

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 678 123**

51 Int. Cl.:

C01B 33/193 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.03.2011 PCT/EP2011/054645**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2011 WO11117400**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2011 E 11711076 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 2550237**

54 Título: **Proceso de preparación de sílices precipitadas que contienen aluminio**

30 Prioridad:

25.03.2010 FR 1001195

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

09.08.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GUY, LAURENT;
DUPUIS, DOMINIQUE y
PERIN, ERIC**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 678 123 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 de preparación de sílices precipitadas que contienen aluminio

5 La presente invención se refiere a un nuevo proceso de preparación de sílice precipitada.

Se conoce el hecho de emplear sílices precipitadas como soporte de catalizador, como absorbente de principios activos, (en particular, soportes de líquidos, por ejemplo, utilizados para alimentación, tales como las vitaminas (vitamina E, especialmente), el cloruro de colina), como agente espesante, texturizante o antiapelmazante, como elemento para separadores de baterías, como aditivo para dentífrico, para papel.

Se pueden emplear igualmente sílices precipitadas como carga reforzante en las matrices de siliconas (por ejemplo, para el revestimiento de cables eléctricos) o en composiciones a base de polímero(s), especialmente, de elastómero(s).

15 El objetivo de la presente invención es proponer un nuevo proceso de preparación de sílice precipitada que contiene aluminio, que constituye una alternativa a los procesos conocidos de preparación de sílice precipitada. Por ejemplo, el documento US2003/066459 describe un proceso de preparación de sílice en el cual se realiza la precipitación de la siguiente manera: (i) se forma un pie de cuba inicial que contiene un silicato y un electrolito, la concentración de silicato (expresada en SiO_2) en dicho pie de cuba siendo inferior a 100 g/l y la concentración en electrolito en dicho pie de cuba inicial siendo inferior a 17 g/l, (ii) se añade el agente acidificante a dicho pie de cuba hasta la obtención de un valor del pH del medio reactivo de al menos aproximadamente 7, (iii) se añade al medio reactivo simultáneamente agente acidificante y un silicato, y en el cual, se seca una suspensión que presenta una tasa de materia seca de a lo sumo el 24 % en peso, caracterizado por que dicho proceso comprende una de las dos operaciones (a) o (b) siguientes: (a) se añade, después de la etapa (iii), al medio reactivo al menos un compuesto A del aluminio, y a continuación un agente básico, dicha separación conteniendo una filtración y una desintegración de la torta obtenida de esta filtración, dicha desintegración efectuándose en presencia de al menos un compuesto B del aluminio, (b) se añade, después de la etapa (iii), al medio reactivo simultáneamente un silicato y al menos un compuesto A del aluminio y, cuando dicha separación contiene una filtración y una desintegración de la torta obtenida de esta filtración, la desintegración se efectúa preferentemente en presencia de al menos un compuesto B del aluminio. El proceso descrito en el documento US2003/066459 no comprende una etapa de adición simultánea de un compuesto del aluminio con el agente acidificante y un silicato.

De esta manera el objeto de la invención es un nuevo proceso de preparación de sílice precipitada que comprende la reacción de precipitación entre un silicato y un agente acidificante por lo que se obtiene una suspensión de sílice precipitada, y a continuación la separación y el secado de esta suspensión, en el cual:

- se realiza la reacción de precipitación de la siguiente manera:

40 (i) se forma un pie de cuba inicial que contiene un silicato y un electrolito, la concentración de silicato (expresada en SiO_2) en dicho pie de cuba siendo inferior a 100 g/l y la concentración en electrolito en dicho pie de cuba inicial siendo inferior a 17 g/l,
(ii) se añade el agente acidificante a dicho pie de cuba hasta la obtención de un valor del pH de al menos 7,
(iii) se añade al medio reactivo simultáneamente agente acidificante y un silicato,

45 - se seca una suspensión que presenta una tasa de materia seca de a lo sumo el 24 % en peso,

dicho proceso comprendiendo la operación (c) siguiente:

50 (c) la etapa (iii) se realiza añadiendo simultáneamente al medio reactivo agente acidificante, un silicato y al menos un compuesto B del aluminio.

Cabe indicar, de una manera general, que este proceso de preparación es un proceso de síntesis de sílice de precipitación, es decir, que se deja actuar, en condiciones particulares, un agente acidificante con un silicato.

55 La elección del agente acidificante y del silicato se hace de una manera bien conocida en sí misma.

Se utiliza generalmente como acidificante un ácido mineral fuerte tal como el ácido sulfúrico, el ácido nítrico o el ácido clorhídrico, o un ácido orgánico tal como el ácido acético, el ácido fórmico o el ácido carbónico.

60 El agente acidificante puede estar diluido o concentrado; su normalidad puede estar comprendida entre 0,4 y 36 N, por ejemplo, entre 0,6 y 1,5 N.

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

Se puede además utilizar como silicato cualquier forma corriente de silicatos tales como metasilicatos, disilicatos y ventajosamente un silicato de metal alcalino, especialmente, el silicato de sodio o de potasio.

5 El silicato puede presentar una concentración (expresada en SiO_2) comprendida entre 40 y 330 g/l, por ejemplo, entre 60 y 300 g/l.

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

10 En el caso en el que se utilice el silicato de sodio, este presenta, en general, una relación en peso de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ comprendida entre 2,5 y 4, por ejemplo, entre 3,1 y 3,8.

La reacción del silicato con el agente acidificante se hace de una manera específica según las etapas siguientes.

15 Se forma en primer lugar un pie de cuba que comprende silicato así como un electrolito (etapa (i)). La cantidad de silicato presente en el pie de cuba inicial no representa ventajosamente más que una parte de la cantidad total de silicato aplicada en la reacción.

20 El término electrolito se entiende aquí en su aceptación normal, es decir, que significa cualquier sustancia iónica o molecular que, cuando está en solución, se descompone o se disocia para formar iones o partículas cargadas. Se puede citar como electrolito una sal del grupo de sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, especialmente, la sal del metal de silicato inicial y el agente acidificante, por ejemplo, el cloruro de sodio en el caso de la reacción de un silicato de sodio con ácido clorhídrico o, preferentemente, el sulfato de sodio en el caso de la reacción de un silicato de sodio con el ácido sulfúrico.

25 La concentración de electrolito en el pie de cuba inicial es (superior a 0 g/l e) inferior a 17 g/l, por ejemplo, inferior a 14 g/l.

30 La concentración de silicato (expresada en SiO_2) en el pie de cuba inicial es (superior a 0 g/l e) inferior a 100 g/l; preferentemente, esta concentración es inferior a 90 g/l, especialmente, inferior a 85 g/l.

La segunda etapa consiste en añadir el agente acidificante en el pie de cuba de composición descrita más arriba (etapa (ii)).

35 Esta adición que conlleva una bajada correlativa del pH del medio reactivo se hace hasta que se alcance un valor del pH de al menos 7, generalmente comprendida entre 7 y 8.

Una vez que se añade el valor deseado de pH, se procede entonces a una adición simultánea (etapa (iii)) de agente acidificante y de silicato.

40 Esta adición simultánea se realiza generalmente de manera tal que el valor del pH del medio reactivo sea constantemente igual (a +/- 0,1 aproximadamente) a aquella alcanzada al final de la etapa (ii).

El proceso de preparación según la invención comprende la operación (c) mencionada anteriormente, es decir:

45 (c) en el momento de la etapa (iii), se añade al medio reactivo simultáneamente agente acidificante, un silicato y al menos un compuesto B del aluminio, la separación, implementada en el proceso, conteniendo preferentemente una filtración y una desintegración de la torta obtenida de esta filtración, la desintegración efectuándose entonces eventualmente en presencia de al menos un compuesto B del aluminio.

50 En el proceso de preparación de la invención (es decir, cuando este comprende la operación (c)), se efectúa, después de haber realizado las etapas (i) y (ii) descritas anteriormente, una etapa (iii) que consiste en añadir al medio reactivo simultáneamente el agente acidificante, un silicato y al menos un compuesto B del aluminio.

55 Esta adición simultánea se realiza generalmente de manera tal que el valor del pH del medio reactivo sea constantemente igual (a +/- 0,1 aproximadamente) a aquella alcanzada al final de la etapa (ii).

Puede ser deseable, después de la etapa (iii), añadir al medio reactivo una cantidad suplementaria de agente acidificante. Esta adición se hace generalmente hasta la obtención de un valor del pH del medio reactivo comprendido entre 3 y 6,9, en particular, entre 4 y 6,6.

60 El agente acidificante utilizado en el momento de esta adición es generalmente idéntico a aquel empleado en el momento de las etapas (ii) y (iii).

65 Una maduración del medio reactivo se efectúa habitualmente después de esta adición de agente acidificante, por ejemplo, durante 1 a 60 minutos, en particular, durante 3 a 30 minutos.

El compuesto B del aluminio empleado es, en general, un aluminato de metal alcalino, especialmente, de potasio o, de manera preferente, de sodio.

La temperatura del medio reactivo está comprendida generalmente entre 70 y 98 °C.

Según una variante, la reacción se efectúa a una temperatura constante comprendida entre 75 y 96 °C.

Según otra variante (preferida), la temperatura de fin de reacción es más elevada que la temperatura de principio de reacción: de este modo, se mantiene la temperatura al principio de la reacción preferentemente entre 70 y 96 °C, y a continuación se aumenta la temperatura en algunos minutos, preferentemente hasta un valor comprendido entre 80 y 98 °C, valor al cual se mantiene hasta el fin de la reacción.

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

En general, esta separación conlleva una filtración (seguida de un lavado en caso de necesidad) y una desintegración, dicha desintegración pudiendo ser entonces (preferentemente en el caso de las dos primeras variantes mencionadas, eventualmente en el caso de la tercera variante) efectuado en presencia de al menos un compuesto B del aluminio y, eventualmente, en presencia de un agente acidificante tal como se describe anteriormente (en este último caso, el compuesto B del aluminio y el agente acidificante se añaden ventajosamente de manera simultánea).

La operación de desintegración, que puede realizarse mecánicamente, por ejemplo, mediante el paso de la torta de filtración en una trituradora de tipo coloidal o de bolas, permite especialmente reducir la viscosidad de la suspensión que se debe secar (en particular, que se debe atomizar) adicionalmente.

El compuesto B del aluminio consiste, en general, en un aluminato de metal alcalino, especialmente, de potasio o, de manera preferente, de sodio.

Preferentemente, la cantidad de compuesto B del aluminio utilizado en el proceso de preparación de la invención es tal que la sílice precipitada obtenida contiene más del 0,5 % en peso de aluminio.

La separación implementada en el proceso de preparación de la invención comprende habitualmente una filtración (con un lavado si fuera necesario) efectuada por medio de cualquier método conveniente, por ejemplo, por medio de un filtro de banda, de un filtro al vacío o, preferentemente, de un filtro prensa.

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

En el proceso de preparación conforme a la invención, esta suspensión debe presentar inmediatamente antes de su secado una tasa de materia seca de a lo sumo el 24 % en peso, preferentemente, a lo sumo el 22 % en peso.

Este secado puede hacerse según cualquier medio conocido en sí mismo.

Preferentemente, el secado se hace por atomización. A tal fin, se puede utilizar cualquier tipo de atomizador conveniente, especialmente un atomizador de turbinas, de boquillas, de presión líquida o de dos fluidos. En general, cuando la filtración se efectúa con la ayuda de un filtro prensa, se utiliza un atomizador de boquillas, y, cuando la filtración se efectúa con la ayuda de un filtro al vacío, se utiliza un atomizador de turbinas.

Cuando el secado se efectúa con la ayuda de un atomizador de boquillas, la sílice precipitada susceptible de obtenerse entonces se presenta habitualmente en forma de bolas sustancialmente esféricas.

Al final de este secado, se puede proceder eventualmente a una etapa de trituración sobre el producto recuperado; la sílice precipitada susceptible de obtenerse entonces se presenta generalmente en forma de un polvo.

Cuando el secado se efectúa con la ayuda de un atomizador de turbinas, la sílice precipitada susceptible de obtenerse entonces puede presentarse en forma de un polvo.

Finalmente, el producto secado (especialmente por un atomizador de turbinas) o triturado tal como se indica anteriormente puede eventualmente someterse a una etapa de aglomeración, que consiste por ejemplo en una compresión directa, una granulación por vía húmeda (es decir, con utilización de un aglomerante tal como agua, suspensión de sílice...), una extrusión o, preferentemente, una compactación en seco. Cuando se implementa esta última técnica, puede resultar oportuno, antes de proceder a la compactación, desairear (operación llamada también predensificación o desgasificación) los productos pulverulentos para eliminar el aire incluido en ellos y asegurar una compactación más regular.

La sílice precipitada susceptible de obtenerse entonces por esta etapa de aglomeración se presenta generalmente en forma de granulados.

5 La implementación del proceso de preparación según la invención permite especialmente obtener una sílice precipitada que presenta un contenido de aluminio superior al 0,5 % en peso de aluminio.

Dicha sílice precipitada posee generalmente un contenido de aluminio de a lo sumo el 7,0 % en peso, preferentemente, a lo sumo el 5,0 % en peso, en particular, a lo sumo el 3,5 % en peso, por ejemplo, a lo sumo el 3,0 % en peso.

10 Preferentemente, su contenido de aluminio está comprendido entre el 0,75 y el 4,0 % en peso, de manera todavía más preferente entre el 0,8 y el 3,5 % en peso, en particular, entre el 0,9 y el 3,2 % en peso, especialmente entre el 0,9 y el 2,5 % en peso o entre el 1,0 y el 3,1 % en peso. Está por ejemplo comprendido entre el 1,0 y el 3,0 % en peso, incluso, entre el 1,0 y el 2,0 % en peso.

15 La cantidad de aluminio puede medirse por cualquier método conveniente, por ejemplo, por ICP-AES (en inglés "Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy") después de la colocación en solución en agua en presencia de ácido fluorhídrico.

20 El aluminio se sitúa, en general, esencialmente en la superficie de la sílice precipitada.

Incluso si el aluminio puede estar presente a la vez en forma tetraédrica, en forma octaédrica y en forma pentaédrica, en particular, en forma tetraédrica y en forma octaédrica, en la sílice precipitada obtenida según la invención, se encuentra preferentemente esencialmente en forma tetraédrica (más del 50 %, en particular, al menos el 90 %, especialmente, al menos el 95 %, en número, de las especies de aluminio están entonces en forma tetraédrica); las uniones son entonces más bien esencialmente del tipo SiOAl.

25 La sílice precipitada que contiene aluminio obtenida por el proceso según la invención es de manera ventajosa altamente dispersable, es decir, que en particular presenta una capacidad para la desaglomeración y para la dispersión en una matriz polimérica muy importante, especialmente, observable por microscopio electrónico u óptico, en cortes finos.

30 La sílice precipitada preparada por el proceso según la invención posee preferentemente una superficie específica de CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio por sus siglas en inglés) comprendida entre 70 y 240 m²/g.

35 Esta puede estar comprendida entre 70 y 100 m²/g, por ejemplo, entre 75 y 95 m²/g.

Sin embargo, de manera muy preferente, su superficie específica CTAB está comprendida entre 100 y 240 m²/g, en particular, entre 140 y 200 m²/g.

40 Igualmente, preferentemente, posee una superficie específica BET comprendida entre 70 y 240 m²/g.

Esta puede estar comprendida entre 70 y 100 m²/g, por ejemplo, entre 75 y 95 m²/g.

45 Sin embargo, de manera muy preferente, su superficie específica BET está comprendida entre 100 y 240 m²/g, en particular, entre 140 y 200 m²/g.

50 La superficie específica CTAB es la superficie externa, que puede determinarse según el método NF T 45007 (noviembre de 1987). La superficie específica BET puede medirse según el método de BRUNAUER - EMMETT - TELLER descrito en "The Journal of the American Chemical Society", vol. 60, página 309 (1938) y que corresponde a la norma NF T 45007 (noviembre de 1987).

55 La capacidad de dispersión (y de desaglomeración) de las sílices precipitadas obtenidas por el proceso según la invención puede apreciarse por medio de la prueba siguiente, por una medida granulométrica (por difracción láser) efectuada sobre una suspensión de sílice previamente desaglomerada por ultrasonidos (rotura de objetos de 0,1 a algunas decenas de micrómetros). La desaglomeración por ultrasonidos se efectúa con la ayuda de un procesador por ultrasonidos VIBRACELL BIO-BLOCK (750 W), equipado con una sonda de 19 mm de diámetro. La medida granulométrica se realiza por difracción láser en un granulómetro SYMPATEC, implementando la teoría de Fraunhofer.

60 Se pesa en un pildorero (altura: 6 cm y diámetro: 4 cm) 2 gramos de sílice y se completa hasta 50 gramos por adición de agua permutada: se realiza de esta manera una suspensión acuosa al 4 % de sílice que se homogeniza durante 2 minutos por agitación magnética. Se procede a continuación a la desaglomeración por ultrasonidos de la siguiente manera: la sonda estando sumergida sobre una longitud de 4 cm, se pone en acción durante 5 minutos y 30 segundos al 80 % de su potencia nominal (amplitud). Se realiza a continuación la medida granulométrica

65

introduciendo en la cuba del granulómetro un volumen V (expresado en ml) de la suspensión homogenizada necesaria para obtener una densidad óptica del orden de 20.

El valor del diámetro medio \varnothing_{50} que se obtiene según esta prueba es tanto más débil que la sílice presenta una capacidad de desaglomeración elevada.

5 Un factor de desaglomeración F_D se da por la ecuación:

$$F_D = 10 \times V / \text{densidad óptica de la suspensión medida por el granulómetro (esta densidad óptica es del orden de 20)}.$$

10 Este factor de desaglomeración F_D es indicativo de la tasa de partículas de tamaño inferior a $0,1 \mu\text{m}$ que no se detectan por el granulómetro. Este factor es tanto más elevado que la sílice presenta una capacidad de desaglomeración elevada.

15 En general, las sílices precipitadas que contienen aluminio preparadas por el proceso según la invención poseen un diámetro medio \varnothing_{50} , después de la desaglomeración por ultrasonidos, inferior a $5 \mu\text{m}$, en particular, inferior a $4 \mu\text{m}$, por ejemplo, inferior a $3 \mu\text{m}$.

20 Estas presentan habitualmente un factor de desaglomeración por ultrasonidos F_D superior a 4,5 ml, en particular, superior a 5,5 ml, por ejemplo, superior a 10 ml.

Su absorción de aceite DOP puede ser inferior a 300 ml/100g, por ejemplo, comprendida entre 200 y 295 ml/100g. La absorción de aceite DOP puede determinarse según la norma ISO 787/5 implementando el dioctilftalato.

25 Uno de los parámetros de la sílice obtenida por el proceso según la invención puede residir en la distribución, o repartición, de su volumen poroso, y especialmente en la distribución del volumen poroso que se genera por los poros de diámetros inferiores o iguales a 400 \AA . Este último volumen corresponde al volumen poroso útil de las cargas empleadas en el refuerzo de los elastómeros. En general, el análisis de los programas muestra que esta sílice posee preferentemente una distribución porosa tal que el volumen poroso generado por los poros cuyo diámetro está comprendido entre 175 y 275 \AA (V2) representa menos del 50 % del volumen poroso generado por los poros de diámetros inferiores o iguales a 400 \AA (V1).

30 Los volúmenes porosos y diámetros de poros se miden por porosimetría de mercurio (Hg), con la ayuda de 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 Dynes/cm.

35 El pH de la sílice precipitada obtenida por el proceso según la presente invención está comprendido generalmente entre 6,3 y 7,6.

40 El pH se mide según el método siguiente derivado de la norma ISO 787/9 (pH de una suspensión al 5 % en agua):

Aparatos:

- 45 - pHmetro calibrado (precisión de lectura a 1/100e)
- electrodo de vidrio combinado
- vaso de precipitados de 200 ml
- probeta de 100 ml
- balance de precisión a alrededor de 0,01 gramos.

50 Modo operatorio:

5 gramos de sílice se pesan a alrededor de 0,01 gramos en el vaso de precipitados de 200 ml. 95 ml de agua medidos a partir de la probeta graduada se añaden a continuación al polvo de sílice. La suspensión obtenida de esta manera se agita enérgicamente (agitación magnética) durante 10 minutos. La medida del pH se efectúa entonces.

55 El estado físico en el que se presenta la sílice precipitada preparada por el proceso según la invención puede ser cualquiera, es decir, que se puede presentar por ejemplo en forma de microperlas (bolas sustancialmente esféricas), de polvo o de granulados.

60 Puede presentarse de este modo en forma de bolas sustancialmente esféricas de tamaño medio de al menos $80 \mu\text{m}$, preferentemente de al menos $150 \mu\text{m}$, en particular, comprendida entre 150 y $270 \mu\text{m}$; este tamaño medio se determina según la norma NF X 11507 (diciembre de 1970) por tamizado en seco y determinación del diámetro correspondiente a un rechazo acumulado del 50 %.

65

Puede presentarse en forma de polvo de tamaño medio de al menos 3 μm , en particular, de al menos 10 μm , preferentemente de al menos 15 μm .

5 Puede presentarse en forma de granulados (en general de forma sustancialmente paralelepípedica) de tamaño de al menos 1 mm, por ejemplo, comprendido entre 1 y 10 mm, especialmente según el eje de su longitud más grande.

La sílice precipitada preparada por el proceso según la invención puede utilizarse en numerosas aplicaciones.

10 Puede emplearse por ejemplo como soporte de catalizador, como absorbente de principios activos (en particular, soporte de líquidos, especialmente utilizados en alimentación, tales como las vitaminas (vitamina E), el cloruro de colina), en composiciones de polímero(s), especialmente de elastómero(s), de silicona(s), como agente espesante, texturizante o antiapelmazante, como elemento para separadores de baterías, como aditivo para dentífrico, para hormigón, para papel.

15 De este modo se puede utilizar en el refuerzo de los polímeros, naturales o sintéticos.

20 Las composiciones de polímero(s) en las que se puede emplear, especialmente a modo de carga reforzante, son en general a base de uno o varios polímeros o copolímeros, en particular, de uno o varios elastómeros, que presentan, preferentemente, al menos una temperatura de transición vítrea comprendida entre -150 y +300 °C, por ejemplo, entre -150 y +20 °C.

A modo de polímeros posibles, se pueden mencionar especialmente los polímeros diénicos, en particular, los elastómeros diénicos.

25 Se pueden citar, como ejemplos no limitativos de artículos terminados a base de dichas composiciones de polímero(s), las suelas de calzado, los neumáticos, los revestimientos de suelos, las barreras para los gases, los materiales ignífugos e igualmente las piezas técnicas tales como los rodillos de teleféricos, las juntas de aparatos electrodomésticos, las juntas de conductos de líquidos o de gases, las juntas de sistema de frenado, los tubos (flexibles), los revestimientos (especialmente los revestimientos de cables), los cables, los soportes de motor, las cintas transportadoras, las correas de transmisiones.

30 Los ejemplos siguientes ilustran la invención, no obstante, sin limitar su alcance.

Ejemplo 1 (no forma parte de la invención)

35 En un reactor de acero inoxidable provisto de un sistema de agitación por hélices y una calefacción eléctrica externa, se introducen:

- 40 - 29,335 kg de agua
- 509 g de Na_2SO_4
- 17,3kg de silicato de sodio acuoso, que presenta una relación en peso $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,44 y una densidad a 20 °C igual a 1,232.

45 La concentración de silicato (expresada en SiO_2) en el pie de cuba inicial es entonces de 76,5 g/l.

La mezcla se lleva entonces a una temperatura de 83 °C a la vez que se mantiene con agitación. A continuación, se introduce en la misma 17.180 g de ácido sulfúrico diluido de densidad a 20 °C igual a 1,050 con el fin de obtener en el medio reactivo un valor de pH (medido a su temperatura) igual a 8. La temperatura de la reacción es de 83 °C durante los 20 primeros minutos; a continuación, se lleva de 83 a 92 °C en 30 minutos aproximadamente, lo que corresponde al fin de la acidificación.

50 Se introducen a continuación conjuntamente en el medio reactivo 4.100 g de silicato de sodio acuoso del tipo descrito anteriormente y 7.540 g de una solución de sulfato de aluminio de densidad a 20 °C igual a 1,056, esta introducción simultánea de sulfato de aluminio y de silicato se realiza de tal manera que el pH del medio reactivo, durante el periodo de introducción, sea constantemente igual a $8,0 \pm 0,1$. Después de esta adición conjunta, se introduce en el medio reactivo, durante 5 minutos, ácido sulfúrico del tipo descrito anteriormente de tal manera que se lleve el pH del medio reactivo a un valor igual a 5,2. Después de esta introducción de ácido, se mantiene la pasta reactiva obtenida durante 5 minutos por agitación.

60 La duración total de la reacción es de 85 minutos.

Se obtiene de esta manera una pasta o suspensión de sílice precipitada que a continuación se filtra y se lava por medio de un filtro plano.

65 La torta obtenida se fluidifica a continuación por acción mecánica y química (adición simultánea de ácido sulfúrico y de una cantidad de aluminato de sodio correspondiente a una relación en peso de Al/SiO_2 del 0,3 %). Después de

esta operación de desintegración, la pasta resultante, de pH igual a 6,5 y de pérdida por ignición igual al 85,0 % (por lo tanto, una tasa de materia seca del 15,0 % en peso), se seca por atomización.

5 A modo de polímeros posibles, se pueden mencionar especialmente los polímeros diénicos, en particular, los elastómeros diénicos.

Se pueden citar, como ejemplos no limitativos de artículos terminados a base de dichas composiciones de polímero(s), las suelas de calzado, los neumáticos, los revestimientos de suelos, las barreras para los gases, los materiales ignífugos e igualmente las piezas técnicas tales como los rodillos de teleféricos, las juntas de aparatos electrodomésticos, las juntas de conductos de líquidos o de gases, las juntas de sistema de frenado, los tubos (flexibles), los revestimientos (especialmente los revestimientos de cables), los cables, los soportes de motor, las cintas transportadoras, las correas de transmisiones.

15 Los ejemplos siguientes ilustran la invención, no obstante, sin limitar su alcance.

Ejemplo 1

En un reactor de acero inoxidable provisto de un sistema de agitación por hélices y una calefacción eléctrica externa, se introducen:

- 29,335 kg de agua
- 509 g de Na₂SO₄
- 17,3 kg de silicato de sodio acuoso, que presenta una relación en peso SiO₂/Na₂O igual a 3,44 y una densidad a 20 °C igual a 1,232.

25 La concentración de silicato (expresada en SiO₂) en el pie de cuba inicial es entonces de 76,5 g/l.

La mezcla se lleva entonces a una temperatura de 83 °C a la vez que se mantiene con agitación. A continuación, se introduce en la misma 17.180 g de ácido sulfúrico diluido de densidad a 20 °C igual a 1,050 con el fin de obtener en el medio reactivo un valor de pH (medido a su temperatura) igual a 8. La temperatura de la reacción es de 83 °C durante los 20 primeros minutos; a continuación, se lleva de 83 a 92 °C en 30 minutos aproximadamente, lo que corresponde al fin de la acidificación.

Se introducen a continuación conjuntamente en el medio reactivo 4.100 g de silicato de sodio acuoso del tipo descrito anteriormente y 7.540 g de una solución de sulfato de aluminio de densidad a 20 °C igual a 1,056, esta introducción simultánea de sulfato de aluminio y de silicato se realiza de tal manera que el pH del medio reactivo, durante el periodo de introducción, sea constantemente igual a 8,0 ± 0,1. Después de esta adición conjunta, se introduce en el medio reactivo, durante 5 minutos, ácido sulfúrico del tipo descrito anteriormente de tal manera que se lleve el pH del medio reactivo a un valor igual a 5,2. Después de esta introducción de ácido, se mantiene la pasta reactiva obtenida durante 5 minutos por agitación.

La duración total de la reacción es de 85 minutos.

45 Se obtiene de esta manera una pasta o suspensión de sílice precipitada que a continuación se filtra y se lava por medio de un filtro plano.

La torta obtenida se fluidifica a continuación por acción mecánica y química (adición simultánea de ácido sulfúrico y de una cantidad de aluminato de sodio correspondiente a una relación en peso de Al/SiO₂ del 0,3 %). Después de esta operación de desintegración, la pasta resultante, de pH igual a 6,5 y de pérdida por ignición igual al 85,0 % (por lo tanto, una tasa de materia seca del 15,0 % en peso), se seca por atomización.

Las características de la sílice obtenida en forma de polvo son entonces las siguientes:

- superficie específica CTAB 158 m²/g
- superficie específica BET 178 m²/g
- contenido en peso de aluminio 1,5 %
- relación V₂/V₁ 47 %
- pH 7,5

60 Se somete esta sílice a la prueba de desaglomeración tal como se ha definido anteriormente en la descripción.

Después de la desaglomeración por ultrasonidos, esta presenta un diámetro medio (Ø₅₀) de 2,9 µm.

Ejemplo 2

En un reactor de acero inoxidable provisto de un sistema de agitación por hélices y una calefacción eléctrica externa, se introducen:

- 5
- 29,35 kg de agua
 - 509 g de Na₂SO₄
 - 17,2 kg de silicato de sodio acuoso, que presenta una relación en peso SiO₂/Na₂O igual a 3,44 y una densidad a 20 °C igual a 1,230.

10 La concentración de silicato (expresada en SiO₂) en el pie de cuba inicial es entonces de 76,5 g/l.

15 La mezcla se lleva entonces a una temperatura de 83 °C a la vez que se mantiene con agitación. A continuación, se introduce en la misma 16.900 g de ácido sulfúrico diluido de densidad a 20 °C igual a 1,050 con el fin de obtener en el medio reactivo un valor de pH (medido a su temperatura) igual a 8. La temperatura de la reacción es de 83 °C durante los 20 primeros minutos; a continuación, se lleva de 83 a 92 °C en 30 minutos aproximadamente, lo que corresponde al fin de la acidificación.

20 Se introduce a continuación conjuntamente en el medio reactivo 4.100 g de silicato de sodio acuoso del tipo descrito anteriormente, 2.150 g de aluminato de sodio diluido de densidad a 20 °C igual a 1,237 y 6.000 g de ácido sulfúrico del tipo descrito anteriormente, esta introducción simultánea de ácido, de silicato y de aluminato de sodio se realiza de manera tal que el pH del medio reactivo, durante el periodo de introducción, sea constantemente igual a 8,0 ± 0,1.

25 Después de esta adición conjunta, se sigue introduciendo en el medio reactivo, durante 3,5 minutos, ácido sulfúrico del tipo descrito anteriormente de tal manera que se lleve el pH del medio reactivo a un valor igual a 6,5. Después de esta introducción de ácido, se mantiene la pasta reactiva obtenida durante 5 minutos por agitación.

La duración total de la reacción es de 87 minutos.

30 Se obtiene de esta manera una pasta o suspensión de sílice precipitada que a continuación se filtra y se lava por medio de un filtro plano.

35 La torta obtenida se fluidifica a continuación por acción mecánica. Después de esta operación de desintegración, la pasta resultante, de pérdida por ignición igual al 84,5 % (por lo tanto, una tasa de materia seca del 15,5 % en peso), se seca por atomización.

Las características de la sílice obtenida en forma de polvo son entonces las siguientes:

- 40
- superficie específica CTAB 135 m²/g
 - superficie específica BET 160 m²/g
 - contenido en peso de aluminio 2,7 %
 - relación V2/V1 40 %
 - pH 6,7

45 Se somete esta sílice a la prueba de desaglomeración tal como se ha definido anteriormente en la descripción.

Después de la desaglomeración por ultrasonidos, esta presenta un diámetro medio ($\bar{\phi}_{50}$) de 2,9 µm.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso de preparación de sílice precipitada que contiene aluminio, del tipo que comprende la reacción de precipitación entre un silicato y un agente acidificante mediante el cual se obtiene una suspensión de sílice precipitada, y a continuación la separación y el secado de esta suspensión, en el cual:
- se realiza la reacción de precipitación de la siguiente manera:
 - 10 (i) se forma un pie de cuba inicial que contiene un silicato y un electrolito, la concentración de silicato (expresada en SiO₂) en dicho pie de cuba siendo inferior a 100 g/l y la concentración en electrolito en dicho pie de cuba inicial siendo inferior a 17 g/l,
 - (ii) se añade el agente acidificante a dicho pie de cuba hasta la obtención de un valor del pH de al menos 7,
 - (iii) se añade al medio reactivo simultáneamente agente acidificante y un silicato,
- 15 - se seca una suspensión que presenta una tasa de materia seca de a lo sumo el 24 % en peso, caracterizado por que la etapa (iii) se realiza añadiendo simultáneamente al medio reactivo agente acidificante, un silicato y al menos un compuesto B del aluminio.
- 20 2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado por que, después de la etapa (iii), se añade al medio reactivo agente acidificante, preferentemente hasta la obtención de un valor del pH del medio reactivo comprendido entre 3 y 6,9.
- 25 3. Proceso según la reivindicación 2, caracterizado por que el compuesto B es un aluminato de metal alcalino, preferentemente un aluminato de sodio.
4. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la separación conlleva una filtración y una desintegración de la torta procedente de la filtración.
- 30 5. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el secado se efectúa por atomización.