfosfónico disueltos en agua permutada y con un pH de 6,5. La cantidad de ácido fosfónico introducida corresponde a una cantidad de fósforo relativa a la superficie de la sílice de 4 P por nm². El medio se diluyó a continuación con agua permutada hasta obtener una concentración de sílice en el medio de 50 g/l. Después, el medio se dejó en agitación a temperatura ambiente (20 °C) durante 30 minutos.

55 • EtapA C3: lavados y secado:

Tras la etapa B3, la suspensión de sílice obtenida se centrifugó y el sobrenadante se eliminó. El centrifugado obtenido se lavó tres veces por redispersión en 60 ml de agua en cada lavado, seguido de centrifugación. El centrifugado final se secó al vacío durante una noche (12 horas) a 80 °C.

60 Se obtuvo así una sílice hidrofobizada S3, en forma de polvo.

EJEMPLO 4: Preparación de una sílice hidrofobizada S4

65 • EtapA A4: tratamiento de una sílice con aluminio en medio acuoso

El tratamiento se efectuó en las condiciones de la etapa A2 del ejemplo 2, con la diferencia de que la solución acuosa de AlCl_3 de concentración igual a 210 g/l que se ha utilizado contiene 0,38 g de cloruro de aluminio anhidro disueltos en agua permutada, la cantidad de aluminio introducida corresponde a una tasa de cobertura teórica de la superficie de la sílice por medio de las especies de aluminio de 3,7 Al por nm^2 .

• Etapa B4: tratamiento con un ácido alquilfosfónico

Este tratamiento se realizó en las condiciones de la etapa B2 del ejemplo 2.

Por consiguiente, se añadió al medio acuoso resultante de la etapa A4, mantenido en agitación, una solución acuosa de ácido octilfosfónico de 30 g/l, que contiene 0,62 g de ácido octilfosfónico disueltos en agua permutada y con un pH de 6,5. La cantidad de ácido fosfónico introducida corresponde a una cantidad de fósforo relativa a la superficie de la sílice de 4 P por nm^2 . El medio se diluyó a continuación con agua permutada hasta obtener una concentración de sílice en el medio de 50 g/l. Después, el medio se dejó en agitación a temperatura ambiente (20 °C) durante 30 minutos.

• Etapa C4: lavados y secado:

Tras la etapa B4, la suspensión de sílice obtenida se centrifugó y el sobrenadante se eliminó. El centrifugado obtenido se lavó tres veces por redispersión en 60 ml de agua en cada lavado, seguido de centrifugación. El centrifugado final se secó al vacío durante una noche (12 horas) a 80 °C.

Se obtuvo así una sílice hidrofobizada S4, en forma de polvo.

EJEMPLO 5: Preparación de una sílice hidrofobizada S5

• Etapa A5: tratamiento de una sílice con aluminio en medio acuoso

Este tratamiento se efectuó en las condiciones de la etapa A2 del ejemplo 2, es decir, con una cantidad de aluminio introducida correspondiente a una tasa de cobertura teórica de la superficie de la sílice por medio de las especies de aluminio de 6 Al por nm^2 .

• Etapa B5: tratamiento con un ácido alquilfosfónico

Este tratamiento se realizó en las condiciones de la etapa B2 del ejemplo 2, con la diferencia de que la solución acuosa de ácido octilfosfónico de 30 g/l y pH 6,5, contiene 0,15 g de ácido octilfosfónico disueltos en agua permutada, la cantidad de ácido fosfónico introducida corresponde a una cantidad de fósforo relativa a la superficie de la sílice de 1 P por nm^2 .

• Etapa C5: lavados y secado:

Tras la etapa B5, la suspensión de sílice obtenida se centrifugó y el sobrenadante se eliminó. El centrifugado obtenido se lavó tres veces por redispersión en 60 ml de agua en cada lavado, seguido de centrifugación. El centrifugado final se secó al vacío durante una noche (12 horas) a 80 °C.

Se obtuvo así una sílice hidrofobizada S5, en forma de polvo.

EJEMPLO 6: Preparación de una sílice hidrofobizada S6

• Etapa A6: tratamiento de una sílice con aluminio en medio acuoso

Este tratamiento se efectuó en las condiciones de la etapa A2 del ejemplo 2, es decir, con una cantidad de aluminio introducida correspondiente a una tasa de cobertura teórica de la superficie de la sílice por medio de las especies de aluminio de 6 Al por nm^2 .

• Etapa B6: tratamiento con un ácido alquilfosfónico

Este tratamiento se realizó en las condiciones de la etapa B2 del ejemplo 2, con la diferencia de que la solución acuosa de ácido octilfosfónico de 30 g/l y pH 6,5, contiene 0,30 g de ácido octilfosfónico disueltos en agua permutada, la cantidad de ácido fosfónico introducida corresponde a una cantidad de fósforo relativa a la superficie de la sílice de 2 P por nm^2 .

• Etapa C6: lavados y secado:

Tras la etapa B6, la suspensión de sílice obtenida se centrifugó y el sobrenadante se eliminó. El centrifugado obtenido se lavó tres veces por redispersión en 60 ml de agua en cada lavado, seguido de centrifugación. El

centrifugado final se secó al vacío durante una noche (12 horas) a 80 °C.

Se obtuvo así una sílice hidrofobizada S6, en forma de polvo.

5 EJEMPLO 7: Preparación de una sílice hidrofobizada S7

• Etapa A7: tratamiento de una sílice con aluminio en medio acuoso

10 Este tratamiento se efectuó en las condiciones de la etapa A2 del ejemplo 2, es decir, con una cantidad de aluminio introducida correspondiente a una tasa de cobertura teórica de la superficie de la sílice por medio de las especies de aluminio de 6 Al por nm².

• Etapa B7: tratamiento con un ácido alquilfosfónico

15 Este tratamiento se realizó en las condiciones de la etapa B2 del ejemplo 2, con la diferencia de que la solución acuosa de ácido octilfosfónico de 30 g/l y pH 6,5, contiene 0,91 g de ácido octilfosfónico disueltos en agua permutada, la cantidad de ácido fosfónico introducida corresponde a una cantidad de fósforo relativa a la superficie de la sílice de 6 P por nm².

20 • Etapa C7: lavados y secado:

Tras la etapa B6, la suspensión de sílice obtenida se centrifugó y el sobrenadante se eliminó. El centrifugado obtenido se lavó tres veces por redispersión en 60 ml de agua en cada lavado, seguido de centrifugación. El centrifugado final se secó al vacío durante una noche (12 horas) a 80 °C.

25 Se obtuvo así una sílice hidrofobizada S7, en forma de polvo.

EJEMPLO 8: Caracterización de las sílices hidrofobizadas de los ejemplos 1 a 7

30 Las sílices S1 a S7 en forma de polvo obtenidas en los ejemplos 1 a 7 se sometieron a los siguientes ensayos:

- espectroscopía infrarroja de reflexión difusa: en cada caso, el espectro muestra bandas de absorción en la región 2.800 a 3.000 cm⁻¹, características de enlaces C-H de los grupos alquilo hidrófobos proporcionados por el ácido fosfónico.
- 35 • RMN ³¹P en fase sólida: los espectros obtenidos comprenden sistemáticamente un pico en la zona entre 0 a 30 ppm, característico de los enlaces P-O-Al de los agrupamientos alquilfosfonato injertados en la sílice.
- microscopía electrónica de transmisión: las imágenes obtenidas indican que la sílice no ha cambiado de morfología durante su tratamiento y que la muestra final es homogénea.
- 40 • análisis elemental: este análisis elemental permite acceder a la tasa de carbono contenida en la sílice ensayada (en % en masa), a partir de la cual se puede establecer la tasa media D de cobertura de la superficie de la sílice por medio de los agrupamientos C₈H₁₇. Esta tasa de cobertura D se calcula por la siguiente fórmula:

$$D = \left(\frac{\%C}{n_c M_c} \times N_a \right) \times \frac{1}{S * (100 - \%C * \frac{M_{ac}}{n_c M_c})} \times 10^{-18}$$

45 en la que:

% en C indica el contenido en carbono en la sílice (en % en masa)

N_a es el número de Avogadro (mol⁻¹)

n_c señala el número de átomos de C en el ácido octilfosfónico, 8 M_{ac} señala la masa molar del ácido (en g/mol)

50 M_c señala la masa molar del carbono (en g/mol)

S señala la superficie específica BET de la sílice inicial.

Las tasas de carbono en % en masa (% en C) medidas por análisis elemental para las sílices S1 a S7, así como las tasas de cobertura (D) calculadas a partir de estas tasas de carbono, se revelan en la tabla I siguiente.

- 55 • adsorción de nitrógeno: permite determinar la superficie específica BET de la sílice modificada, y también un coeficiente C señalado en lo sucesivo por C_{BET}. Este coeficiente C_{BET}, calculado a partir de la pendiente de absorción de nitrógeno y la intersección, refleja la polaridad de la superficie de la sílice, este coeficiente que es más bajo que la superficie de la sílice es hidrófobo. Para más información sobre este coeficiente y su modo de cálculo, se podrá hacer referencia principalmente a la patente de Estados Unidos n.º 6193142. Los valores de la superficie BET (S_{BET}) y los coeficientes C_{BET} de las sílices S1 a S7 se revelan en la siguiente tabla I, que
- 60

demonstró que las sílices presentan una superficie poco polar, con un coeficiente C_{BET} muy inferior al de la sílice S de salida.

- medida del "número de metanol": este ensayo muestra el carácter hidrófobo de las sílices ensayadas. Específicamente, la medición del "número de metanol" se efectúa según el siguiente protocolo: se depositaron 0,2 g de la sílice a ensayar en la superficie de 50 ml de agua en un vaso de precipitados de 250 ml. La sílice, hidrófoba, en un principio no se impregna con agua y permanece en la superficie. Se añadió gradualmente metanol en el medio utilizando una bureta cuya punta se sumerge en el medio acuoso hasta que la sílice se impregne con el líquido. El "número de metanol" (NM) de la sílice se calcula por la fórmula:

$$NM = V_{\text{metanol}} / (V_{\text{agua}} + V_{\text{metanol}}) \times 100$$

en la que:

- V_{agua} señala el volumen de agua inicial, expresado en ml (50 ml); y
- V_{metanol} señala el volumen de metanol introducido, expresado en ml, cuando se obtiene la impregnación completa de la sílice.

Este valor de NM se revela en la tabla I a continuación para cada uno de los ejemplos 1 a 7, que demuestra que las sílices obtenidas presentan propiedades de superficie hidrófobas marcadas, con NM de hasta 60.

Tabla I: propiedades de las sílices S1 a S7

Sílice	S	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
tasa teórica Al/nm ²	-	7,4	6	1,5	3,7	6	6	6
tasa teórica P/nm ²	-	3,8	4	4	4	1	2	6
% en C	0,2 %	6,2 %	6,5 %	3,3	5,3	2,3	3,9	7,5
D (número de C ₈ H ₁₇ por nm ²)	-	2,7	2,8	1,5	2,5	1,0	1,9	3,7
S_{BET} (m ² /g)	150	132	130	135	137	135	140	132
C_{BET}	112	29	34	67	44	47	36	34
NM	0	50	60	20	40	40	50	60

Los datos comparativos de los ejemplos 2, 3 y 4 muestran la evolución de la tasa media D de cobertura de la superficie de la sílice con los agrupamientos C₈H₁₇ y del NM en función de la cantidad de aluminio introducida (en estos ejemplos, la cantidad de ácido fosfónico introducida es constante, con una tasa de recubrimiento teórico de la superficie de la sílice por medio del ácido de 4 P/nm²).

Del mismo modo, los ejemplos 2, 5, 6 y 7 ilustran la evolución de la tasa media D y del NM en función de la cantidad de ácido fosfónico introducida (en estos ejemplos, la cantidad de aluminio introducida es constante, con una tasa de recubrimiento teórico de la superficie de la sílice por medio del aluminio de 6 Al/nm²).

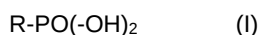
REIVINDICACIONES

1. Método de modificación de la superficie de una sílice, que comprende las siguientes etapas sucesivas:

- (A) en un medio acuoso, una sílice se trata con cationes de aluminio capaces de fijarse a la superficie de dicha sílice; entonces
 (B) en el medio acuoso obtenido, que contiene la sílice tratada en la etapa (A), se introducen moléculas de al menos un ácido fosfónico, y estas moléculas de ácido fosfónico se dejan reaccionar con la sílice tratada obtenida en la etapa (A).

2. Método según la reivindicación 1, para la preparación de una sílice injertada en la superficie mediante cadenas hidrófobas, que comprende las siguientes etapas sucesivas:

- (A) en un medio acuoso, una sílice se trata con cationes de aluminio capaces de fijarse a la superficie de dicha sílice; entonces
 (B) en el medio acuoso obtenido, que contiene la sílice tratada en la etapa (A), se introducen moléculas de al menos un ácido fosfónico que responde a la siguiente fórmula (I):



en la que R es una cadena hidrófoba, y estas moléculas de ácido fosfónico se dejan reaccionar con la sílice tratada obtenida en la etapa (A).

3. Método según la reivindicación 2, en el que las etapas (A) y (B) se llevan a cabo en las siguientes condiciones:

- (A) en un medio acuoso, una sílice se trata con cationes de aluminio; entonces
 (B) en el medio acuoso obtenido, que contiene la sílice tratada en la etapa (A), se añaden moléculas de al menos un ácido fosfónico que responde a la fórmula (I) según se define en la reivindicación 2, y estas moléculas de ácido fosfónico se dejan reaccionar con la sílice tratada con un pH inicial del medio de reacción de 6 a 10, preferentemente de 6,5 a 8,5.

4. Método según la reivindicación 3, en el que la etapa (A) se lleva a cabo en un pH de 6 a 10, preferentemente de 6,5 a 8,5.

5. Método según la reivindicación 3 o 4, en el que los cationes de aluminio de la etapa (A) se introducen en el medio acuoso de la etapa (A) en forma de AlCl_3 .

6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que los medios acuosos de las etapas (A) y (B) contienen agua como único disolvente y dispersante.

7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que las etapas (A) y (B) se efectúan en un medio acuoso único en el que la sílice se hace reaccionar en primer lugar con los cationes de aluminio en la etapa (A), y en el que las moléculas de ácido(s) fosfónico(s) se añaden a continuación en la etapa (B), en un único reactor.

8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la sílice que se somete al tratamiento de la etapa (A) es una sílice de precipitación.

9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la sílice tratada en la etapa (A) posee inicialmente una superficie específica BET de al menos $50 \text{ m}^2/\text{g}$, ventajosamente entre 50 y $400 \text{ m}^2/\text{g}$.

10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la sílice que se somete al tratamiento de la etapa (A) se introduce en el medio acuoso en forma de objetos dispersos con dimensiones inferiores a $1 \text{ }\mu\text{m}$, y preferentemente inferiores a 500 nm.

11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la etapa (B) se lleva a cabo a una temperatura inferior a $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

12. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que las etapas (A) y (B) se llevan a cabo a temperatura ambiente, por ejemplo entre 15 y $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

13. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la concentración de sílice en el medio acuoso de la etapa (B) está comprendida entre 10 y 200 g/l .

14. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que, en la etapa (B), las moléculas de ácido fosfónico de fórmula (I) se introducen en una cantidad estequiométrica o subestoequiométrica en relación con los sitios reactivos de la sílice modificada resultante de la etapa (A).

15. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que incluye además una etapa (C) de aislamiento de la sílice obtenida al final de la etapa (B).
- 5 16. Sílice hidrofobizada capaz de ser obtenida según el método de una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 15.
17. Sílice hidrofobizada según la reivindicación 16, en la que las cadenas R se injertan únicamente en una parte de la superficie disponible de dicha sílice, la superficie de la sílice que presenta agrupamientos silanol libres.
- 10 18. Utilización de una sílice hidrofobizada según la reivindicación 16 como carga en una composición hidrófoba.
19. Utilización de una sílice hidrofobizada según la reivindicación 16 como carga de refuerzo en una matriz a base de silicona(s).
- 15 20. Utilización de una sílice hidrofobizada según la reivindicación 16 como carga en una matriz a base de elastómero(s), en particular transparente(s) o semitransparente(s), para suelas de zapatos, como carga en una matriz termoplástica, como soporte de líquido, o como carga en una composición de dentífrico.
- 20 21. Utilización de una sílice hidrofobizada según la reivindicación 17 como productos intermedios para la síntesis de sílices portadoras tanto de las cadenas hidrófobas R anteriormente citadas como otros grupos, introducidos por reacción de los agrupamientos silanol libres de la superficie con compuestos de tipo organosilano.