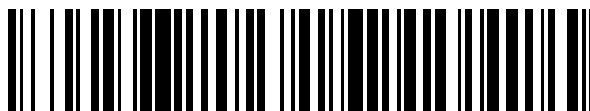


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 283**

51 Int. Cl.:

C01B 33/193 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C09C 1/30 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2015 PCT/EP2015/053988**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2015 WO15128402**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2015 E 15706480 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 3110758**

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

30 Prioridad:

28.02.2014 EP 14305291

28.02.2014 EP 14305293

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

10.07.2018

73 Titular/es:

RHODIA OPERATIONS (100.0%)

25 rue de Clichy

75009 Paris, FR

72 Inventor/es:

GUY, LAURENT;

NEVEU, SYLVAIN;

BOIVIN, CÉDRIC;

PERIN, ERIC y

PINAULT, ANNE-LAURE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 675 283 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

Proceso para la preparación de sílices precipitadas, sílices precipitadas y sus usos, en particular para el refuerzo de polímeros

5 La presente invención se refiere a sílice precipitada fácilmente dispersable, a un proceso para la fabricación de la misma y el uso de la misma en elastómero o mezclas de caucho vulcanizables.

10 La sílice precipitada se ha usado desde hace tiempo como carga de refuerzo para elastómeros, en particular para su uso en neumáticos.

15 Según un proceso general, se prepara sílice precipitada por medio de una reacción por la cual un silicato, tal como el silicato de un metal alcalino, por ejemplo silicato de sodio, se precipita con un agente acidificante, tal como ácido sulfúrico, seguido de separación del sólido resultante por filtración. Así se obtiene una torta de filtración que es generalmente enviada a una operación de licuefacción antes de ser secada, generalmente por atomización. Pueden emplearse varios métodos para la precipitación de sílice: en particular, la adición de un agente acidificante a un sedimento del silicato, o la 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 Con el fin de producir propiedades de refuerzo ópticas a partir de una carga, la última debe estar presente en la matriz de elastómero en una forma que sea tan finamente dividida como sea posible y distribuida tan homogéneamente como sea posible.

25 Cuando se incorpora sílice precipitada en polímeros, también es importante optimizar el comportamiento de viscosidad durante la combinación y las propiedades dinámicas del producto sin influir perjudicialmente en las propiedades mecánicas de la mezcla de polímero y carga.

30 Además, las sílices son polares y, por tanto, generalmente tienen solo una mala compatibilidad de fases con los polímeros no polares en el compuesto de caucho. La dispersión se produce basándose en los agregados de sílice.

El documento EP647591A describe un proceso para la producción de sílice precipitada con un cierto conjunto de parámetros fisicoquímicos.

35 El documento EP901986A describe sílice precipitada caracterizada, entre otras cosas, por un parámetro w_k (como se define en lo sucesivo) que representa un parámetro definido por la distribución del tamaño de partícula del producto.

40 El documento EP 983966A describe una sílice precipitada con un valor máximo para el mismo parámetro w_k como se define en el documento EP 901986A combinada con un cierto contenido de Al en el producto. No hay información detallada en cuanto al momento en el tiempo de la adición de Al y, aunque se menciona la licuefacción (comúnmente denominada disgregación) de la torta de filtración obtenida en la memoria descriptiva, en realidad no se usa.

45 Los documentos EP1513768A, EP1525157A, EP1525159A, EP1585704A, EP1590297A, EP1762544A y EP2262730A desvelan sílice precipitada, sílice que se dice que es adecuada como carga de refuerzo en elastómeros.

50 El documento US6335396 desvela sílice precipitada útil para su uso en mezclas de elastómeros para neumáticos. La sílice se caracteriza, entre otras cosas, por una cierta distribución del volumen de poros V_2/V_1 donde V_2 es el volumen de poros que tienen un diámetro en el intervalo de 175 a 275 Å y V_1 es el volumen total de los poros que tienen diámetros inferiores o iguales a 400 Å (como se define en más detalle en lo sucesivo).

55 La sílice precipitada para su uso como cargas de refuerzo para elastómeros también se desvela en los documentos US5403570, US5882617 y en US2005/0032965.

60 El documento US2009/0214449 (WO2006/125927) describe un proceso para la preparación de una sílice precipitada o de una suspensión de sílice precipitada que comprende mezclar un ácido carboxílico con o añadir el mismo a la torta de filtración resultante de la precipitación de la sílice, antes o durante una disgregación o licuefacción de la torta de filtración.

A pesar de los esfuerzos por mejorar las propiedades de la sílice precipitada para su uso en composiciones de elastómero en el estado de la técnica, los productos no son todavía completamente satisfactorios y se desea mejora adicional.

65 Así, fue un objeto de la presente invención proporcionar sílice precipitada para su uso en composiciones de elastómero, en particular composiciones de elastómero que se usan en la producción de neumáticos que

proporcionan un buen equilibrio de propiedades mecánicas y dinámicas, en particular en lo que se refiere al comportamiento reológico durante la combinación.

Este objeto se logra con la sílice precipitada según la reivindicación 1.

Realizaciones preferidas se exponen en las reivindicaciones dependientes.

La invención se refiere además a procesos para la fabricación de las sílices precipitadas según la presente invención, el uso de las sílices según la presente invención en composiciones de elastómero, en particular para aplicaciones en neumáticos, y artículos de fabricación obtenidos a partir de tales composiciones.

Según una primera realización de la presente invención, se proporciona una sílice precipitada con los siguientes parámetros:

- i) una superficie específica por BET en el intervalo de 35 a 700 m²/g,
- ii) una superficie específica por CTAB en el intervalo de 30 a 400 m²/g,
- iii) una distribución del volumen de poros V_2/V_1 en el intervalo de 0,15 a 0,49, y
- iv) un contenido de ácido policarboxílico y/o grupos carboxilato correspondientes, expresado como contenido de carbono total, de al menos el 0,15 % en peso, en el que dicho ácido policarboxílico está seleccionado del grupo que consiste en ácido malónico, ácido tricarbálico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido oxalosuccínico, ácido metiladípico, ácido metilglutárico, ácido dimetilglutárico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mucónico, ácido aconítico, ácido traumático, ácido glutacónico, ácido málico, ácido ftálico, ácido ortoftálico, ácido isoftálico, ácido trimésico, ácido trimelítico.

La distribución del volumen de poros V_2/V_1 representa la relación del volumen de poros generado por los poros que tienen un diámetro de entre 175 y 275 Å (V_2) con respecto al volumen de poros generado por los poros que tienen diámetros inferiores o iguales a 400 Å. El último volumen se corresponde con el volumen de poros útil de las cargas empleadas en los elastómeros de refuerzo.

Los volúmenes de poros y diámetros de poro normalmente se miden por porosimetría de mercurio (Hg) usando un porosímetro Micromeritics Autopore 9520 y se calculan por la relación de Washburn con un ángulo de contacto theta igual a 130° y una tensión superficial gamma igual a 484 dinas/cm (norma DIN 66133). Cada muestra se seca previamente en un horno a 200 °C durante 2 horas antes de llevar a cabo la medición.

La sílice precipitada según la invención puede proporcionarse en cualquier estado físico, es decir, puede proporcionarse en forma de perlas sustancialmente esféricas (microperlas), de un polvo o de gránulos.

Así, puede proporcionarse en forma de perlas sustancialmente esféricas con un tamaño medio de al menos 80 µm, preferentemente 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) por tamizado en seco y determinación del diámetro correspondiente a una fracción retenida acumulada 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, preferentemente 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 dimensión más grande.

El ácido carboxílico o grupos carboxilato derivan preferentemente de ácidos policarboxílicos. Pueden usarse mezclas de ácidos policarboxílicos según realizaciones preferidas adicionales.

La sílice precipitada según la invención presenta un contenido total (C) de ácidos policarboxílicos o sus mezclas 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 supera el 10,00 % peso, en particular no supera el 5,00 % en peso.

En cualquiera de los ácidos policarboxílicos, una parte o la totalidad de los grupos funcionales de ácido carboxílico puede 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 (por ejemplo sodio o potasio) o una sal de amonio. El término "carboxilato" se usará en lo sucesivo para indicar los derivados de grupos funcionales de ácido carboxílico como se ha definido anteriormente.

El contenido total de ácidos policarboxílicos o sus mezclas y/o de los carboxilatos correspondientes, indicado (C), expresado como carbono total, puede medirse usando un analizador de carbono/azufre, tal como 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 la 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 CO₂, CO. Estos gases son posteriormente analizados por un detector de infrarrojos.

La humedad de la muestra y el agua producida durante estas reacciones de oxidación se elimina pasando sobre un cartucho que comprende un agente deshidratante (magnesio perclorato) con el fin de no interferir con la medición de infrarrojos.

El resultado se expresa como porcentaje en peso del elemento carbono.

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

El análisis de infrarrojos de la superficie (por transmisión) puede llevarse a cabo en un espectrómetro Bruker Equinox 55 sobre una pella de producto puro. La pella normalmente se obtiene después de triturar la sílice como en un mortero de ágata y sedimentar a 2 T/cm² durante 10 segundos. El diámetro de la pella es generalmente 17 mm. El peso de la pella es entre 10 y 20 mg. La pella así obtenida se coloca en la cámara de alto vacío (10⁻⁷ mbar) del espectrómetro durante una hora a temperatura ambiente antes del análisis por transmisión. La adquisición tiene lugar bajo alto vacío (condiciones de adquisición: de 400 cm⁻¹ a 6000 cm⁻¹; número de barridos: 100; resolución: 2 cm⁻¹).

El análisis de 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 pre-triturada en un mortero de ágata y entonces ejercer una presión. Se registra el espectro de infrarrojos en el espectrómetro en 20 barridos, de 650 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹. La resolución es 4 cm⁻¹.

El término "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 en su significado habitual, para referirse al grupo funcional -COOH.

Ácidos policarboxílicos adecuados para la sílice precipitada de la invención pueden tener dos, tres, cuatro o incluso más de cuatro grupos funcionales de ácido carboxílico. Preferentemente, los ácidos policarboxílicos adecuados para la sílice precipitada de la invención están seleccionados del grupo que consiste en los ácidos dicarboxílicos y los ácidos tricarboxílicos.

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

Los ácidos policarboxílicos alifáticos pueden comprender opcionalmente heteroátomos en la cadena principal, por ejemplo N, S.

Normalmente, los ácidos policarboxílicos están seleccionados del grupo que consiste en los ácidos policarboxílicos alifáticos lineales o ramificados, saturados o insaturados, y aromáticos, ácidos policarboxílicos que tienen de 2 a 16 átomos de carbono.

Entre los ácidos policarboxílicos alifáticos puede hacerse mención de los ácidos policarboxílicos lineales, saturados o insaturados, que tienen de 2 a 14 átomos de carbono, preferentemente que tienen de 2 a 12 átomos de carbono. Ácidos policarboxílicos adecuados pueden tener 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12 átomos de carbono. Ácidos policarboxílicos adecuados pueden tener ventajosamente 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono, preferentemente 4, 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono. Por ejemplo, el ácido policarboxílico puede tener 4, 5 o 6 átomos de carbono.

Particularmente, ejemplos no limitantes 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 sebáico.

Entre los ácidos policarboxílicos ramificados puede hacerse mención de ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido oxalosuccínico, ácido metiladípico, ácido metilglutámico, ácido dimetilglutámico. Para evitar dudas, la expresión "ácido metilglutámico" se usa en el presente documento para indicar tanto ácido 2-metilglutámico como ácido 3-metilglutámico, además de mezclas de los dos isómeros en cualquier proporción. La expresión "ácido 2-metilglutámico" se usa en el presente documento para indicar tanto las formas (S) y (R) del compuesto, además de su mezcla racémica.

Entre los ácidos policarboxílicos insaturados puede hacerse mención de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mucónico, ácido aconítico, ácido traumático, ácido glutacónico.

Entre los ácidos policarboxílicos que comprenden grupos funcionales hidroxilo puede hacerse mención de ácido málico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido tartárico.

Ácidos policarboxílicos aromáticos normalmente tienen de 6 a 20 átomos de carbono. Entre los ácidos policarboxílicos aromáticos, puede hacerse mención de los ácidos ftálicos, concretamente ácido ftálico, ácido orto-ftálico y ácido iso-ftálico, ácido trimésico, ácido trimelítico.

Preferentemente, los ácidos policarboxílicos para la invención están seleccionados del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido tricarbálico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido metiladípico, ácido metilglutámico, ácido dimetilglutámico, ácido málico, ácido cítrico, ácido isocítrico y ácido tartárico.

Los ácidos policarboxílicos pueden ser convenientemente seleccionados del grupo que consiste en ácido adípico, ácido succínico, ácido etilsuccínico, ácido glutámico, ácido metilglutámico, ácido oxálico y ácido cítrico.

Alternativamente, los ácidos policarboxílicos pueden seleccionarse del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido tricarbálico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido adípico, ácido metiladípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido metilglutámico, ácido dimetilglutámico, ácido málico, ácido cítrico, ácido tartárico. Preferentemente, los ácidos policarboxílicos pueden seleccionarse del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido adípico, ácido metiladípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido metilglutámico, ácido dimetilglutámico, ácido málico, ácido cítrico, ácido isocítrico y ácido tartárico. Incluso más preferentemente, los ácidos policarboxílicos pueden seleccionarse del grupo que consiste en ácido succínico, ácido glutámico, ácido adípico, ácido metiladípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido metilglutámico, ácido dimetilglutámico, ácido málico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido tartárico.

Los ácidos policarboxílicos pueden seleccionarse del grupo que consiste en ácido succínico, ácido glutámico, ácido adípico, ácido metiladípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido metilglutámico, ácido dimetilglutámico, ácido málico.

Según una realización preferida, la sílice precipitada de la presente invención comprende al menos dos ácidos policarboxílicos como se ha definido anteriormente, que es una mezcla de al menos dos ácidos policarboxílicos. La mezcla puede comprender dos, tres, cuatro o incluso más de cuatro ácidos policarboxílicos. Normalmente, la mezcla comprende dos ácidos policarboxílicos. Preferentemente, la mezcla comprende tres ácidos policarboxílicos como se ha definido anteriormente. Más preferentemente, la mezcla comprende tres ácidos policarboxílicos seleccionados del grupo que consiste en los ácidos dicarboxílicos y los ácidos tricarboxílicos.

En una realización ventajosa, la mezcla comprende tres ácidos policarboxílicos, preferentemente tres ácidos dicarboxílicos. Normalmente, la mezcla consiste en tres ácidos dicarboxílicos, aunque pueden estar presentes impurezas en una cantidad que normalmente no supera 2,00 % en peso de la mezcla total de ácidos policarboxílicos.

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

Normalmente, la cantidad de ácido adípico en la mezcla es igual o superior al 15,00 % en peso, preferentemente igual o superior al 20,00 % en peso; la cantidad de ácido adípico es generalmente igual o inferior al 35,00 % en peso, preferentemente igual o inferior al 30,00 % en peso.

La cantidad de ácido glutámico normalmente es igual o superior al 40,00 % en peso, preferentemente igual o superior al 45,00 % en peso e igual o inferior al 65,00 % en peso, preferentemente igual o inferior al 60,00 % en peso.

La cantidad de ácido succínico en la mezcla es igual o superior al 13,00 % en peso, preferentemente igual o superior al 15,00 % en peso e igual o inferior al 28,00 % en peso, preferentemente igual o inferior al 25,00 % en peso. Los

porcentajes se refieren a cantidad total de ácidos policarboxílicos en la mezcla. Una mezcla tal puede obtenerse ventajosamente de un proceso para la fabricación de ácido adípico.

5 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.

10 Preferentemente, la mezcla comprende una proporción importante 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 al menos el 50,00 % en peso; preferentemente es igual o superior al 60,00 % en peso, más preferentemente igual o superior al 80,00 % en peso, más preferentemente igual o superior al 90,00 % en peso. La cantidad de ácido metilglutárico en la mezcla es igual o inferior al 97,00 % en peso, preferentemente igual o inferior al 96,00 % en peso, más preferentemente igual o inferior al 95,50 % en peso.

15 La cantidad de ácido etilsuccínico es generalmente igual o superior al 3,00 % en peso, preferentemente igual o superior al 3,50 % en peso, más preferentemente igual o superior al 3,90 % en peso e igual a o inferior al 20,00 % en peso, preferentemente igual o inferior al 12,00 % en peso, más preferentemente igual o inferior al 9,70 % en peso.

20 La cantidad de ácido adípico en la mezcla es igual o superior al 0,05, preferentemente igual o superior al 0,08 % en peso, más preferentemente igual o superior al 0,10 % en peso e igual o inferior al 20,00 % en peso, preferentemente igual o inferior al 10,00 % en peso, más preferentemente igual o inferior al 5,00 % en peso.

25 El ácido metilglutárico en la mezcla puede ser ácido 2-metilglutárico. Alternativamente, el ácido metilglutárico puede ser ácido 3-metilglutárico. Todavía 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.

30 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 derivar convenientemente del proceso de preparación de adiponitrilo por hidrocianación de butadieno como se conoce en la técnica.

Así, en una primera realización, la mezcla de ácidos policarboxílicos usada en la invención puede comprender:

- 35
- ácido metilglutárico, normalmente del 60,00 al 96,00 % en peso, por ejemplo del 90,00 al 95,50 % en peso;
 - anhídrido etilsuccínico, normalmente del 3,50 al 20,00 % en peso, por ejemplo del 3,90 al 9,70 % en peso; y
 - ácido adípico, normalmente del 0,05 al 20,00 % en peso, por ejemplo del 0,10 al 0,30 % en peso.

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

- 40
- ácido metilglutárico, normalmente del 10,00 al 50,00 % en peso, por ejemplo del 25,00 al 40,00 % en peso;
 - anhídrido metilglutárico, normalmente del 40,00 al 80,00 % en peso, por ejemplo del 55,00 al 70,00 % en peso;
 - anhídrido etilsuccínico, normalmente del 3,50 al 20,00 % en peso, por ejemplo del 3,90 al 9,70 % en peso; y
 - ácido adípico, normalmente del 0,05 al 20,00 % en peso, por ejemplo del 0,10 al 0,30 % en peso.
- 45

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

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

55 Una parte o la totalidad de los grupos funcionales 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 (por ejemplo, sodio o potasio) o una sal de amonio. El término "carboxilato" se usará en lo sucesivo para indicar los derivados de grupos funcionales ácido carboxílico como se ha definido anteriormente.

60 La sílice precipitada según la presente invención tiene una superficie específica por BET en el intervalo de 35 a 700, preferentemente de 35 a 350 y particularmente preferido de 70 a 300 m²/g.

La superficie específica por BET se determina según el método de Brunauer - Emmett - Teller descrito en The Journal of the American Chemical Society, Vol. 60, página 309, febrero de 1938, y correspondiente a la norma NF ISO 5794-1, Apéndice D (junio de 2010).

65 La superficie específica por CTAB de la sílice precipitada según la presente invención está dentro del intervalo de 30 a 400, preferentemente de 80 a 350 y particularmente preferido de 100 a 310 m²/g.

La superficie específica por CTAB es la superficie externa, que puede determinarse según la norma NF ISO 5794-1, Apéndice G (junio 2010).

5 La sílice precipitada según la presente invención tiene una captación de aceite de DBP preferentemente en el intervalo de 140 a 350 ml/100 g, más preferentemente de 160 a 320 ml/100 g y particularmente preferido de 180 a 300 ml/100 g.

La captación de aceite de DBP se determina según ASTM D 6854.

10 Según otra realización preferida, la sílice precipitada tiene una captación de aceite de DBP en el intervalo de 150 a 350 ml/100 g, preferentemente de 180 a 320 ml/100 g y particularmente preferido de 200 a 300 ml/100 g.

15 Según todavía otra realización preferida de la presente invención, la sílice precipitada tiene un contenido de aluminio, medido como Al_2O_3 , en el intervalo del 0,10 al 5,00 % en peso, preferentemente del 0,15 al 3,00 % en peso.

20 El contenido de aluminio, indicado (Al), puede ser determinado por fluorescencia de rayos X dispersivos de longitud de onda, por ejemplo con un espectrómetro Panalytical 2400 o, preferentemente, con un espectrómetro Panalytical MagixPro PW2540. La determinación de Al por fluorescencia de rayos X normalmente se lleva a cabo en polvo homogéneo de la sílice precipitada, obtenido, por ejemplo, triturando gránulos de la sílice precipitada. El polvo se analiza como tal en un recipiente que tiene un diámetro de 40 mm con una película de polipropileno con un espesor de 6 μm , bajo una atmósfera de helio, a un diámetro de irradiación de 37 mm, la cantidad de sílice analizada es 9 cm^3 . La medición del contenido de aluminio se obtiene de la línea $K\alpha$ (ángulo $2\theta = 145^\circ$, cristal PE002, colimador de 550 μm , detector de flujo de gas, tubo de rodio, 32 kV y 125 mA). La intensidad de esta línea es proporcional al contenido de aluminio.

Dependiendo del uso final previsto, la adición de un compuesto de Al puede ser ventajosa o no.

30 Según otro objeto de la presente invención, se proporciona un proceso 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 filtración;
- 35 - someter dicha torta de filtración a una etapa de licuefacción, siendo dicha etapa de licuefacción llevada a cabo con o sin la adición 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; en el que al menos un ácido policarboxílico se añade a la torta de filtración durante o después de la etapa de licuefacción, en el que la etapa a) se realiza precipitando un silicato con un ácido mineral a una temperatura de 55 a 95 °C a un pH en el
- 40 intervalo de 7 a 14 bajo agitación continua hasta que se logra un contenido de sólidos en la suspensión de 40 a 110 g/l, a partir de aquí reducir el pH a un valor inferior a 5 mediante la adición de un ácido; y en el que el al menos un ácido policarboxílico está seleccionado del grupo que consiste en ácido malónico, ácido tricarbálico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido oxalosuccínico, ácido metiladípico, ácido metilglutárico, ácido
- 45 dimetilglutárico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mucónico, ácido aconítico, ácido traumático, ácido glutacónico, ácido málico, ácido ftálico, ácido orto-ftálico, ácido iso-ftálico, ácido trimésico, ácido trimelítico.

50 Según este proceso de la invención, la torta de filtración se somete a una etapa de licuefacción durante la cual, o después de la cual, al menos un ácido policarboxílico, o una mezcla de ácidos policarboxílicos, se añade a la torta de filtración. La etapa de licuefacción se lleva a cabo con o sin la adición de un compuesto de aluminio a la torta de filtración. La torta de filtración así obtenida normalmente presenta un contenido de sólidos de como máximo el 30 % en peso, preferentemente de como máximo el 25 % en peso.

55 La cantidad del al menos un ácido policarboxílico calculada con respecto a la cantidad de sílice (expresada en términos de SiO_2) en el producto en el momento de la adición es generalmente de al menos el 0,50 % en peso, incluso de al menos el 0,60 % en peso, preferentemente de al menos el 0,70 % en peso, más preferentemente al menos el 0,75 % en peso. La cantidad de ácido policarboxílico o mezclas del mismo normalmente no supera el 2,50 % en peso, preferentemente el 2,00 % en peso, más preferentemente el 1,75 % en peso, e incluso más preferentemente no supera el 1,50 % en peso, con respecto a la cantidad de sílice (expresada en términos de SiO_2)

60 en el producto en el momento de adición. La cantidad de ácido policarboxílico o mezclas del mismo añadida puede normalmente estar en el intervalo del 0,50 % en peso al 2,00 % en peso, incluso del 0,60 % en peso al 1,75 % en peso con respecto a la cantidad de sílice (expresada en términos de SiO_2) en la torta de filtración.

65 Las cantidades anteriormente mencionadas del al menos un ácido policarboxílico dan la cantidad de ácido carboxílico y/o grupos carboxilato en el producto final de al menos el 0,15 % en peso según se requiera según la reivindicación 1.

El término "licuefacción" está previsto en el presente documento para indicar un proceso en el que un sólido, concretamente la torta de filtración, se convierte en una masa de tipo fluido. Las expresiones "etapa de licuefacción", "operación de licuefacción" o "disgregación" pretenden indicar indistintamente un proceso ya sea mecánico, químico o ambos, en el que la torta de filtración se transforma en una suspensión capaz de fluir, que puede entonces ser fácilmente secada. Después de la etapa de licuefacción, la torta de filtración está en una forma de tipo fluido capaz de fluir y la sílice precipitada está en suspensión.

La etapa de licuefacción puede generalmente comprender un tratamiento mecánico que produce una reducción de la granulometría de la sílice en suspensión. Dicho tratamiento mecánico puede llevarse a cabo pasando la torta de filtración a través de un molino de tipo coloidal o un molino de bolas. La mezcla que se obtiene después de la etapa de licuefacción se denomina en lo sucesivo "suspensión de sílice precipitada". El al menos un ácido policarboxílico puede añadirse a la torta de filtración durante o después de que haya tenido lugar el tratamiento mecánico.

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

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

Cuando se usa una secadora por pulverización de boquillas, la sílice precipitada está normalmente en forma de perlas aproximadamente esféricas.

Después de secar, entonces puede llevarse a cabo una etapa de molienda en el producto recuperado. La sílice precipitada que puede entonces obtenerse está generalmente en forma de un polvo.

Cuando se usa una secadora por pulverización de turbina, la sílice precipitada normalmente está en forma de un polvo.

La sílice precipitada secada (especialmente por una secadora por pulverización de turbina) o molida como se indica anteriormente puede opcionalmente someterse 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, preferentemente, compactación en seco. La sílice que puede entonces obtenerse después de la etapa de aglomeración está generalmente en forma de gránulos.

La elección del agente acidificante y del silicato se hace de una forma muy conocida en la técnica. Generalmente se hace uso, como agente acidificante, de una fuerte de ácido inorgánico, 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 proceso.

El agente acidificante puede estar diluido o concentrado; la concentración de ácido puede ser 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 sea ácido sulfúrico, su concentración puede ser entre 40 y 180 g/l, por ejemplo entre 60 y 130 g/l.

Puede usarse cualquier forma común de silicato en el proceso, tal como metasilicatos, disilicatos y ventajosamente un silicato de metal alcalino, en particular silicato de sodio o de potasio.

El silicato inicialmente presente en el recipiente tiene convencionalmente una concentración (expresada en términos de SiO_2) de entre 40 y 330 g/l, por ejemplo entre 60 y 300 g/l.

Preferentemente, el silicato es silicato de sodio. Cuando se usa silicato de sodio, generalmente presenta una relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 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.

Según otra realización más del proceso según la presente invención, un silicato y un electrolito se cargan inicialmente en un recipiente de reacción apropiado. La cantidad de silicato inicialmente presente en el recipiente representa ventajosamente solo una porción de la cantidad total de silicato implicada en la reacción.

El término "electrolito" se entiende en la presente memoria descriptiva como normalmente se acepta, es decir, que significa cualquier sustancia iónica o molecular que, cuando está en solución, se descompone o disocia para formar

iones o partículas cargadas. Como electrolitos adecuados puede hacerse mención de sales de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, en particular la sal del metal de silicato de partida y del agente acidificante, por ejemplo cloruro sódico en el caso de la reacción de un silicato de sodio con ácido clorhídrico o, preferentemente, sulfato de sodio en el caso de la reacción de un silicato de sodio con ácido sulfúrico.

5 En una realización ventajosa, una composición inventiva comprende sílice precipitada y al menos uno de los ácidos policarboxílicos seleccionados del grupo que consiste en ácido adípico, ácido succínico y ácido metilglutárico, en la forma de ácido y/o en la forma de carboxilato.

10 En una realización ventajosa, la composición inventiva comprende sílice precipitada y ácido adípico en la forma de ácido y/o en la forma de carboxilato, ácido glutárico en la forma de ácido y/o en la forma de carboxilato, y ácido succínico en la forma de ácido y/o en la forma de carboxilato. El ácido adípico, glutárico y succínico y/o ácido carboxilato están preferentemente presentes sobre la superficie de la sílice precipitada.

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

20 Ventajosamente, la sílice precipitada según la presente invención u obtenida por el proceso según la invención descrita anteriormente confiere a las composiciones poliméricas (elastoméricas) en las que se introducen, un compromiso altamente satisfactorio en propiedades, en particular una reducción en su viscosidad. Preferentemente, presentan una buena capacidad para dispersarse y desaglomerar en composiciones poliméricas, preferentemente elastoméricas.

25 A continuación, se describen un número o sílices precipitadas preferidas según la presente invención.

30 Un primer grupo preferido de sílices precipitadas según la presente invención tiene una superficie específica por BET en el intervalo de 120 a 300 m²/g y una superficie específica por CTAB de 100 a 300 m²/g y una relación superficie específica de BET/superficie específica por CTAB en el intervalo de 0,8 a 1,3. La relación de BET con respecto a CTAB indica una baja microporosidad.

Un grupo particularmente preferido de sílices precipitadas se caracteriza por el siguiente conjunto de parámetros:

- 35
- superficie específica por BET 35-350 m²/g;
 - superficie específica por CTAB de 30 a 350 m²/g;
 - captación de aceite de DBP en el intervalo de 150 a 300 ml/100 g;
 - relación superficie específica por BET/superficie específica por CTAB 0,8 a 1,1;
 - relación V2/V1 de 0,19 a 0,46; y
- 40
- relación captación de aceite de DBP/superficie específica por CTAB de 1,2 a 2,4.

Un proceso adecuado para la fabricación de sílice precipitada que tiene este conjunto de propiedades se describe, por ejemplo, en el documento EP647591A. El policarboxílico se añade en un momento adecuado durante la etapa de licuefacción.

45 En algunos casos, se ha encontrado que es ventajoso hacer reaccionar un silicato alcalino con ácidos minerales a temperaturas de 60 a 95 °C mientras que se mantiene el pH a un valor en el intervalo de 7,5 a 10,5 con agitación continua y continuar la reacción hasta que se logre una concentración de sólidos en la suspensión de precipitación en el intervalo de 90 a 120 g/l. A partir de aquí, el pH se ajusta normalmente a un pH de 5 o menos, la sílice precipitada se filtra, se lava, se licua (con la adición del ácido policarboxílico como se explica resumidamente anteriormente), y el producto se seca y opcionalmente se tritura o granula.

50 En una realización particularmente preferida, pueden diluirse vidrio soluble de sodio habitual comercial con agua a un pH de 8,0 a 9,0 y ácido sulfúrico concentrado y la misma solución de vidrio soluble puede añadirse simultáneamente a esta solución de vidrio soluble diluida mientras se mantiene el valor de pH a un nivel constante. La adición simultánea de solución de vidrio soluble y ácido sulfúrico puede realizarse durante un periodo de hasta 160 minutos, preferentemente de más de 90 minutos, en particular en el plazo de 30 a 90 minutos.

60 Otro grupo preferido de sílices precipitadas según la presente invención tiene una superficie específica por BET de al menos 135 m²/g y una superficie por CTAB de al menos 75 m²/g, siendo la relación de las mismas (BET/CTAB) al menos 1,7.

65 Otro grupo preferido de sílices tiene un conjunto de propiedades como se describe en el documento US2011/0021801 y pueden obtenerse sílices precipitadas según la presente invención según un proceso como se describen en este documento con un ácido policarboxílico o mezclas del mismo que se añaden durante o después de la etapa de licuefacción que forma parte del proceso que se describe en el documento US2011/0021801.

Un proceso preferido descrito en la referencia comprende las siguientes etapas:

- a) cargar inicialmente una solución acuosa de un silicato de metal alcalino o metal alcalinotérreo y/o una base orgánica y/o inorgánica,
- 5 b) dosificar simultáneamente al menos un silicato de metal alcalino y/o metal alcalinotérreo y al menos un acidificante en esta carga inicial con agitación a 75 a 88 °C durante 60 a 120, preferentemente 70 a 90, minutos,
- c) opcionalmente continuar la adición del acidificante usado en la etapa b) y/o de otro acidificante, con la misma velocidad de dosificación o diferente de aquella en la etapa b), hasta que se haya obtenido un pH de la suspensión de precipitado de 7 a 10 y continuar agitando la suspensión resultante a este pH durante 40 a 80
- 10 minutos, a temperaturas altas de 80 a 98 °C,
- d) volver a acidificar con al menos un acidificante a un pH de aproximadamente 5 a 8,
- e) volver a acidificar con al menos un acidificante a un pH de 4 a 5, siendo la velocidad de dosificación de acidificante inferior a aquella en la etapa d),
- 15 f) filtrar la suspensión precipitada,
- g) lavar la torta de filtración,
- h) licuar la torta de filtración,
- i) secar la torta de filtración y, opcionalmente,
- j) triturar y o granular.

20 Otro tipo de sílice preferida según la presente invención se obtiene como se describe en el documento WO 98/50306 con la torta de filtración obtenida como se describe en su interior, que se somete a una etapa de licuefacción durante o después de la cual se añade un ácido policarboxílico o una mezcla del mismo, como se describe en el presente documento.

25 El proceso del documento WO 98/50306 implica añadir ácido a una mezcla de agua y un silicato de metal alcalino a aproximadamente 60-90 °C. El agua y/o silicato pueden calentarse por separado o después de combinarse. El silicato de metal alcalino usado no está particularmente limitado, y puede incluir meta- y disilicatos de cualquier metal alcalino o metal alcalinotérreo. El silicato tiene preferentemente una relación molar de aproximadamente 2,4-3,3, y se añade preferentemente como una solución acuosa que tiene una concentración de silicato de aproximadamente del 10,0-30,0 %. También puede añadirse un electrolito al medio de reacción o combinarse con uno o más de los reactivos antes o a medida que se añaden al medio de reacción. También puede añadirse un electrolito en cualquier momento durante el proceso de síntesis mediante digestión, preferentemente en la primera mitad de la reacción. Puede usarse cualquier electrolito conocido, siendo preferido el sulfato de sodio.

35 La adición de ácido se realiza a una velocidad sustancialmente constante. El ácido se añade preferentemente como una solución de aproximadamente el 5,0-30,0 %. Se usa preferentemente ácido sulfúrico, pero pueden emplearse satisfactoriamente otros ácidos tales como H_3PO_4 , HNO_3 , HCl , HCO_2H , CH_3CO_2H y ácido carbónico.

40 Cuando el pH de la mezcla de reacción alcanza aproximadamente 10,0-6,5, preferentemente 7,8-7,5, se añade más silicato a la mezcla de reacción mientras que continúa la adición de ácido. Se produce precipitación durante la adición simultánea, y el pH de precipitación mantiene a aproximadamente 10,0-6,5, preferentemente a aproximadamente 7,7-7,3 ajustando la velocidad de adición de ácido. La adición de silicato se interrumpe después de aproximadamente 0-60 minutos, mientras que la adición de ácido continúa hasta que se logra un pH de la mezcla de reacción de aproximadamente 4,5-6,5, preferentemente aproximadamente 5,1-5,5.

45 Después de terminar la adición de ácido, se deja que la mezcla de reacción se digiera durante aproximadamente 0-60 minutos a una temperatura de aproximadamente 60-99 °C. Puede añadirse un electrolito, tal como sulfato de sodio, en cualquier momento en la síntesis mediante la etapa de digestión. Después de la digestión, se vuelve a ajustar el pH de la mezcla de reacción con ácido a aproximadamente 4,5-6,5, preferentemente a aproximadamente 5,1-5,5.

50 La suspensión de sílice resultante se filtra entonces de la mezcla de reacción y se somete a una etapa de licuefacción como se ha descrito anteriormente en este documento. A partir de aquí, la torta de filtración licuada puede lavarse. Filtración como se usa en el presente documento incluye cualquier medio de separación conocido en la técnica, tal como filtración rotatoria, filtración en prensa, filtración a presión, filtración en placa y marco, y otros. El lavado se realiza preferentemente hasta que el contenido de sulfato de sodio sea inferior a aproximadamente el 4,5 %. Antes de secar, el pH de la suspensión de sílice lavada se reajusta preferentemente a aproximadamente 6,0-7,0 con ácido. La suspensión de sílice lavada se seca entonces dando un producto de sílice. El secado puede llevarse a cabo por secado por pulverización en rueda, secado por pulverización en boquilla, secado ultrarrápido, secado rotatorio, o cualquier otro medio de secado conocido en la técnica. Preferentemente, el secado se realiza hasta que el contenido de humedad del producto de sílice sea aproximadamente del 8 % o menos.

55 El producto de sílice puede entonces, si se desea, disponerse en una forma de bajo polvo/fácilmente dispersable por cualquier proceso de formación tal como granulación, peletización, y/u otros medios de formación conocidos. Se prefiere un proceso de granulación donde el producto de sílice se comprime en cuerpos compactados, siendo entonces los cuerpos rotos en partículas más pequeñas.

Los procesos anteriores comprenden la adición del al menos un ácido policarboxílico o mezclas del mismo durante la síntesis de la sílice precipitada para lograr el contenido deseado de ácido policarboxílico o grupos carboxilato.

5 Como posibilidad alternativa para obtener la sílice precipitada según la presente invención, puede mencionarse un proceso de impregnación, en el que se proporciona una sílice comercialmente disponible con las propiedades fisicoquímicas requeridas como ha definido y al menos un ácido policarboxílico se adsorbe sobre dicha sílice.

10 La sílice en esta realización de proceso puede ser sílice precipitada, sílice pirogénica o sílice parcialmente deshidroxilada por calcinación o tratamiento superficial.

En una realización preferida, la sílice es sílice precipitada, en la que la expresión "sílice precipitada" se usa para referirse a una sílice amorfa sintética normalmente obtenida por un proceso en el que un silicato, tal como el silicato de un metal alcalino, se precipita con un agente acidificante.

15 Principalmente, ejemplos no limitantes de procesos adecuados para la preparación de sílice precipitada se desvelan, por ejemplo, en los documentos EP520862A, EP670813A, EP670814A, EP901986A, EP762992A, EP762993A, EP917519A, EP983966A, EP1355856A, WO03/016215, WO2009/112458, WO2011/117400.

20 Puede hacerse mención, por ejemplo, de las siguientes sílices precipitadas comercialmente disponibles:

25 Zeosil® 1165MP, Zeosil® 1115MP, Zeosil® Premium 200MP, Zeosil® 1085GR, Zeosil® 195HR, Zeosil® 165GR, Zeosil® 115GR, Zeosil® HRS 1200MP, Zeosil® 195GR, Zeosil® 185GR, Zeosil® 175GR, Zeosil® 125GR (todas comercialmente disponibles de Solvay), Ultrasil® 5000GR, Ultrasil® 7000GR, Ultrasil® 9000GR, Ultrasil® VN3GR, Hi-Sil® EZ 160G-D, Hi-Sil® EZ 150G, Hi-Sil® 190G, Hi-Sil® 200G-D, Hi-Sil® HDP-320G, Hi-Sil® 255CG-D, Zeopol® 8755LS, Zeopol® 8745, Newsil® 115GR, Newsil® 2000MP, Tokusil® 315.

La adsorción puede ser convenientemente llevada a cabo según cualquier medio conocido en la técnica.

30 En una realización del proceso anteriormente mencionado, la adsorción se obtiene impregnando gránulos o perlas de la sílice precipitada con el al menos un ácido policarboxílico en el estado líquido o en una forma en la que se dispersa o en solución en un disolvente.

35 La etapa de impregnar los gránulos o perlas con el al menos un ácido policarboxílico puede llevarse a cabo usando cualquier equipo adecuado. Por ejemplo, el ácido policarboxílico líquido o su dispersión o solución puede pulverizarse sobre la sílice mantenida con agitación adecuada. Puede usarse una mezcladora o mezcladora interna o una mezcladora del tipo Brabender para la impregnación.

40 Después de ponerse en contacto el ácido policarboxílico líquido o su dispersión o solución con la sílice, puede llevarse a cabo opcionalmente el secado. El secado puede ser particularmente ventajoso cuando el al menos un ácido policarboxílico está en la forma de una dispersión o solución en un vehículo líquido, ya sea acuoso o orgánico. En este último caso, el disolvente normalmente se elimina mediante evaporación.

45 Al final del proceso descrito anteriormente, al menos un ácido policarboxílico se adsorbe sobre la sílice. Todas las definiciones y preferencias con respecto a los ácidos policarboxílicos proporcionados anteriormente para el primer proceso de preparación de la sílice de la invención se aplican igualmente al proceso alternativo.

La sílice precipitada según la presente invención o (capaz de ser) obtenida por el proceso descrito anteriormente según la invención puede usarse en numerosas aplicaciones.

50 La sílice precipitada inventiva puede emplearse, por ejemplo, como soporte de catalizador, como absorbente para materiales activos (en particular soporte para líquidos, especialmente usados en alimentos, tales como vitaminas (vitamina E) o cloruro de colina), en composiciones de polímero, especialmente elastómero, como agente viscosificante, texturizante o antiapelmazante, como componente separador de baterías, o como aditivo para pasta de dientes, hormigón o papel.

55 Sin embargo, la sílice precipitada inventiva encuentra una aplicación particularmente ventajosa en el refuerzo de polímeros naturales o sintéticos. Las propiedades dinámicas y mecánicas de las composiciones de polímero respectivas se mantienen generalmente inalteradas, cuando no mejoran, con respecto a aquellas de composiciones de polímero correspondientes que comprenden sílices precipitadas del estado de la técnica.

60 Las composiciones de polímero en las que puede emplearse, en particular como carga de refuerzo, se basan generalmente en uno o más polímeros o copolímeros, en particular en uno o más elastómeros, que preferentemente presentan al menos una temperatura de transición vítrea de entre -150 °C y +300 °C, por ejemplo entre -150 °C y +20 °C.

65

La expresión "copolímero" se usa en el presente documento para referirse a polímeros que comprenden unidades recurrentes que derivan de al menos dos unidades monoméricas de naturaleza diferente.

5 Puede hacerse mención en particular, como posibles polímeros, de polímeros de dieno, en particular elastómeros de dieno.

10 Por ejemplo, puede hacerse uso de polímeros o copolímeros que derivan de monómeros alifáticos o aromáticos, que comprenden al menos una insaturación (tales como, en particular, etileno, propileno, butadieno, isopreno, estireno, acrilonitrilo, isobutileno o acetato de vinilo), poli(acrilato de butilo), o sus mezclas; también puede hacerse mención de elastómeros funcionalizados, elastómeros están funcionalizados por grupos químicos dispuestos a lo largo de la cadena macromolecular y/o en uno o más de sus extremos (por ejemplo, por grupos funcionales capaces de reaccionar con la superficie de la sílice) y polímeros halogenados. Puede hacerse mención de poliamidas.

15 El polímero (copolímero) puede ser un polímero de bloque (copolímero), un látex de polímero (copolímero) o incluso una solución de polímero (copolímero) en agua o en cualquier otro líquido de dispersión apropiado.

20 Entre los elastómeros de dieno puede hacerse mención, por ejemplo, de polibutadienos (BR), poliisoprenos (IR), copolímeros de butadieno, copolímeros de isopreno, o sus mezclas, y en particular copolímeros de estireno/butadieno (SBR, en particular ESBR (emulsión) o SSBR (solución)), copolímeros de isopreno/butadieno (BIR), copolímeros de isopreno/estireno (SIR), copolímeros de isopreno/butadieno/estireno (SBIR), terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), y también los polímeros funcionalizados asociados (que presentan, por ejemplo, grupos polares laterales o grupos polares en el extremo de cadena, que pueden interactuar con la sílice).

25 También puede hacerse mención de caucho natural (NR) y caucho natural epoxidado (ENR).

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

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

35 Puede hacerse uso en particular, como agentes de acoplamiento, como ejemplos no limitantes, de polisulfuros de silano "simétricos" o "asimétricos"; puede hacerse mención más particularmente de polisulfuros de bis(alcoxil (C1-C4)alquil (C1-C4)sililalquilo (C1-C4)) (en particular disulfuros, trisulfuros o tetrasulfuros), tales como, por ejemplo, polisulfuros de bis(3-(trimetoxisilil)propilo) o polisulfuros de bis(3-(trietoxisilil)propilo), tales como tetrasulfuro de trietoxisililpropilo. También puede hacerse mención de tetrasulfuro de monoetoxidimetilsililpropilo. También puede hacerse mención de silanos que comprenden grupos funcionales tiol enmascarados o libres.

40 El agente de acoplamiento puede injertarse de antemano al polímero. También puede emplearse en el estado libre (es decir, no injertado de antemano) o injertado en la superficie de la sílice. Es lo mismo para el agente de cobertura opcional.

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

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

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

55 Sin embargo, esta sílice según la invención puede combinarse opcionalmente con al menos otra carga de refuerzo, tal como, en particular, una sílice altamente dispersable comercial, tal como, por ejemplo, Zeosil® Z1165MP o Zeosil® 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, alamina, de hecho incluso una carga orgánica de refuerzo, en particular negro de carbón (opcionalmente cubierto con una fase inorgánica, por ejemplo de sílice). La sílice según la invención constituye entonces preferentemente al menos el 50 % en peso, de hecho incluso al menos el 80 % en peso, de la cantidad total de la carga de refuerzo.

65 Las composiciones que comprenden la sílice precipitada de la invención pueden usarse para la fabricación de varios artículos. Ejemplos no limitantes de artículos acabados que comprenden al menos uno de (en particular basados en) la composición de polímero descrita anteriormente (en particular basada en los vulcanizados anteriormente mencionados), son, por ejemplo, de suelas de calzado (preferentemente en presencia de un agente de acoplamiento

(sílice/polímero), por ejemplo tetrasulfuro de trietoxisililpropilo), revestimientos de suelos, barreras de gas, materiales retardantes de la llama y también componentes de ingeniería, tales como ruedas para teleféricos, juntas para electrodomésticos, juntas para tuberías para líquidos o gases, juntas para sistemas de frenado, tuberías (flexibles), revestimientos (en particular revestimientos de cables), cables, soportes de motores, separadores de baterías, cintas transportadoras, correas de transmisión o, preferentemente, neumáticos, en particular bandas de rodadura de neumáticos (especialmente para vehículos ligeros o para vehículos pesados (por ejemplo camiones)).

Ejemplos

10 Ejemplo 1 - Preparación de sílice precipitada según la invención

15 Se introdujeron 700 gramos de Ultrasil® 7000GR (comercialmente disponible de Evonik) en un recipiente con un diámetro de 350 mm y una altura de 280 mm. Se inyectó una solución de ácido 2-metilglutárico con un contenido de ácido de aproximadamente el 34 % en peso en el recipiente mediante una boquilla de corriente de chorro a una presión de 101,325 kPa y a temperatura ambiente. La solución de ácido metilglutárico tuvo un contenido de al menos el 90 % en peso de ácido 2-metilglutárico, siendo los restantes componentes de ácido ácido etilsuccínico y ácido adípico.

20 La operación de impregnación se llevó a cabo durante 18 min a una velocidad de corriente de 2,07 ml/min, correspondientes al 1,2 % en peso de ácido, basado en la cantidad de sílice introducida.

Ejemplo 2 - Composición elastomérica que comprende el producto del Ejemplo 1

25 Se prepararon en una mezcladora interna de Brabender (380 ml de volumen) las composiciones expuestas en la Tabla 1. Las cantidades dadas son en partes en peso

Tabla 1

Composición	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 2
SBR (1)	103	103
BR (2)	25	25
Sílice (3)	80	
Sílice (4)		80
Agente de acoplamiento (5)	6,4	6,4
Nytex 4700 (6)	7	7
Negro de carbón N330	3	3
ZnO	2,5	2,5
Ácido esteárico	2	2
Antioxidante (7)	1,9	1,9
DPG (8)	1,5	1,5
CBS (9)	2	2
Azufre	1,1	1,1

(1) Solución de caucho de estireno-butadieno (Buna VSL 5025-2, obtenida de Lanxess) con 50+/-4 % de grupos vinilo, 25+/-2 % de grupos estireno y una temperatura de transición vítrea de -20 °C. 100 partes de SBR comprendieron 37,5+/-2,8 % de aceite
 (2) Caucho de butadieno (Buna CB 25, obtenido de Lanxess)
 (3) Ultrasil® 7000GR, obtenido de Evonik
 (4) Producto obtenido en el Ejemplo 1
 (5) TESPT (LUVOMAXX TESPT), un agente de acoplamiento de azufre-silano obtenido de Lehman & Voss France Sarl)
 (6) Aceite plastificante nafténico Nytex 4700, obtenido de NynasAB
 (7) N-1,3-dimetilbutil-N-fenil-p-fenilendiamina (Santoflex 6-PPD de Flexsys)
 (8) Difenilguanidina (Rheonogran DPG 80 de Rhein Chemie)
 (9) N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfonamida (Rhenogran CBS-80 de Rhein Chemie)

30 Preparación de composiciones de caucho

35 Se llevó a cabo el proceso para la fabricación de composiciones de caucho en dos etapas de preparación posteriores. La primera etapa fue un tratamiento termomecánico a temperaturas elevadas. Esta etapa fue seguida de un segundo tratamiento mecánico a temperaturas inferiores a 110 °C. Esta etapa se usó para la adición del sistema de vulcanización. La primera etapa se realizó en una mezcladora interna de tipo Brabender con una capacidad de 380 ml y un grado de llenado de 0,6. La temperatura inicial y la velocidad del rotor se ajustaron en cada caso para lograr una temperatura inicial en el intervalo de 140 a 160 °C. En la primera etapa se introdujeron los elastómeros y la carga de refuerzo junto con el agente de acoplamiento y el ácido esteárico. Esta etapa duró 4-10 minutos. Después de enfriarse la mezcla a una temperatura inferior a 100 °C, se introdujeron óxido de cinc y los agentes protectores (por ejemplo, 6-PPD) en el plazo de 2 a 5 minutos. En la segunda etapa, después de enfriarse hasta una temperatura inferior a 100 °C, se añadió el sistema de vulcanización (azufre más aceleradores) a través

de una mezcladora cilíndrica precalentada a una temperatura de 50 °C durante 2 a 6 minutos. La composición final se calandró a hojas con un espesor de 2-3 mm.

- 5 Una evaluación de las propiedades reológicas de las mezclas en bruto permite optimizar el tiempo y la temperatura de la vulcanización. A partir de aquí, se determinaron las propiedades mecánicas y dinámicas de las mezclas vulcanizadas en condiciones óptimas.

Viscosidad de las mezclas en bruto

- 10 Se determinaron la viscosidad de Mooney de las composiciones en bruto y el grado de relajación Mooney a una temperatura de 100 °C con un reómetro MV 2000 según NF ISO289. Los valores de ML(1+4)-100 °C (tiempo de precalentamiento 1 minuto y toma de la lectura 4 minutos después de que se haya puesto en marcha el rotor se da en la Tabla 2. Las mediciones se hicieron inmediatamente después de la mezcla y después de un tiempo de envejecimiento de 8 días a una temperatura de 23 +/- 3 °C.

15

Tabla 2

Parámetro		Ejemplo comp. 1	Ejemplo 2
ML (1+4) - 100 °C	Inicial	79	76
Relajación Mooney	Inicial	0,303	0,318
ML (1+4) - 100 °C	Después de 8 días (23 +/- 3 °C)	86	79
Relajación Mooney	Después de 8 días (23 +/- 3 °C)	0,290	0,315

La evaluación de las mediciones dio las siguientes observaciones:

- 20 la sílice precipitada según la presente invención condujo a una reducción de la viscosidad inicial de la mezcla en bruto en comparación con la composición con una sílice de calidad estándar sin contenido de grupos ácidos. Además, el aumento de viscosidad con el tiempo de las composiciones que comprenden una sílice según la presente invención fue más bajo que con la composición de los ejemplos comparativos.

- 25 Una viscosidad inicial más baja y un aumento de viscosidad reducido con el tiempo son mejoras valiosas para el experto.

- 30 Las composiciones según la presente invención también mostraron propiedades reométricas mejoradas, mientras se mantienen las propiedades mecánicas al mismo nivel que la composición comparativa. Aumentó el tiempo de prevulcanización TS2 (un indicador del tiempo requerido para el comienzo del proceso de reticulación), que mejora el tiempo de manipulación disponible de las composiciones.

Ejemplo 3

- 35 Se prepara una suspensión de sílice según el proceso descrito en el documento EP647591A. La suspensión de sílice precipitada así obtenida se filtra proporcionando una torta de filtración. La torta de filtración se somete a una operación de licuefacción en un reactor continuo vigorosamente agitado en presencia de una solución de ácido 2-metilglutárico con un contenido de ácido de aproximadamente el 34 % en peso que tiene un contenido de al menos el 90 % en peso de ácido 2-metilglutárico, siendo el resto de los componentes de ácido ácido etilsuccínico y ácido adípico. La cantidad total de la mezcla de ácidos añadida durante la operación de licuefacción se corresponde con el 1,2 % en peso de ácido basado en la cantidad de sílice (SiO₂) en la torta. La torta disgregada es posteriormente secada usando un atomizador de boquilla.

- 45 La sílice precipitada del Ejemplo 3 tiene un área superficial por BET de 165-175 m²/g, un área superficial por CTAB de 155-170 m²/g, una relación V2/V1 de aproximadamente 0,47 y un contenido de ácido carboxílico y/o grupos carboxilato, expresado como contenido de carbono total, del 0,20 % en peso - 0,70 % en peso.

REIVINDICACIONES

1. Sílice precipitada que tiene:

- 5 una superficie específica por BET en el intervalo de 35 a 700 m²/g,
 una superficie específica por CTAB en el intervalo de 30 a 400 m²/g,
 una distribución del volumen de poros V_2/V_1 entre el volumen de poros generado por los poros que tienen un
 diámetro de entre 175 y 275 Å (V2) y el volumen de poros generado por los poros con diámetros inferiores o
 iguales a 400 Å (V1) en el intervalo de 0,15 a 0,49, y
 10 un contenido de ácido policarboxílico y/o grupos carboxilato correspondientes, expresado como contenido de
 carbono total, de al menos el 0,15 % en peso, en la que dicho ácido policarboxílico está seleccionado del grupo
 que consiste en ácido malónico, ácido tricarbálico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico,
 ácido azelaico, ácido sebáico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido oxalosuccínico, ácido metiladípico,
 15 ácido metilglutárico, ácido dimetilglutárico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mucónico, ácido aconítico, ácido
 traumático, ácido glutacónico, ácido málico, ácido ftálico, ácido orto-ftálico, ácido iso-ftálico, ácido trimésico, ácido
 trimelítico.

2. Sílice precipitada según reivindicación 1, en la que el al menos un ácido policarboxílico está seleccionado del
 grupo que consiste en ácido malónico, ácido tricarbálico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido metiladípico, ácido
 20 pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido
 metilglutárico, ácido dimetilglutárico, ácido málico.

3. Sílice precipitada según reivindicación 1 o 2 con una captación de aceite de DPB en el intervalo de 140 a 350
 ml/100 g.

4. Sílice precipitada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que tiene:

- una superficie específica por BET en el intervalo de 120 a 300 m²/g,
 una superficie específica por CTAB de 100 a 300 m²/g,
 30 una relación superficie por BET/superficie por CTAB de 0,8 a 1,3.

5. Sílice precipitada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que tiene:

- una superficie específica por BET de 35 a 350 m²/g,
 una superficie específica por CTAB de 30 a 350 m²/g,
 una captación de aceite de DBP en el intervalo de 150 a 300 ml/100 g,
 una relación superficie específica por BET/superficie específica por CTAB de 0,8 a 1,1,
 una relación V_2/V_1 en el intervalo de 0,19 a 0,46, y
 una relación captación de aceite de DPB/superficie específica por CTAB de 1,2 a 2,4.

6. Sílice precipitada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que tiene:

- una relación superficie específica por BET/superficie específica por CTAB de al menos 1,7, siendo el área
 superficial específica por BET al menos 135 m²/g y siendo el área superficial por CTAB al menos 75 m²/g.

7. Sílice precipitada según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene un contenido de aluminio,
 medido como Al₂O₃, en el intervalo del 0,1 al 5,0 % en peso.

8. Un proceso para la fabricación de una sílice precipitada de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes o
 de una suspensión de sílice precipitada, que comprende las etapas de:

- a) hacer reaccionar al menos un silicato con al menos un agente acidificante para proporcionar una suspensión
 de sílice,
 b) someter dicha suspensión de sílice a filtración para proporcionar una torta de filtración,
 55 c) someter dicha torta de filtración a una etapa de licuefacción, siendo dicha etapa de licuefacción llevada a cabo
 con o sin la adición de un compuesto de aluminio para obtener una suspensión de sílice precipitada, y,
 opcionalmente
 d) secar la sílice precipitada obtenida después de la etapa de licuefacción

60 en el que al menos un ácido policarboxílico se añade a la torta de filtración durante o después de la etapa de
 licuefacción;

en el que la etapa a) se realiza precipitando un silicato con un ácido mineral a una temperatura de 55 a 95 °C a un
 pH en el intervalo de 7 a 14 con agitación continua hasta que se logra un contenido de sólidos en la suspensión de
 40 a 110 g/l, a partir de aquí reducir el pH a un valor inferior a 5 mediante la adición de un ácido; y

65 en el que el al menos un ácido policarboxílico está seleccionado del grupo que consiste en ácido malónico, ácido
 tricarbálico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido

metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido oxalosuccínico, ácido metiladípico, ácido metilglutárico, ácido dimetilglutárico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mucónico, ácido aconítico, ácido traumático, ácido glutacónico, ácido málico, ácido ftálico, ácido ortoftálico, ácido isoftálico, ácido trimésico, ácido trimelítico.

- 5 9. Proceso según la reivindicación 8, en el que al menos un ácido policarboxílico está seleccionado del grupo que consiste en ácido adípico, ácido etilsuccínico, ácido glutárico, ácido metilglutárico, ácido oxálico, o mezclas de los mismos.
- 10 10. Una composición de materia que comprende una sílice precipitada de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y un elastómero o un caucho vulcanizable.
11. Un artículo de fabricación, en particular una llanta neumática o una banda de rodadura de neumático que comprende una composición según la reivindicación 10.
- 15 12. Uso de una sílice precipitada de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en composiciones de caucho útiles para la fabricación de llantas neumáticas o bandas de rodadura de neumáticos.