

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 515**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/193** (2006.01)  
**C04B 14/04** (2006.01)  
**C08K 3/36** (2006.01)  
**C09C 1/28** (2006.01)  
**C04B 26/04** (2006.01)  
**C04B 40/00** (2006.01)  
**C08L 9/06** (2006.01)  
**C04B 111/60** (2006.01)  
**C09C 1/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.02.2015 PCT/EP2015/052911**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015 WO15121326**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2015 E 15703993 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 3105178**

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

30 Prioridad:

**14.02.2014 EP 14305196**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.04.2018**

73 Titular/es:

**RHODIA OPERATIONS (100.0%)**  
**25 rue de Clichy**  
**75009 Paris, FR**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 663 515 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 para la preparación de sílices precipitadas, sílices precipitadas y sus usos, en particular para el refuerzo de polímeros

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de sílice precipitada, a sílice precipitada y sus aplicaciones, tales como reforzar material de carga en polímeros. En particular la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de sílice precipitada que comprende el uso de una mezcla de ácidos policarboxílicos.

**Técnica antecedente**

10 La sílice precipitada se ha usado durante mucho tiempo como carga de refuerzo blanca en materiales poliméricos y, en particular, en elastómeros.

15 Según un procedimiento general, se prepara sílice precipitada por medio de una reacción por lo cual se precipita un silicato, tal como el silicato de un metal alcalino, por ejemplo silicato de sodio, con un agente acidificante, tal como ácido sulfúrico, seguido por la separación del sólido resultante mediante filtración. Por tanto se obtuvo una torta de filtro que generalmente se somete a una operación de licuefacción antes de secarse, generalmente mediante atomización. Pueden emplearse varios métodos para la precipitación de sílice: en particular, la adición de un agente acidificante a un sedimento del silicato, o adición simultánea, parcial o total, de un agente acidificante y del silicato a agua o a un sedimento de silicato ya presente en el recipiente.

20 El uso de ácidos carboxílicos en la preparación de sílice precipitada se ha divulgado previamente, por ejemplo en **WO 2006/125927** (RHODIA CHIMIE) 30/11/2006 y US 2009/021449, que da in a conocer el uso de un ácido carboxílico antes o después de la etapa de licuefacción de la torta de filtro. El documento WO 2006/125927 sin embargo no da a conocer el uso de una mezcla de ácidos policarboxílicos.

25 Ahora se ha encontrado que el uso de una mezcla de ácidos policarboxílicos durante o después de la etapa de licuefacción de la torta de filtro proporciona sílice precipitada que, cuando se usa en composiciones poliméricas, confiere viscosidad reducida y propiedades dinámicas y mecánicas similares o mejoradas con respecto a sílices precipitadas conocidas previamente.

**Descripción de la invención**

Un primer objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de sílice precipitada que comprende las etapas de:

- 30 - hacer reaccionar al menos un silicato con al menos un agente acidificante, para proporcionar una suspensión de sílice;
- someter dicha suspensión de sílice a filtración para proporcionar una torta de filtro;
- someter dicha torta de filtro a una etapa de licuefacción, llevándose a cabo dicha etapa de licuefacción sin la adición de un compuesto de aluminio, para obtener una suspensión de sílice precipitada; y
- 35 - opcionalmente, secar la sílice precipitada obtenida después de la etapa de licuefacción;

en la que se añade una mezcla de al menos dos ácidos policarboxílicos a la torta de filtro durante o después de la etapa de licuefacción.

40 Según el procedimiento de la invención, la torta de filtro experimenta una etapa de licuefacción durante o después de la cual se añade una mezcla de ácidos policarboxílicos a la torta de filtro. La etapa de licuefacción se lleva a cabo sin la adición de un compuesto de aluminio a la torta de filtro. Es decir, no se añade ningún compuesto de aluminio a la torta de filtro antes, durante o después de la operación de licuefacción.

45 El término "licuefacción" se pretende que indique en el presente documento un procedimiento en el que un sólido, concretamente la torta de filtro, se convierte en una masa a modo de fluido. Las expresiones "etapa de licuefacción", "operación de licuefacción" o "disintegración" se pretende que signifiquen de manera intercambiable un procedimiento en el que la torta de filtro se transforma en una suspensión fluida, que puede después secarse fácilmente. Después de la etapa de licuefacción la torta de filtro está en una forma fluida, a modo de fluido y la sílice precipitada está en suspensión.

50 La torta de filtro sometida a la etapa de licuefacción puede ser una mezcla de más de una torta de filtro, obtenida cada una de la filtración de una suspensión de sílice, o una parte de la suspensión de sílice, obtenida de la etapa de precipitación. La torta de filtro puede opcionalmente lavarse o aclararse antes de la etapa de licuefacción.

Según una primera realización preferida de la invención, la mezcla de ácidos policarboxílicos se añade a la torta de filtro durante la etapa de licuefacción. La etapa de licuefacción normalmente comprende además un tratamiento mecánico que da como resultado una reducción de la granulometría de la sílice en suspensión. Dicho tratamiento mecánico puede llevarse a cabo pasando la torta de filtro a través de un molino de tipo coloidal o un molino de bolas.

- 5 La mezcla que se obtiene después de la etapa de licuefacción, denominada a continuación en el presente documento como "suspensión de sílice precipitada", preferiblemente se seca posteriormente, normalmente mediante secado por pulverización.

- 10 Según una segunda realización de la invención en primer lugar se somete la torta de filtro a una etapa de licuefacción, p. ej. se somete a un tratamiento mecánico, tal como se describe anteriormente, para obtener una suspensión de sílice precipitada. Entonces se añade una mezcla de ácidos policarboxílicos a la suspensión de sílice precipitada, es decir a la torta de filtro disintegrada. La sílice precipitada así obtenida puede secarse posteriormente, por ejemplo mediante secado por pulverización.

Según el procedimiento de la invención se añade una mezcla de ácidos policarboxílicos a la sílice durante o después de la etapa de licuefacción.

- 15 La expresión "ácido policarboxílico" se usa en el presente documento para referirse a ácidos carboxílicos que comprenden al menos dos grupos funcionales de ácido carboxílico. La expresión "grupo funcional de ácido carboxílico" se usa en el presente documento con su significado habitual, para referirse al grupo funcional –COOH.

- 20 Los ácidos policarboxílicos adecuados para el procedimiento de la invención pueden tener dos, tres, cuatro o incluso más de cuatro grupos funcionales de ácido carboxílico. Preferiblemente, los ácidos policarboxílicos adecuados para el procedimiento de la invención se seleccionan del grupo que consiste en los ácidos dicarboxílicos y los ácidos tricarboxílicos.

Los ácidos policarboxílicos adecuados son ácidos policarboxílicos alifáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, que tienen desde 2 hasta 20 átomos de carbono y ácidos policarboxílicos aromáticos. Los ácidos policarboxílicos pueden opcionalmente comprender grupos funcionales hidroxilo y/o átomos de halógeno.

- 25 Los ácidos policarboxílicos alifáticos pueden opcionalmente comprender heteroátomos en la cadena principal, p. ej. N, S. Normalmente, los ácidos policarboxílicos se seleccionan del grupo que consiste en los ácidos policarboxílicos alifáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, y ácidos policarboxílicos aromáticos que tienen desde 2 hasta 16 átomos de carbono.

- 30 Entre los ácidos policarboxílicos alifáticos pueden mencionarse los ácidos policarboxílicos lineales, saturados o insaturados, que tienen desde 2 hasta 14 átomos de carbono, preferiblemente que tienen desde 2 hasta 12 átomos de carbono. Los ácidos policarboxílicos adecuados pueden tener 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ó 12 átomos de carbono. Los ácidos policarboxílicos adecuados pueden tener ventajosamente 4, 5, 6, 7, 8, 9 ó 10 átomos de carbono, preferiblemente 4, 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono. Por ejemplo el ácido policarboxílico puede tener 4, 5 ó 6 átomos de carbono.

- 35 En particular, ejemplos no limitativos de ácidos policarboxílicos alifáticos lineales adecuados son los ácidos seleccionados del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido tricarbálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico.

- 40 Entre los ácidos policarboxílicos ramificados pueden mencionarse ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido oxalosuccínico, ácido metiladípico, ácido metilglutárico, ácido dimetilglutárico. Para evitar dudas, la expresión "ácido metilglutárico" se usa en el presente documento para indicar tanto ácido 2-metilglutárico como ácido 3-metilglutárico, así como mezclas de los dos isómeros en cualquier proporción. La expresión "ácido 2-metilglutárico" se usa en el presente documento para indicar tanto la forma (S) como la (R) del compuesto así como su mezcla racémica.

Entre los ácidos policarboxílicos insaturados pueden mencionarse ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mucónico, ácido aconítico, ácido traumático, ácido glutacónico.

- 45 Entre los ácidos policarboxílicos que comprenden grupos funcionales hidroxilo pueden mencionarse ácido málico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido tartárico.

Los ácidos policarboxílicos aromáticos normalmente tienen desde 6 hasta 20 átomos de carbono. Entre los ácidos policarboxílicos aromáticos pueden mencionarse los ácidos ftálicos, concretamente ácido ftálico, ácido ortoftálico y ácido isoftálico, ácido trimésico, ácido trimelítico.

- 50 Preferiblemente los ácidos policarboxílicos para el procedimiento de la invención se seleccionan del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido tricarbálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido metiladípico, ácido metilglutárico, ácido dimetilglutárico, ácido málico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido tartárico.

Los ácidos policarboxílicos pueden seleccionarse convenientemente del grupo que consiste en ácido adípico, ácido

succínico, ácido etilsuccínico, ácido glutárico, ácido metilglutárico, ácido oxálico y ácido cítrico.

5 Alternativamente, los ácidos policarboxílicos pueden seleccionarse del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido tricarbálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido metiladípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido metilglutárico, ácido dimetilglutárico, ácido málico, ácido cítrico, ácido tartárico. Preferiblemente, los ácidos policarboxílicos pueden seleccionarse del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido metiladípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido metilglutárico, ácido dimetilglutárico, ácido málico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido tartárico. Incluso más preferiblemente los ácidos policarboxílicos pueden seleccionarse del grupo que consiste en ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido metiladípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido metilglutárico, ácido dimetilglutárico, ácido málico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido tartárico.

15 La mezcla de ácidos policarboxílicos usada durante o después de la etapa de licuefacción comprende al menos dos ácidos policarboxílicos tal como se definieron anteriormente. La mezcla puede comprender dos, tres, cuatro o incluso más de cuatro ácidos policarboxílicos. Normalmente, la mezcla comprende dos ácidos policarboxílicos. Preferiblemente, la mezcla comprende tres ácidos policarboxílicos tal como se definieron anteriormente. Más preferiblemente, la mezcla comprende tres ácidos policarboxílicos seleccionados del grupo que consiste en los ácidos dicarboxílicos y los ácidos tricarbóxicos.

20 En una realización ventajosa, la mezcla comprende tres ácidos policarboxílicos, preferiblemente tres ácidos dicarboxílicos. Normalmente, la mezcla consiste en tres ácidos dicarboxílicos, aunque pueden estar presentes impurezas en una cantidad que normalmente no excede el 2.00% en peso de la mezcla total de ácidos policarboxílicos.

En un primer aspecto de dicha realización, la mezcla comprende ácido adípico, ácido glutárico y ácido succínico. Los tres ácidos pueden estar presentes en la mezcla en cualquier proporción.

25 Normalmente, la cantidad de ácido adípico en la mezcla es igual al o mayor del 15.00% en peso, preferiblemente igual al o mayor del 20.00% en peso; la cantidad de ácido adípico es generalmente igual al o menor del 35.00% en peso, preferiblemente igual a menos del 30.00% en peso.

30 La cantidad de ácido glutárico es normalmente igual al o mayor del 40.00% en peso, preferiblemente igual al o mayor del 45.00% en peso e igual al o menor del 65.00% en peso, preferiblemente igual al o menor del 60.00% en peso.

La cantidad de ácido succínico en la mezcla es igual al o mayor del 13.00% en peso, preferiblemente igual al o mayor del 15.00% en peso e igual al o menor del 28.00% en peso, preferiblemente igual al o menor del 25.00% en peso. Los porcentajes se refieren a la cantidad total de ácidos policarboxílicos en la mezcla. Una mezcla de este tipo puede obtenerse ventajosamente de un procedimiento para la fabricación de ácido adípico.

35 En un segundo aspecto de dicha realización, la mezcla comprende ácido metilglutárico, ácido etilsuccínico y ácido adípico. Los tres ácidos pueden estar presentes en la mezcla en cualquier proporción.

40 Preferiblemente, la mezcla comprende una mayor proporción de ácido metilglutárico con respecto al peso combinado total de ácido etilsuccínico y ácido adípico. Normalmente, la cantidad de ácido metilglutárico en la mezcla es de al menos el 50.00% en peso; preferiblemente es igual al o mayor del 60.00% en peso, más preferiblemente igual al o mayor del 80.00% en peso, más preferiblemente igual al o mayor del 90.00% en peso. La cantidad de ácido metilglutárico en la mezcla es igual al o menor del 97.00% en peso, preferiblemente igual al o menos del 96.00% en peso, más preferiblemente igual al o menos del 95.50% en peso.

45 La cantidad de ácido etilsuccínico es generalmente igual al o mayor del 3.00% en peso, preferiblemente igual al o mayor del 3.50% en peso, más preferiblemente igual al o mayor del 3.90% en peso e igual al o menor del 20.00% en peso, preferiblemente igual al o menor del 12.00% en peso, más preferiblemente igual al o menor del 9.70% en peso.

La cantidad de ácido adípico en la mezcla es igual al o mayor del 0.05, preferiblemente igual al o mayor del 0.08% en peso, más preferiblemente igual al o mayor del 0.10% en peso e igual al o menor del 20.00% en peso, preferiblemente igual al o menor del 10.00% en peso, más preferiblemente igual al o menor del 5.00% en peso.

50 El ácido metilglutárico en la mezcla puede ser ácido 2-metilglutárico. Alternativamente, el ácido metilglutárico puede ser ácido 3-metilglutárico. Aún alternativamente, el ácido metilglutárico en la mezcla puede ser una mezcla de ácido 2-metilglutárico y ácido 3-metilglutárico, en cualquier proporción de los dos.

55 La mezcla de ácidos policarboxílicos definida anteriormente puede obtenerse ventajosamente mediante hidrólisis ácida o básica de una mezcla que comprende metilglutaronitrilo, etilsuccinonitrilo y adiponitrilo. Dicha mezcla puede derivarse convenientemente del procedimiento de preparación de adiponitrilo mediante hidrocianación de butadieno tal como se conoce en la técnica.

5 En cualquiera de las mezclas de policarboxílico, una parte o la totalidad de los grupos funcionales de ácido carboxílico pueden estar en forma de un derivado de ácido carboxílico, concretamente en forma de un anhídrido, éster, o sal, por ejemplo la sal de un metal alcalino (p. ej. sodio o potasio) o una sal de amonio. El término "carboxilato" se usará a continuación en el presente documento para indicar los derivados de los grupos funcionales de ácido carboxílico tal como se definieron anteriormente.

Por tanto, en una primera realización, la mezcla de ácidos policarboxílicos usada en el procedimiento de la invención puede comprender:

- ácido metilglutárico, normalmente desde el 60.00 hasta el 96.00% en peso, por ejemplo desde el 90.00 hasta el 95.50% en peso;
- 10 - anhídrido etilsuccínico, normalmente desde el 3.50 hasta el 20.00% en peso, por ejemplo desde el 3.90 hasta el 9.70% en peso; y
- ácido adípico, normalmente desde el 0.05 hasta el 20.00% en peso, por ejemplo desde el 0.10 hasta el 0.30% en peso.

15 En una composición ventajosa alternativa, la mezcla de ácidos policarboxílicos usada en el procedimiento de la invención puede comprender:

- ácido metilglutárico, normalmente desde el 10.00 hasta el 50.00% en peso, por ejemplo desde el 25.00 hasta el 40.00% en peso;
- anhídrido metilglutárico, normalmente desde el 40.00 hasta el 80.00% en peso, por ejemplo desde el 55.00 hasta el 70.00% en peso;
- 20 - anhídrido etilsuccínico, normalmente desde el 3.50 hasta el 20.00% en peso, por ejemplo desde el 3.90 hasta el 9.70% en peso; y
- ácido adípico, normalmente desde el 0.05 hasta el 20.00% en peso, por ejemplo desde el 0.10 hasta el 0.30% en peso.

25 En la composición anterior el anhídrido metilglutárico puede ser anhídrido 2-metilglutárico, anhídrido 3-metilglutárico o una mezcla de los dos.

Los ácidos policarboxílicos usados en la invención pueden neutralizarse opcionalmente, por ejemplo mediante la reacción con una base tal como NaOH o KOH, antes de usarse en el procedimiento inventivo. Esto permite modificar el pH de la sílice resultante.

30 La mezcla de al menos dos ácidos policarboxílicos puede añadirse a la torta de filtro durante o después de la etapa de licuefacción del procedimiento en forma de una disolución acuosa.

35 La cantidad de la mezcla de ácidos policarboxílicos añadida a la torta de filtro en el procedimiento inventivo, calculada con respecto a la cantidad de sílice (expresada en términos de SiO<sub>2</sub>) en la torta de filtro, es generalmente de al menos el 0.50% en peso, incluso de al menos el 0.60% en peso, preferiblemente de al menos el 0.70% en peso, más preferiblemente al menos el 0.75% en peso. La cantidad de la mezcla de ácidos policarboxílicos añadida a la torta de filtro normalmente no excede el 2.50% en peso, preferiblemente el 2.00% en peso, más preferiblemente el 1.75% en peso, e incluso más preferiblemente no excede el 1.50% en peso, con respecto a la cantidad de sílice (expresada en términos de SiO<sub>2</sub>) en la torta de filtro. La cantidad de la mezcla de ácidos policarboxílicos añadida a la torta de filtro puede estar normalmente en el intervalo de desde el 0.50% en peso hasta el 2.00% en peso, incluso desde el 0.60% en peso hasta el 1.75% en peso con respecto a la cantidad de sílice (expresada en términos de SiO<sub>2</sub>) en la torta de filtro.

40 La suspensión de sílice precipitada obtenida al final de la etapa de licuefacción se seca normalmente. El secado puede llevarse a cabo usando cualquier medio conocido en la técnica. Preferiblemente, el secado se lleva a cabo mediante secado por pulverización. Para este fin, puede usarse cualquier tipo de secador por pulverización adecuado, especialmente un secador por pulverización de turbina o un secador por pulverización de boquilla (boquilla de presión de líquidos o de dos fluidos). En general, cuando se lleva a cabo la filtración por medio de un filtro prensa, se usa un secador por pulverización de boquilla, y cuando se lleva a cabo la filtración por medio de un filtro a vacío, se usa un secador por pulverización de turbina.

45 Cuando se usa un secador por pulverización de boquilla, la sílice precipitada está habitualmente en forma de perlas aproximadamente esféricas.

50 Después del secado, puede llevarse a cabo entonces una etapa de molienda sobre el producto recuperado. La sílice precipitada que puede obtenerse entonces está generalmente en forma de polvos. Cuando se usa un secador por pulverización de turbina, la sílice precipitada está normalmente en forma de polvos.

- La sílice precipitada secada (especialmente mediante un secador por pulverización de turbina) o molida tal como se indicó anteriormente, puede someterse opcionalmente a una etapa de aglomeración. Dicha etapa de aglomeración consiste, por ejemplo, en compresión directa, granulación en húmedo (es decir, con el uso de un aglutinante tal como agua, una suspensión de sílice, etc.), extrusión o, preferiblemente, compactación en seco. La sílice que puede obtenerse entonces después de la etapa de aglomeración está generalmente en forma de gránulos.
- 5
- Un segundo objeto de la presente invención es un procedimiento específico para la preparación de una sílice precipitada. Dicho procedimiento comprende las etapas generales de una reacción de precipitación entre un silicato y un agente acidificante, por lo que se obtiene una suspensión de sílice, seguido por la separación y el secado de esta suspensión.
- 10 El procedimiento que es el segundo objeto de la invención comprende las etapas de:
- (i) proporcionar al menos una porción de la cantidad total del silicato implicado en la reacción y un electrolito en un recipiente, siendo la concentración de silicato (expresada como  $\text{SiO}_2$ ) inicialmente presente en dicho recipiente menor de 100 g/l y, preferiblemente, siendo la concentración de electrolito inicialmente presente en dicho recipiente menor de 19 g/l;
- 15 (ii) añadir una cantidad de un agente acidificante a dicho recipiente para obtener un valor de pH para el medio de reacción de al menos 7.0, en particular de entre 7.0 y 8.5;
- (iii) añadir además un agente acidificante y, si corresponde, simultáneamente la cantidad restante de silicato al medio de reacción para obtener una suspensión de sílice;
- (iv) someter dicha suspensión de sílice a filtración para proporcionar una torta de filtro;
- 20 (v) someter dicha torta de filtro a una etapa de licuefacción, llevándose a cabo dicha etapa de licuefacción en ausencia de un compuesto de aluminio, para obtener una suspensión de sílice precipitada; y
- (vi) opcionalmente, secar la sílice precipitada obtenida después de la etapa de licuefacción; en la que se añade una mezcla de ácidos policarboxílicos a la torta de filtro durante o después de la etapa de licuefacción.
- 25 La torta de filtro obtenida al final de la etapa de filtración se somete a una operación de licuefacción. La etapa de licuefacción se lleva a cabo en ausencia de un compuesto de aluminio añadido a la torta de filtro. La torta de filtro así obtenida, presenta un contenido en sólidos de como máximo el 30% en peso, preferiblemente de como máximo el 25% en peso.
- Todas las definiciones y preferencias proporcionadas anteriormente para el procedimiento según el primer objeto de la invención se aplican de la misma manera al procedimiento del segundo objeto.
- 30 La elección del agente acidificante y del silicato se hace de manera bien conocida en la técnica. Se utiliza generalmente un ácido inorgánico fuerte, como agente acidificante, tal como ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido clorhídrico. Alternativamente, también puede usarse un ácido orgánico, tal como ácido acético, ácido fórmico o ácido carbónico en esta etapa del procedimiento.
- 35 El agente acidificante puede estar diluido o concentrado; la concentración de ácido puede estar entre 0.4 y 36.0 N, por ejemplo entre 0.6 y 1.5 N.
- En particular, en el caso en el que el agente acidificante es ácido sulfúrico, su concentración puede estar entre 40 y 180 g/l, por ejemplo entre 60 y 130 g/l.
- Puede usarse cualquier forma común de silicato en el procedimiento, tal como metasilicatos, disilicatos y ventajosamente un silicato de metal alcalino, en particular silicato de sodio o potasio.
- 40 El silicato inicialmente presente en el recipiente habitualmente tiene una concentración (expresada en términos de  $\text{SiO}_2$ ) de entre 40 y 330 g/l, por ejemplo entre 60 y 300 g/l.
- Preferiblemente, el silicato es silicato de sodio. Cuando se usa silicato de sodio, generalmente presenta una razón de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  en peso de entre 2.0 y 4.0, en particular entre 2.4 y 3.9, por ejemplo entre 3.1 y 3.8.
- 45 Durante la fase (i), se cargan inicialmente un silicato y un electrolito en un recipiente de reacción apropiado. La cantidad de silicato inicialmente presente en el recipiente ventajosamente representa solo una porción de la cantidad total de silicato implicado en la reacción.
- 50 El término "electrolito" se entiende en la presente memoria descriptiva tal como está aceptado normalmente, es decir que significa cualquier sustancia iónica o molecular que, cuando está en disolución, se descompone o se disocia para formar iones o partículas cargadas. Como electrolitos adecuados pueden mencionarse sales de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, en particular la sal del metal de silicato de partida y del agente acidificante, por ejemplo cloruro de sodio en el caso de la reacción de un silicato de sodio con ácido clorhídrico o, preferiblemente,

sulfato de sodio en el caso de la reacción de un silicato de sodio con ácido sulfúrico.

Según una característica de este procedimiento de preparación, la concentración inicial de electrolito en el recipiente es menor de 19 g/l, en particular menor de 18 g/l, especialmente menor de 17 g/l, por ejemplo menor de 15 g/l; mientras que es generalmente mayor de 6 g/l.

5 Según otra característica de este procedimiento, la concentración inicial de silicato (expresada en términos de  $\text{SiO}_2$ ) en el recipiente es menor de 100 g/l. Preferiblemente, la concentración es menor de 80 g/l, en particular menor de 70 g/l. En particular, cuando el ácido usado para la neutralización tiene una alta concentración, en particular de mayor del 70%, entonces es recomendable trabajar con una concentración inicial de silicato en el recipiente (expresada en términos de  $\text{SiO}_2$ ) de menos de 80 g/l.

10 La adición de agente acidificante en la fase (ii) del procedimiento conduce a un descenso en el pH del medio de reacción. La adición del agente acidificante se lleva a cabo hasta que se alcanza un valor del pH del medio de reacción de al menos 7.0, en particular de entre 7.0 y 8.5, por ejemplo de entre 7.5 y 8.5.

15 Una vez alcanzado el valor de pH deseado, y en el caso de un procedimiento en el que solo una porción de la cantidad total de silicato está inicialmente presente en el recipiente, ventajosamente se lleva a cabo entonces una adición simultánea de agente acidificante y de la cantidad restante de silicato en la fase (iii).

Esta adición simultánea generalmente se lleva a cabo de tal manera que el valor del pH del medio de reacción es siempre igual (hasta dentro de  $\pm 0.1$ ) al valor alcanzado al final de la fase (ii).

20 Al finalizar la fase (iii) y en particular después de la adición simultánea de agente acidificante y silicato mencionada anteriormente, puede llevarse a cabo una maduración del medio de reacción resultante (suspensión acuosa), al mismo pH obtenido al final de la fase (iii). Esta etapa generalmente se lleva a cabo con la agitación de la suspensión, por ejemplo durante de 2 a 45 minutos, en particular durante de 3 a 30 minutos.

25 Tanto cuando solo una porción de la cantidad total de silicato está inicialmente presente, como cuando la cantidad total de silicato está presente, es posible, después de la precipitación, en una fase posterior opcional, añadir una cantidad adicional de agente acidificante al medio de reacción. Esta adición generalmente se lleva a cabo hasta que se obtiene un valor de pH de entre 3.0 y 6.5, preferiblemente entre 4.0 y 6.5.

La temperatura del medio de reacción está generalmente entre 75° y 97°C, preferiblemente entre 80° y 96°C.

30 Según un primer aspecto de este procedimiento de preparación, la reacción se lleva a cabo a una temperatura constante de entre 75° y 97°C. Según un aspecto alternativo de este procedimiento, la temperatura al final de la reacción es mayor que la temperatura al inicio de la reacción. Por tanto, la temperatura al inicio de la reacción preferiblemente se mantiene entre 75° y 90°C; entonces, la temperatura se aumenta preferiblemente hasta un valor de entre 90° y 97°C, en el que se mantiene hasta el final de la reacción.

Al final de las etapas (i) a (iii) tal como se describieron anteriormente, se obtiene una suspensión de sílice. Posteriormente se lleva a cabo una etapa de separación líquido/sólido. Las etapas posteriores del procedimiento pueden ser las mismas que las etapas del procedimiento que es el primer objeto de la invención.

35 La etapa de separación normalmente comprende una filtración, seguida, si corresponde, por una operación de lavado, llevada a cabo por medio de cualquier método adecuado, por ejemplo por medio de un filtro de banda, un filtro a vacío o, preferiblemente, un filtro prensa. Se obtiene una torta de filtro al final de la etapa de filtración.

40 Entonces se somete la torta de filtro a una operación de licuefacción. Según la presente invención, se añade una mezcla que comprende al menos dos ácidos policarboxílicos, tal como se definieron anteriormente, durante o después de la operación de licuefacción.

Preferiblemente, en este procedimiento de preparación, la suspensión de sílice precipitada obtenida después de la etapa de licuefacción presenta, inmediatamente antes de secarse, un contenido en sólidos de como máximo el 25% en peso, en particular de como máximo el 24% en peso, especialmente de como máximo el 23% en peso, por ejemplo de como máximo el 22% en peso.

45 Posteriormente se seca la torta de filtro disintegrada. El secado puede llevarse a cabo según cualquier medio conocido en la técnica tal como se describió anteriormente.

El producto secado o molido puede opcionalmente someterse a una etapa de aglomeración tal como se describió anteriormente. La sílice precipitada que se obtiene después de la etapa de aglomeración generalmente existe en forma de gránulos.

50 La invención también se refiere a la sílice precipitada obtenida mediante los procedimientos según la invención.

En general, la sílice precipitada de la invención presenta, en su superficie, moléculas de la mezcla de ácidos policarboxílicos y/o de los carboxilatos correspondientes a los ácidos policarboxílicos empleados en el procedimiento.

Por consiguiente, un objevo adicional de la presente invención es por tanto una composición que comprende sílice precipitada y una mezcla de al menos dos ácidos policarboxílicos o derivados de los mismos.

5 Todas las definiciones y preferencias en la relación con la naturaleza de los ácidos policarboxílicos, sus derivados y sus mezclas definidos anteriormente con respecto al procedimiento para fabricar sílice precipitada se aplican de la misma manera a la sílice precipitada de la invención.

10 La sílice precipitada de la invención puede usarse en particular como carga para composiciones de polímero, proporcionándoles ventajosamente una reducción de la viscosidad del fundido. Las propiedades dinámicas y mecánicas de dichas composiciones de polímero se mantienen generalmente sin alterar, cuando no se mejoran, con respecto a las de composiciones de polímero correspondientes que comprenden sílices precipitadas de la técnica anterior.

15 La sílice precipitada según la invención presenta un contenido (C) total de la mezcla de ácidos policarboxílicos y/o de los carboxilatos correspondientes, expresado como carbono total, de al menos el 0.15% en peso, en particular de al menos el 0.20% en peso. El contenido (C) de ácidos policarboxílicos y/o carboxilatos correspondientes puede ser de al menos el 0.25% en peso, en particular de al menos el 0.30% en peso, por ejemplo de al menos el 0.35% en peso, de hecho incluso de al menos el 0.45% en peso. El contenido (C) de ácidos policarboxílicos y/o carboxilatos correspondientes, expresado como carbono total, no está particularmente limitado, aunque normalmente no excede el 10.00% en peso, en particular no excede el 5.00% en peso.

20 El contenido total de la mezcla de ácidos policarboxílicos y/o de los carboxilatos correspondientes, denominado (C), expresado como carbono total, puede medirse usando un analizador de carbono/azufre, tal como el Horiba EMIA 320 V2. El principio del analizador de carbono/azufre se basa en la combustión de una muestra sólida en una corriente de oxígeno en un horno de inducción (ajustado a aproximadamente 170 mA) y en presencia de aceleradores de combustión (aproximadamente 2 gramos de tungsteno (en particular Lecocel 763-266) y aproximadamente 1 gramo de hierro). El carbono presente en la muestra que va a analizarse (peso de aproximadamente 0.2 gramos) se combina con el oxígeno para formar CO<sub>2</sub>, CO. Estos gases se analizan posteriormente mediante un detector de infrarrojos. La humedad de la muestra y el agua producido durante estas reacciones de oxidación se eliminan pasando por encima de un cartucho que comprende un agente deshidratante (perclorato de magnesio) con el fin de no interferir con la medición de infrarrojos. El resultado se expresa como porcentaje en peso de carbono elemental.

30 La presencia de los ácidos policarboxílicos y/o de los carboxilatos correspondientes en la superficie de la sílice precipitada inventiva puede determinarse mediante la presencia de hombros característicos de los enlaces C-O y C=O, visibles en los espectros infrarrojos, obtenidos en particular mediante infrarrojos en superficie (por transmisión) o infrarrojos por diamante-ATR (en particular entre 1540 y 1590 cm<sup>-1</sup> y entre 1380 y 1420 cm<sup>-1</sup> para C-O, y entre 1700 y 1750 cm<sup>-1</sup> para C=O).

35 El análisis de infrarrojos en superficie (por transmisión) puede llevarse a cabo en un espectrómetro Bruker Equinox 55 sobre un aglomerado de producto puro. El aglomerado se obtiene normalmente después de moler la sílice tal cual en un mortero de ágata y aglomerar a 2 T/cm<sup>2</sup> durante 10 segundos. El diámetro del aglomerado es generalmente de 17 mm. El peso del aglomerado está entre 10 y 20 mg. El aglomerado así obtenido se deposita en la cámara de alto vacío (10<sup>-7</sup> mbar) del espectrómetro durante una hora a temperatura ambiental antes del análisis por transmisión. La adquisición tiene lugar a alto vacío (condiciones de adquisición: desde 400 cm<sup>-1</sup> hasta 6000 cm<sup>-1</sup>; número de barridos: 100; resolución: 2 cm<sup>-1</sup>).

40 El análisis por diamante-ATR puede llevarse a cabo en un espectrómetro Bruker Tensor 27, y consiste en depositar, sobre el diamante, una punta de espátula de sílice premolida en un mortero de ágata y entonces ejercer una presión. Se graba el espectro de infrarrojo en el espectrómetro en 20 barridos, desde 650 cm<sup>-1</sup> hasta 4000 cm<sup>-1</sup>. La resolución es de 4 cm<sup>-1</sup>.

45 En una realización ventajosa, la composición inventiva comprende sílice precipitada y ácido adípico en forma de ácido y/o en forma de carboxilato, ácido glutárico en forma de ácido y/o en forma de carboxilato, y ácido succínico en forma de ácido y/o en forma de carboxilato. Los ácidos adípico, glutárico y succínico y/o carboxilato de ácido están preferiblemente presentes en la superficie de la sílice precipitada.

50 En otra realización ventajosa, la composición inventiva comprende sílice precipitada y ácido metilglutárico en forma de ácido y/o en forma de carboxilato, ácido etilsuccínico en forma de ácido y/o en forma de carboxilato, y ácido adípico en forma de ácido y/o en forma de carboxilato. El ácido metilglutárico, el ácido etilsuccínico y el ácido adípico y/o carboxilato de ácido están preferiblemente presentes en la superficie de la sílice precipitada.

55 Dependiendo de la fuente del material de silicato de partida empleado en el procedimiento de fabricación, la sílice precipitada de la invención puede contener elementos adicionales, por ejemplo metales. Entre dichos elementos adicionales puede mencionarse aluminio. El contenido (Al) de aluminio generalmente no excede 700 ppm, preferiblemente no excede 600 ppm y más preferiblemente no excede 500 ppm. En algunos casos sin embargo el contenido (Al) de aluminio puede ser tan alto como 1000 ppm, incluso tan alto como 1500 ppm.



El contenido de aluminio, denominado (Al), puede determinarse mediante fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda, por ejemplo con un espectrómetro Panalytical 2400 o, preferiblemente, con un espectrómetro Panalytical MagixPro PW2540. La determinación de Al mediante fluorescencia de rayos X normalmente se lleva a cabo en polvo homogéneo de la sílice precipitada, obtenido por ejemplo moliendo gránulos de la sílice precipitada. Se analiza el polvo tal cual en un recipiente que tiene un diámetro de 40 mm con una película de polipropileno con un grosor de 6  $\mu\text{m}$ , bajo una atmósfera de helio, a un diámetro de irradiación de 37 mm, la cantidad de sílice analizada es de 9  $\text{cm}^3$ . La medición del contenido en aluminio, se obtiene de la línea  $K\alpha$  (ángulo  $2\theta = 145^\circ$ , cristal de PE002, 550  $\mu\text{m}$  colimador, detector de flujo gaseoso, tubo de rodio, 32 kV y 125 mA). La intensidad de esta línea es proporcional al contenido en aluminio. La intensidad de esta línea es proporcional al contenido en aluminio. Es posible emplear una precalibración llevada a cabo usando otro método de medición, tal como ICP-AES (espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente).

El contenido en aluminio también puede medirse mediante cualquier otro método adecuado, por ejemplo mediante ICP-AES después de disolver en agua en presencia de ácido fluorhídrico.

La sílice precipitada según la invención normalmente tiene una superficie específica BET de al menos 45  $\text{m}^2/\text{g}$ , en particular de al menos 70  $\text{m}^2/\text{g}$  y preferiblemente de al menos 80  $\text{m}^2/\text{g}$ . La superficie específica BET puede ser incluso de al menos 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente de al menos 120  $\text{m}^2/\text{g}$ , y más preferiblemente de al menos 130  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La superficie específica BET generalmente es como máximo de 550  $\text{m}^2/\text{g}$ , en particular como máximo 370  $\text{m}^2/\text{g}$ , e incluso como máximo 300  $\text{m}^2/\text{g}$ . La superficie específica BET puede ser como máximo de 240  $\text{m}^2/\text{g}$ , en particular como máximo 190  $\text{m}^2/\text{g}$ , e incluso como máximo 170  $\text{m}^2/\text{g}$ . La superficie específica BET se determina según el método Brunauer - Emmett - Teller descrito en *The Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, página 309, febrero de 1938, y correspondencia la norma NF ISO 5794-1, apéndice D (junio de 2010).

En una realización de la invención, la sílice precipitada según la invención se caracteriza porque tiene:

- una superficie específica BET de entre 45 y 550  $\text{m}^2/\text{g}$ , en particular entre 70 y 370  $\text{m}^2/\text{g}$ , especialmente entre 80 y 300  $\text{m}^2/\text{g}$ , y

- un contenido (C) de ácido policarboxílico y/o carboxilato correspondiente, expresado como carbono total, de al menos el 0.15% en peso, en particular de al menos el 0.20% en peso.

En otra realización, la sílice precipitada según la invención se caracteriza porque tiene:

- una superficie específica BET de entre 45 y 550  $\text{m}^2/\text{g}$ , en particular entre 70 y 370  $\text{m}^2/\text{g}$ , especialmente entre 80 y 300  $\text{m}^2/\text{g}$ ;

- un contenido (C) de ácido policarboxílico y/o carboxilato correspondiente, expresado como carbono total, de al menos el 0.15% en peso, en particular de al menos el 0.20% en peso; y

- un contenido de aluminio (Al) que no excede 1500 ppm.

En general, la sílice precipitada según la invención tiene una superficie específica CTAB de entre 40 y 525  $\text{m}^2/\text{g}$ , en particular entre 70 y 350  $\text{m}^2/\text{g}$ , especialmente entre 80 y 310  $\text{m}^2/\text{g}$ , por ejemplo entre 100 y 240  $\text{m}^2/\text{g}$ . La superficie específica CTAB puede estar en particular entre 130 y 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , por ejemplo entre 140 y 190  $\text{m}^2/\text{g}$ . La superficie específica CTAB es la superficie externa, que puede determinarse según la norma NF ISO 5794-1, apéndice G (junio de 2010).

La sílice precipitada según la invención puede presentar una razón de superficie específica BET/superficie específica CTAB de entre 0.9 y 1.2, es decir, que presenta una microporosidad baja.

Preferiblemente, la sílice precipitada según la invención presenta un componente dispersante de la energía superficial  $\gamma_s^d$  de menos de 43  $\text{mJ}/\text{m}^2$ , en particular de menos de 42  $\text{mJ}/\text{m}^2$ .

Puede presentar un componente dispersante de la energía superficial  $\gamma_s^d$  de al menos 25  $\text{mJ}/\text{m}^2$  y de menos de 43  $\text{mJ}/\text{m}^2$ , en particular de entre 27 y 43  $\text{mJ}/\text{m}^2$ , por ejemplo de entre 28 y 42  $\text{mJ}/\text{m}^2$ .

Preferiblemente, la sílice precipitada inventiva presenta un componente dispersante de la energía superficial  $\gamma_s^d$  de menos de 40  $\text{mJ}/\text{m}^2$ . En algunos casos el componente dispersante de la energía superficial  $\gamma_s^d$  puede ser de menos de 35  $\text{mJ}/\text{m}^2$ .

El componente dispersante de la energía superficial  $\gamma_s^d$  se determina mediante cromatografía de gases inversa en gránulos, que tienen un tamaño promedio de 106  $\mu\text{m}$  - 250  $\mu\text{m}$ .

La técnica usada para calcular el componente dispersante de la energía superficial  $\gamma_s^d$  es cromatografía de gases inversa a dilución infinita (IGC-ID) a 110°C usando una serie de alcanos (alcanos normales) que oscilan entre 6 y 10 átomos de carbono, una técnica basada en cromatografía de gases pero donde los papeles de la fase móvil y de la fase estacionaria (relleno) están invertidos. En este caso, la fase estacionaria en la columna se reemplaza por el

material (sólido) que va a analizarse, en este caso la sílice precipitada. Con respecto a la fase móvil, consiste en el gas portador (helio) y en las moléculas "sonda" elegidos como una función de su capacidad de interacción. Las mediciones se llevan a cabo sucesivamente con cada molécula sonda. Para cada medición, se inyecta cada molécula sonda en la columna, en una cantidad muy pequeña (dilución infinita), como una mezcla con metano. Se usa metano para determinar  $t_0$ , el tiempo muerto de la columna.

El tiempo de retención neto ( $t_N$ ) de la sonda inyectada se obtiene restando el tiempo muerto  $t_0$  del tiempo de retención de la sonda. Físicamente,  $t_N$  corresponde al tiempo medio que ha pasado la molécula sonda en contacto con la fase estacionaria (el sólido analizado). Para cada molécula sonda inyectada, se miden tres tiempos de retención netos  $t_N$ . El valor medio y la desviación estándar correspondiente se usan para determinar los volúmenes de retención específicos ( $V_g^0$ ) basándose en las siguientes relaciones (fórmula [1]).

$$V_g^0 = \frac{D_c t_N}{M_s} \times \frac{273.15}{T}$$

fórmula [1]

El volumen de retención específico  $V_g^0$  corresponde al volumen de gas portador (referido a 0°C) necesario para eluir la molécula sonda por 1 gramo de fase estacionaria (sólido examinado). Esta cantidad estándar hace posible comparar los resultados, independientemente de la velocidad de flujo de gas portador y del peso de fase estacionaria usados. En la fórmula [1]:  $M_s$  es el peso de sólido en la columna,  $D_c$  es la velocidad de flujo de gas portador y  $T$  es la temperatura de medición.

El volumen de retención específico se usa posteriormente para calcular  $\Delta G_a$ , la variación en entalpía libre de adsorción de la sonda, según la fórmula [2], en la que R es la constante universal de los gases ideales ( $R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ), en el sólido presente en la columna.

20  $\Delta G_a = RT \ln(V_g^0)$  fórmula [2]

Esta cantidad  $\Delta G_a$  es el punto de partida para la determinación del componente dispersante de la energía superficial ( $\gamma_s^d$ ). El último se obtiene representando gráficamente la línea recta que representa la variación en entalpía libre de adsorción ( $\Delta G_a$ ) como una función del número de carbonos  $n_c$  de las sondas de n-alcano, tal como se muestra en la tabla a continuación.

25 **Tabla 1**

Sondas de n-alcano	$n_c$
n-hexano	6
n-heptano	7
n-octano	8
n-nonano	9
n-decano	10

Entonces es posible determinar el componente dispersante de la energía superficial  $\gamma_s^d$  a partir del pendiente  $\Delta G_a^{CH_2}$  de la línea recta de los alcanos normales, que corresponde a la entalpía libre de adsorción del grupo metileno, obtenido para una temperatura de medición de 110°C.

30 Entonces está relacionado el componente dispersante de la energía superficial  $\gamma_s^d$  con la entalpía libre de adsorción  $\Delta G_a^{CH_2}$  del grupo metileno (método de Dorris y Gray, *J. Colloid Interface Sci.*, 77 (180), 353-362) mediante las siguientes relaciones:

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

35 en las que  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $\alpha_{CH_2}$  es el área ocupado por un grupo metileno adsorbido ( $0.06 \text{ nm}^2$ ) y  $\gamma_{CH_2}$  es la energía superficial de un sólido que consiste únicamente en grupo metileno y se determina en polietileno ( $35.6 \text{ mJ/m}^2$  a 20°C).

La sílice precipitada según la invención presenta una captación de agua de al menos el 6.0%, en particular de al menos el 7.0%, especialmente de al menos el 7.5%, por ejemplo de al menos el 8.0%, de hecho incluso de al menos el 8.5%. La captación de agua generalmente no excede el 15.0%.

En una realización adicional de la invención, la sílice precipitada inventiva se caracteriza porque tiene:

- una superficie específica BET de entre 45 y 550 m<sup>2</sup>/g, en particular entre 70 y 370 m<sup>2</sup>/g, especialmente entre 80 y 300 m<sup>2</sup>/g, y
- un contenido (C) de ácido policarboxílico y/o carboxilato correspondiente, expresado como carbono total, de al menos el 0.15% en peso, en particular de al menos el 0.20% en peso;
- un contenido de aluminio (Al) que no excede 1500 ppm; y
- una captación de agua de al menos el 6.0%.

La técnica usada para medir la captación de agua consiste generalmente en depositar la muestra de sílice pre-secada en condiciones de humedad relativa dadas durante un tiempo predeterminado; entonces se hidrata la sílice, lo que causa que cambie el peso de la muestra de un valor inicial w (en estado secado) a un valor final w + dw. La "captación de agua" de una sílice específicamente indica, en particular a lo largo del presente documento a continuación, la razón dw/w (es decir, el peso de agua incorporada en la muestra con respecto al peso de la muestra en estado seco), expresada como porcentaje, calculada para una muestra de sílice sometida a las siguientes condiciones durante el método de medición: secado preliminar: 8 horas, a 150°C; hidratación: 24 horas, a 20°C, y con una humedad relativa del 70%.

El protocolo experimental empleado consiste en sucesivamente: pesar de manera precisa aproximadamente 2 gramos de la sílice que va a someterse a prueba; secar, durante 8 horas, la sílice así pesada en un horno ajustado a una temperatura de 105°C; determinar el peso w de la sílice obtenida al finalizar esta operación de secado; depositar, durante 24 horas, a 20°C, la sílice secada en recipiente cerrado, tal como un desecador, que comprende una mezcla de agua/glicerol, de manera que la humedad relativa del medio cerrado es del 70%; determinar el peso (w + dw) de la sílice obtenida tras este tratamiento a una humedad relativa del 70% durante 24 horas, llevándose a cabo la medición de este peso inmediatamente después de haber retirado la sílice del desecador, para evitar la variación en el peso de la sílice bajo la influencia del cambio en la higrometría entre el medio a una humedad relativa del 70% y la atmósfera del laboratorio.

En general, la sílice precipitada según la invención presenta una alta capacidad de dispersarse (en particular en elastómeros) y desaglomerarse.

La sílice precipitada según la invención puede presentar un diámetro  $\varnothing_{50M}$ , después de la desaglomeración con ultrasonido, de como máximo 5  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de como máximo 4  $\mu\text{m}$ , en particular de entre 3.5 y 2.5  $\mu\text{m}$ .

La sílice precipitada según la invención puede presentar un factor de desaglomeración por ultrasonido  $F_{DM}$  de más de 5.5 ml, en particular de más de 7.5 ml, por ejemplo de más de 12 ml.

En general, se puede cuantificar la capacidad de sílice de dispersarse y desaglomerarse por medio de la prueba de desaglomeración específica descrita a continuación.

Se lleva a cabo una medición de tamaño de partícula (mediante difracción láser) en una suspensión de sílice desaglomerada de antemano mediante ultrasonificación; se mide así la capacidad de la sílice de desaglomerarse (escisión de los objetos de desde 0.1 hasta varias decenas de micras). Se lleva a cabo la desaglomeración con ultrasonido usando un sonicador Vibracell Bioblock (600 W) equipado con una sonda que tiene un diámetro de 19 mm. La medición de tamaño de partícula se lleva a cabo mediante difracción láser usando un analizador de tamaños de partícula MALVERN (Mastersizer 2000), empleando la teoría de Fraunhofer. Se introduce un gramo (+/- 0.1 gramo) de sílice en un vaso de precipitados de 50 ml (altura: 7.5 cm y diámetro: 4.5 cm) y se aumenta el peso hasta 50 gramos mediante la adición de 49 gramos (+/- 0.1 gramo) de agua desionizada. Así se obtiene una suspensión acuosa de sílice al 2%. Por tanto se desaglomera la suspensión acuosa de sílice mediante sonicación con ultrasonido durante 7 minutos. Posteriormente se lleva a cabo la medición de tamaño de partícula introduciendo en el recipiente del analizador de tamaños de partícula toda la suspensión obtenida.

El diámetro mediano  $\varnothing_{50M}$  (o diámetro mediano de Malvern), después de la desaglomeración con ultrasonido, es tal que el 50% de las partículas por volumen tienen un tamaño de menos de  $\varnothing_{50M}$  y el 50% tienen un tamaño de más de  $\varnothing_{50M}$ . El valor del diámetro mediano  $\varnothing_{50M}$  que se obtiene disminuye en proporción según aumenta la capacidad de la sílice de desaglomerarse.

También es posible determinar la razón 10 x del valor de oscurecimiento de láser azul/valor de oscurecimiento de láser rojo, esta densidad óptica corresponde al valor real detectado mediante el analizador de tamaños de partícula durante la introducción de la sílice. Esta razón (factor de desaglomeración de Malvern  $F_{DM}$ ) es indicativa del contenido de partículas con un tamaño de menos de 0.1  $\mu\text{m}$  que no se detectan mediante el analizador de tamaños de partícula. Esta razón aumenta en proporción según aumenta la capacidad de la sílice de desaglomerarse.

Otro parámetro de la sílice precipitada según la invención es la distribución de su volumen de poro y en particular en la distribución del volumen de poro que se genera por los poros que tienen diámetros de menos de o iguales a 400 Å.

- Este último volumen corresponde al volumen de poros útil de las cargas empleadas en el refuerzo de elastómeros. En general, el análisis de los programas muestra que esta sílice, bien en forma de perlas sustancialmente esféricas (microperlas), de polvo o de gránulos, preferiblemente tiene una distribución de poros tal que el volumen de poro generado por los poros que tienen un diámetro de entre 175 y 275 Å (V2) representa al menos el 50%, en particular al menos el 55%, especialmente entre el 55% y el 65%, por ejemplo entre el 55% y el 60%, del volumen de poro generado por los poros con diámetros de menos de o iguales a 400 Å (V1). Cuando la sílice precipitada según la invención se proporciona en forma de gránulos, puede opcionalmente tener una distribución de poros tal que el volumen de poro generado por los poros que tienen un diámetro de entre 175 y 275 Å (V2) representa al menos el 60% del volumen de poro generado por los poros con diámetros de menos de o iguales a 400 Å (V1).
- Los volúmenes de poro y diámetros de poro se miden normalmente mediante porosimetría de mercurio (Hg) usando un porosímetro Micromeritics Autopore 9520 y se calculan mediante la relación de Washburn con un ángulo de contacto theta igual a 130° y una tensión de superficie gamma igual a 484 dinas/cm (norma DIN 66133). Cada muestra se preseca en un horno a 200°C durante 2 horas antes de llevarse a cabo la medición.
- La sílice precipitada según la invención preferiblemente presenta un pH de entre 3.5 y 7.5, más preferiblemente aún entre 4.0 y 7.0. El pH se mide según una modificación de la norma ISO 787/9 (pH de una suspensión al 5% en agua) como sigue: se pesan 5 gramos de sílice a dentro de aproximadamente 0.01 gramo en un vaso de precipitados de 200 ml. Posteriormente se añaden 95 ml de agua, medidos de un cilindro de medición graduado, al polvo de sílice. Se agita vigorosamente la suspensión así obtenida (agitación magnética) durante 10 minutos. Entonces se lleva a cabo la medición de pH.
- Puede proporcionarse la sílice precipitada según la invención en cualquier estado físico, es decir que puede proporcionarse en forma de perlas sustancialmente esféricas (microperlas), de un polvo o de gránulos.
- Por tanto puede proporcionarse en forma de perlas sustancialmente esféricas con un tamaño medio de al menos 80 µm, preferiblemente de al menos 150 µm, en particular de entre 150 y 270 µm; este tamaño medio se determina según la norma NF X 11507 (diciembre de 1970) mediante tamización en seco y determinación del diámetro que corresponde a un sobredimensionamiento acumulativo del 50%.
- También puede proporcionarse en forma de un polvo con un tamaño medio de al menos 3 µm, en particular de al menos 10 µm, preferiblemente de al menos 15 µm.
- Puede proporcionarse en forma de gránulos con un tamaño de al menos 1 mm, por ejemplo de entre 1 y 10 mm, en particular a lo largo del eje de su mayor dimensión.
- La sílice según la invención se obtiene preferiblemente mediante el procedimiento descrito anteriormente, en particular el procedimiento que es el segundo objeto de la invención.
- Ventajosamente, la sílice precipitada según la presente invención u obtenida mediante el procedimiento según la invención descrito anteriormente confiere a las composiciones poliméricas (elastoméricas) en las que se introduce, un compromiso en propiedades altamente satisfactorio, en particular una reducción de su viscosidad. Preferiblemente, presentan una buena capacidad de dispersarse y desaglomerarse en composiciones poliméricas, preferiblemente elastoméricas.
- La sílice precipitada según la presente invención u obtenida (o que puede obtenerse) mediante el procedimiento descrito anteriormente según la invención puede usarse en numerosas aplicaciones.
- La sílice precipitada inventiva puede emplearse, por ejemplo, como soporte de catalizador, como absorbente para materiales activos (en particular soporte para líquidos, especialmente usado en alimentos, tal como vitaminas (vitamina E) o cloruro de colina), en composiciones de polímero, especialmente de elastómero, como agente viscosificante, texturizante o antiaglomerante, como componente separador de batería, o como aditivo para pasta de dientes, hormigón o papel.
- Sin embargo, la sílice precipitada inventiva tiene una aplicación particularmente ventajosa en el refuerzo de polímeros naturales o sintéticos.
- Las composiciones de polímero en las que puede emplearse, en particular como carga de refuerzo, están generalmente basadas en uno o más polímeros o copolímeros, en particular en uno o más elastómeros, que preferiblemente presentan al menos una temperatura de transición vítrea de entre -150°C y +300°C, por ejemplo entre -150°C y +20°C.
- La expresión "copolímero" se usa en el presente documento para referirse a polímeros que comprende unidades recurrentes que derivan de al menos dos unidades monoméricas de diferente naturaleza.
- Se pueden mencionar en particular, como posibles polímeros, polímeros de dieno, en particular elastómeros de dieno.
- Por ejemplo, pueden utilizarse de polímeros o copolímeros que derivan de monómeros alifáticos o aromáticos, que

comprenden al menos una insaturación (tal como, en particular, etileno, propileno, butadieno, isopreno, estireno, acrilonitrilo, isobutileno o acetato de vinilo), acrilato de polibutilo, o sus mezclas; también pueden mencionarse elastómeros funcionalizados, es decir elastómeros funcionalizados mediante grupos químicos posicionados a lo largo de la cadena macromolecular y/o en uno o más de sus extremos (por ejemplo mediante grupos funcionales que pueden reaccionar con la superficie de la sílice), y polímeros halogenados. Pueden mencionarse poliamidas, homo- y copolímeros de etileno, homo- y copolímeros de propileno.

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

Entre los elastómeros de dieno pueden mencionarse, por ejemplo, polibutadienos (BRs), poliisoprenos (IRs), copolímeros de butadieno, copolímeros de isopreno, o sus mezclas, y en particular copolímeros de estireno/butadieno (SBRs, en particular ESBRs (emulsión) o SSBRs (disolución)), copolímeros de isopreno/butadieno (BIRs), copolímeros de isopreno/estireno (SIRs), copolímeros de isopreno/butadieno/estireno (SBIRs), terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDMs), y también los polímeros funcionalizados asociados (que presentan, por ejemplo, grupos polares colgantes o grupos polares en el extremo de la cadena, que pueden interactuar con la sílice).

También pueden mencionarse caucho natural (NR) y caucho natural epoxidado (ENR).

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

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

Pueden utilizarse en particular, como agentes de acoplamiento, como ejemplos no limitativos, polisulfuros de silano "simétricos" o "asimétricos"; más particularmente pueden mencionarse polisulfuros de bis((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilsilil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo) (en particular disulfuros, trisulfuros o tetrasulfuros), tal como, por ejemplo, polisulfuros de bis(3-(trimetoxisilil)propilo) o polisulfuros de bis(3-(trietoxisilil)propilo), tales como tetrasulfuro de trietoxisililpropilo. También puede mencionarse tetrasulfuro de monoetoxidimetilsililpropilo. También pueden mencionarse silanos que comprenden grupos funcionales tiol enmascarados o libres.

El agente de acoplamiento puede injertarse de antemano en el polímero. También puede emplearse en estado libre (es decir, sin injertarse de antemano) o injertado en la superficie de la sílice. Es lo mismo para el agente de recubrimiento opcional.

El agente de acoplamiento puede combinarse opcionalmente con un "activador de acoplamiento" apropiado, es decir, un compuesto que, mezclado con este agente de acoplamiento, aumenta la eficiencia del último.

La proporción en peso de la sílice inventiva en la composición de polímero puede variar dentro de un intervalo bastante amplio. Normalmente representa desde el 10% hasta el 200%, en particular desde el 20% hasta el 150%, especialmente desde el 20% hasta el 80% (por ejemplo desde el 30% hasta el 70%) o desde el 80% hasta el 120% (por ejemplo desde el 90% hasta el 110%), de la cantidad del/de los polímero(s).

La sílice según la invención puede ventajosamente constituir toda la carga inorgánica de refuerzo e incluso toda la carga de refuerzo de la composición de polímero.

Sin embargo, esta sílice según la invención puede combinarse opcionalmente con al menos una otra carga de refuerzo, tal como, en particular, una sílice altamente dispersable comercial, tal como, por ejemplo, Zeosil<sup>®</sup> Z1165MP o Zeosil<sup>®</sup> Z1115MP (comercialmente disponible de Solvay), una sílice precipitada tratada (por ejemplo, una sílice precipitada "dopada" usando un catión, tal como aluminio); otra carga inorgánica de refuerzo, tal como, por ejemplo, alúmina, de hecho incluso una carga orgánica de refuerzo, en particular negro de carbono (opcionalmente recubierto con una capa inorgánica, por ejemplo de sílice). Entonces la sílice según la invención preferiblemente constituye al menos el 50% en peso, de hecho incluso al menos el 80% en peso, de la cantidad total de la carga de refuerzo.

Las composiciones que comprenden la sílice precipitada de la invención pueden usarse para la fabricación de varios artículos. Ejemplos no limitativos de artículos terminados que comprenden al menos una de (en particular basadas en) las composiciones de polímero descritas anteriormente (en particular basadas en los vulcanizados mencionados anteriormente), son por ejemplo suelas de calzado (preferiblemente en presencia de un agente de acoplamiento (sílice/polímero), por ejemplo tetrasulfuro de trietoxisililpropilo), recubrimientos de suelos, barreras para gases, materiales igifugos y también componentes de ingeniería, tales como rodillos para teleféricos, cierres herméticos para electrodomésticos, cierres herméticos para tuberías de líquidos o de gas, cierres herméticos de sistemas de freno, tuberías (flexibles), revestimientos (en particular revestimientos de cables), cables, soportes de motor, separadores de batería, cintas transportadoras, correas de transmisión o, preferiblemente, neumáticos, en particular bandas de rodadura de neumáticos (especialmente para vehículos ligeros o para vehículos de cargas pesadas (por ejemplo camiones)).

En caso de que la divulgación de cualquier patente, solicitud de patente y publicación entre en conflicto con la descripción de la presente solicitud hasta el punto de que pueda hacer que un término no sea claro, prevalecerá la presente descripción.

5 La invención se describirá en más detalle con referencia a los siguientes ejemplos, cuyo fin es meramente ilustrativo y no limitativo del alcance de la invención.

**Ejemplos**

**EJEMPLO 1**

Se preparó una suspensión de sílice según el procedimiento dado a conocer en el ejemplo 12 del documento EP520862.

10 Se filtró la suspensión de sílice y se lavó sobre una filtro prensa y entonces se sometió a compactación a una presión de 5.5 bar en el mismo filtro.

15 Antes de la operación de licuefacción, se preparó una disolución en agua de una mezcla de ácido policarboxílico (34% en peso) disolviendo (a 35°C) una mezcla de ácidos policarboxílicos que tiene la siguiente composición: el 94.8% en peso de ácido 2-metilglutárico, el 4.9% en peso de ácido etilsuccínico, y el 0.2% en peso de ácido adípico y el 0.1% en peso de otros. La disolución se denomina a continuación en el presente documento como "disolución de MGA".

Se sometió la torta de filtro a una operación de licuefacción en un reactor con agitación vigorosa continuo con adición simultánea a la torta de 47 gramos de la disolución de MGA (razón en peso de mezcla de MGA/SiO<sub>2</sub> del 1.0%).

20 Posteriormente se secó esta torta disintegrada usando un atomizador de boquilla pulverizando la torta disintegrada a través de una boquilla de 2.5 mm con una presión de 1 bar en las siguientes condiciones de velocidad de flujo y de temperaturas medias:

Temperatura de entrada media: 300°C

Temperatura de salida media: 145°C

Velocidad de flujo media: 15 l/h.

25 Las características de la sílice inventiva S1 obtenida (en forma de perlas sustancialmente esféricas) fueron las siguientes:

Contenido de ácido policarboxílico + carboxilato (C) (%)	0.41
contenido (Al) en aluminio (%)	0.05
BET (m <sup>2</sup> /g)	150
CTAB (m <sup>2</sup> /g)	164
γ <sub>s</sub> <sup>d</sup> (mJ/m <sup>2</sup> )	33
Captación de agua (%)	9.0
V2/V1 (%)	55.8
pH	4.3

**EJEMPLO COMPARATIVO 1**

30 Siguiendo el mismo procedimiento del ejemplo 1 se obtuvo una torta de filtro que se sometió a una operación de licuefacción en un reactor con agitación vigorosa continuo con adición simultánea a la torta de 45 gramos de una disolución que contiene ácido maleico (razón en peso de ácido maleico/SiO<sub>2</sub> del 1.0%).

Posteriormente se secó esta torta disintegrada usando un atomizador de boquilla pulverizando la torta disintegrada a través de una boquilla de 1.5 mm con una presión de 25 bar en las siguientes condiciones de velocidad de flujo y de temperaturas medias:

Temperatura de entrada media: 250°C

35 Temperatura de salida media: 140°C

Velocidad de flujo media: 15 l/h.

Las características de la sílice CS1 obtenida (en forma de perlas sustancialmente esféricas) fueron las siguientes:

Contenido de ácido policarboxílico + carboxilato (C) (%)	0.34
contenido (Al) en aluminio (%)	0.05
BET (m <sup>2</sup> /g)	161
CTAB (m <sup>2</sup> /g)	168
$\gamma_s^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )	52
Captación de agua (%)	9.0
V2/V1 (%)	59.7
pH	3.4

EJEMPLO 2 Y EJEMPLO COMPARATIVO 2

Se usaron los siguientes materiales en la preparación de composiciones elastoméricas basadas en SBR:

5 SBR: SBR Buna VSL5025-2 de Lanxess; con el 50 +/- 4% de unidades de vinilo; el 25 +/- 2% de unidades de estireno; Tg de aproximadamente -20°C; 100 phr de SBR extendido con el 37.5 +/- 2.8% en peso de aceite/

BR: aceite Buna CB 25 de Lanxess

S1: sílice precipitada según la presente invención preparada según el ejemplo 1

CS1: sílice precipitada preparada según el ejemplo comparativo 1

Agente de acoplamiento: Luvomaxx TESPT de Lehighvoss France sarl

10 Plastificante: Plastificante nafténico Nytex 4700 de Nynas

Antioxidante: N-(1,3-Dimetilbutil)-N-fenil-para-fenilendiamina; Santoflex 6-PPD de Flexsys

DPG: Difencilguanidina; Rhenogran DPG-80 de RheinChemie

CBS: N-Ciclohexil-2-benzotiazolesulfenamida; Rhenogran CBS-80 de RheinChemie

15 Se prepararon las composiciones de las mezclas elastoméricas, expresadas como partes en peso por 100 partes de elastómeros (phr), se muestran en la tabla I a continuación, en una mezcladora interna de tipo Brabender (380 ml) según el siguiente procedimiento.

**Procedimiento para la preparación de composiciones de caucho**

20 Se llevó a cabo la preparación de composiciones de SBR y de caucho natural en dos fases de preparación sucesivas: una primera fase que consiste en un trabajo termo-mecánico a alta temperatura, seguido por una segunda fase de trabajo mecánico a temperaturas de menos de 110°C. Esta fase hace posible la introducción del sistema de vulcanización.

Se llevó a cabo la primera fase usando un dispositivo de mezclado, de tipo mezcladora interna, de marca Brabender (capacidad de 380 ml). El coeficiente de carga fue de 0.6. Se ajustaron la temperatura inicial y la velocidad de los rotores en cada ocasión para lograr un descenso de las temperaturas de mezcla de aproximadamente 140-160°C.

25 Durante la primera fase fue posible incorporar, en un primer pase, los elastómeros y después la carga de refuerzo (introducción por partes) con el agente de acoplamiento y el ácido esteárico. Para este pase, la duración fue de entre 4 y 10 minutos.

Después de enfriar la mezcla (hasta una temperatura de menos de 100°C), un segundo pase hizo posible incorporar el óxido de zinc y los agentes protectores/antioxidante. La duración de este pase fue de entre 2 y 5 minutos.

30 Después de enfriar la mezcla (hasta una temperatura de menos de 100°C), se añadió el sistema de vulcanización (azufre y aceleradores, tales como CBS) a la mezcla. Se llevó a cabo la segunda fase en un molino abierto, precalentado hasta 50°C. La duración de esta fase fue de entre 2 y 6 minutos.

Cada mezcla final se calandró posteriormente en forma de placas con un grosor de 2-3 mm.

Tabla I

Composición	Ejemplo 2	Ej. comparativo 2
SBR	103.0	103.0
BR	25.0	25.0
S1	80.0	
CS1		80.0
Agente de acoplamiento	6.4	6.4
Plastificante	7.0	7.0
Negro de carbono (N330)	3.0	3.0
ZnO	2.5	2.5
Ácido esteárico	2.0	2.0
Antioxidante	1.9	1.9
DPG	1.5	1.5
CBS	2.0	2.0
Azufre	1.1	1.1

Posteriormente, se midieron las propiedades mecánicas y dinámicas de las mezclas vulcanizadas al nivel óptimo de curado (T98) según los siguientes procedimientos.

#### Propiedades reológicas

##### Viscosidad de las mezclas en crudo

- 5 Se midió la viscosidad de Mooney en las composiciones en el estado en crudo a 100°C usando un reómetro MV 2000. La tasa de estrés-relajación de Mooney fue según la norma NF ISO 289.

El valor del par, leído al final de 4 minutos después de precalentamiento durante un minuto (Mooney Large (1+4) - a 100°C), se muestra en la tabla II. Se llevó a cabo la prueba en las mezclas en crudo después de envejecimiento durante 10 días y 3 semanas a una temperatura de 23 +/- 3°C.

- 10 Tabla II

Composiciones		Ejemplo 2	Ejemplo Comp. 2
ML (1+4) – 100°C	inicial	76	83
Relajación de Mooney	Inicial	0.323	0.309
ML (1+4) – 100°C	Después de 10 días (23 +/- 3°C)	79	85
Relajación de Mooney	Después de 10 días (23 +/- 3°C)	0.317	0.307
ML (1+4) – 100°C	Después de 3 semanas (23 +/- 3°C)	81	86
Relajación de Mooney	Después de 3 semanas (23 +/- 3°C)	0.299	0.301

Se encontró que las composiciones que comprenden la sílice precipitada S1 de la presente invención (ejemplo 1) tienen una viscosidad en crudo inicial reducida con respecto a composiciones que comprenden una sílice precipitada de la técnica anterior. La viscosidad reducida de las composiciones que comprenden la sílice precipitada inventiva S1 con respecto a composiciones de referencia se mantiene incluso después del envejecimiento.

- 15 **Procedimiento para pruebas de reometría**

Se llevaron a cabo las mediciones en las composiciones en el estado en crudo. Se llevaron a cabo pruebas de reología a 160°C usando un reómetro Monsanto ODR según la norma NF ISO 3417. Según esta prueba, se depositó



la composición de prueba en la cámara de prueba (cargando completamente la cámara) regulada a la temperatura de 160°C durante 30 minutos, y se mide el par resistente al que se opone la composición con respecto a una oscilación de baja amplitud (3°) de un rotor bicónico incluido en la cámara de prueba.

Se determinaron los siguientes parámetros a partir de la curva de variación en el par como una función de tiempo:

- 5 - el par mínimo (Tmin), que refleja la viscosidad de la composición a la temperatura en consideración;
- el par máximo (Tmax);
- el par delta ( $\Delta T = T_{max} - T_{min}$ ), que refleja el grado de reticulación provocado por la acción del sistema de reticulación y, cuando se necesite, de los agentes de acoplamiento;
- 10 - el tiempo T98 necesario para obtener un grado de vulcanización correspondiente al 98% de vulcanización completa (este tiempo se toma como valor óptimo de vulcanización); y
- el tiempo de prevulcanización TS2, corresponde al tiempo que se requiere para aumentar el par de 2 puntos por encima del par mínimo a la temperatura en consideración (160°C) y que refleja el tiempo durante el cual es posible procesar la mezcla en crudo a esta temperatura sin tener que iniciar la vulcanización.

15 Los resultados obtenidos para las composiciones del ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 1 se muestran en la tabla III.

Tabla III

	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 2
Tmin (dN.m)	16.0	18.0
Tmax (dN.m)	59.0	50.6
Par delta (dN.m)	42.9	32.7
TS2 (min)	6.2	6.0
T98 (min)	26.5	28.2

Se encontró que la composición según la invención (ejemplo 2) presenta una combinación satisfactoria de propiedades reológicas.

20 En particular, considerando que tiene una viscosidad en crudo reducida, se muestra un valor de par mínimo menor y un valor de par máximo mayor que los de la composición de referencia, que refleja una mayor procesabilidad de la composición.

Por tanto el uso de la sílice S1 de la presente invención (ejemplo 2) hace posible reducir la viscosidad mínima (par mínimo menor Tmin, que es una señal de una mejora en la viscosidad en crudo) con respecto a las composiciones de referencia sin dañar el comportamiento de vulcanización.

25 **Propiedades mecánicas de los vulcanizados**

Se llevaron a cabo las mediciones en las composiciones óptimamente vulcanizadas (T98) obtenidas a una temperatura de 160°C.

30 Se llevaron a cabo ensayos de tracción uniaxial según la norma NF ISO 37 con muestras de prueba de tipo H2 a una tasa de 500 mm/min en un dispositivo Instron 5564. Los módulos del x%, corresponden al estrés medido al una deformación por tracción del x%, se expresaron en MPa.

Se determinó un índice de refuerzo (RI) que es igual a la razón del módulo a una deformación del 300% frente al módulo a una deformación del 100%.

Se llevó a cabo la medición de dureza de Shore A en los vulcanizados según la norma ASTM D 2240, usando un tiempo de medición de 15 segundos. Se notifican las propiedades en la tabla IV.

35 Tabla IV

Composiciones	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 2

Módulo del 10% (MPa)	0.5	0.6
Módulo del 100% (MPa)	2.0	2.1
Módulo del 300% (MPa)	11.0	9.7
RI	5.5	4.6
Dureza de Shore A - 15 s (pts)	56	57

Se encontró que la composición que comprende la sílice de la invención (ejemplo 2) presenta un buen compromiso en propiedades mecánicas, con respecto a lo que se obtiene con la composición de referencia.

La composición del ejemplo 2 mostró módulos relativamente bajos a una deformación del 10% y del 100% y un módulo alto del 300% , por tanto un mayor índice de refuerzo.

- 5 El uso de una sílice precipitada de la invención (ejemplo 2) hace posible obtener un nivel satisfactorio de refuerzo, con respecto a la mezcla de control.

**Determinación de las propiedades dinámicas de los vulcanizados**

Se midieron las propiedades dinámicas en un analizador de viscosidad (Metravib VA3000) según la norma ASTM D5992.

- 10 Se grabaron los valores para el factor de pérdida ( $\tan \delta$ ) y módulo complejo dinámico compresivo ( $E^*$ ) en muestras vulcanizadas (muestra de prueba cilíndrica con una sección transversal de  $95 \text{ mm}^2$  y una altura de 14 mm). Al inicio se sometió la muestra a una predeformación del 10% y entonces a una deformación sinusoidal en compresión alterna de más o menos el 2%. Se llevaron a cabo las mediciones a  $60^\circ\text{C}$  y a una frecuencia de 10 Hz.

Se determinaron el módulo complejo compresivo ( $E^*$ ,  $60^\circ\text{C}$ , 10 Hz) y el factor de pérdida ( $\tan \delta$ ,  $60^\circ\text{C}$ , 10 Hz).

- 15 Se grabaron los valores para el factor de pérdida ( $\tan \delta$ ) y para la amplitud del módulo elástico de cizalladura dinámica ( $\Delta G'$ ) en muestras vulcanizadas (muestra de prueba paralelepípeda con una sección transversal de  $8 \text{ mm}^2$  y una altura de 7 mm). Se sometió la muestra a una deformación de cizalladura sinusoidal alterna doble a una temperatura de  $40^\circ\text{C}$  y a una frecuencia de 10 Hz. Se llevaron a cabo los ciclos de barrido de amplitud de deformación según un ciclo de ida y vuelta, el de ida siendo del 0.1% al 50% y el de vuelta siendo del 50% al 0.1%.

- 20 Se notifican los datos obtenidos para las composiciones del ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 2 en la tabla V. Muestran los datos del barrido de amplitud de deformación de vuelta y se refieren al valor máximo del factor de pérdida ( $\tan \delta$  máx de vuelta,  $40^\circ\text{C}$ , 10 Hz) y a la amplitud del módulo elástico ( $\Delta G'$ ,  $40^\circ\text{C}$ , 10 Hz) entre los valores a una deformación del 0.1% y del 50% (efecto de Payne).

Tabla V

Composiciones	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 2
$E^*$ , $60^\circ\text{C}$ , 10 Hz (MPa)	5.8	6.5
$\tan \delta$ , $60^\circ\text{C}$ , 10 Hz	0.118	0.146

- 25 El uso de una sílice S1 de la presente invención (ejemplo 2) hace posible mejorar el valor máximo del factor de pérdida a  $60^\circ\text{C}$ .

Los datos en las tablas II a V muestran que las composiciones que comprenden la sílice precipitada de la invención se caracterizan por un buen compromiso entre las propiedades de procesamiento, refuerzo e histéresis, con respecto a las composiciones de referencia, en particular con una ganancia en viscosidad en crudo que permanece sustancialmente estable en el almacenamiento a lo largo del tiempo.

- 30

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de sílice precipitada que comprende las etapas de: hacer reaccionar al menos un silicato con al menos un agente acidificante, para proporcionar una suspensión de sílice; someter dicha suspensión de sílice a filtración para proporcionar una torta de filtro; someter dicha torta de filtro a una etapa de licuefacción, llevándose a cabo dicha etapa de licuefacción en ausencia de un compuesto de aluminio, para obtener una suspensión de sílice precipitada; y opcionalmente, secar la sílice precipitada obtenida después de la etapa de licuefacción; caracterizado porque se añade una mezcla de al menos dos ácidos policarboxílicos a la torta de filtro durante o después de la etapa de licuefacción.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de hacer reaccionar al menos un silicato con al menos un agente acidificante comprende las siguientes etapas: (i) proporcionar al menos una porción de la cantidad total del silicato implicado en la reacción y un electrolito en un recipiente, siendo la concentración de silicato (expresada como SiO<sub>2</sub>) inicialmente presente en dicho recipiente menor de 100 g/l y, preferiblemente, siendo la concentración de electrolito inicialmente presente en dicho recipiente menor de 19 g/l; (ii) añadir una cantidad de un agente acidificante a dicho recipiente para obtener un valor de pH para el medio de reacción de al menos 7.0, en particular de entre 7.0 y 8.5; (iii) añadir además un agente acidificante y, si corresponde, simultáneamente la cantidad restante de silicato al medio de reacción para obtener una suspensión de sílice.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó reivindicación 2, en el que la mezcla de ácidos policarboxílicos comprende al menos dos ácidos policarboxílicos seleccionados del grupo que consiste en los ácidos dicarboxílicos y los ácidos tricarboxílicos.
- 20 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los ácidos policarboxílicos en la mezcla se seleccionan del grupo que consiste en los ácidos policarboxílicos alifáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, que tienen desde 2 hasta 20 átomos de carbono y en los ácidos policarboxílicos aromáticos.
- 25 5. Sílice precipitada que comprende una mezcla de al menos dos ácidos policarboxílicos y que tiene un contenido en aluminio que no excede 1500 ppm.
- 30 6. Sílice precipitada según la reivindicación 5, en la que el contenido (C) total de ácido policarboxílico y/o carboxilato correspondiente, expresado como carbono total, es de al menos el 0.15% en peso.
7. Sílice precipitada según la reivindicación 5 ó 6, caracterizada además porque tiene una superficie específica BET de entre 45 y 550 m<sup>2</sup>/g, en particular entre 70 y 370 m<sup>2</sup>/g, especialmente entre 80 y 300 m<sup>2</sup>/g.
8. Sílice precipitada según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizada porque tiene captación de agua de al menos el 6.0%.
9. Sílice precipitada según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizada porque tiene un componente dispersante de la energía superficial  $\gamma_s^d$  de menos de 43 mJ/m<sup>2</sup>.
- 35 10. Sílice precipitada según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, en la que los ácidos policarboxílicos en la mezcla se seleccionan del grupo que consiste en los ácidos policarboxílicos alifáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, que tienen desde 2 hasta 20 átomos de carbono y los ácidos policarboxílicos aromáticos.
11. Sílice precipitada según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10, que puede obtenerse mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 40 12. Uso como carga de refuerzo para polímeros de una sílice precipitada según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11.
13. Composición de polímero que comprende la sílice precipitada según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11.
- 45 14. Artículo que comprende al menos una composición según la reivindicación 13.
15. Artículo según la reivindicación 14 que consiste en una suela de calzado, un recubrimiento de suelo, una barrera para gases, un material ignífugo, un rodillo para teleféricos, un cierre hermético para electrodomésticos, un cierre hermético para tuberías de líquidos o de gas, un cierre hermético de sistema de freno, una tubería, un revestimiento, un cable, un soporte de motor, un separador de batería, una cinta transportadora, una correa de transmisión o, preferiblemente, un neumático.