

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 845**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/193** (2006.01)

**C01B 33/142** (2006.01)

**C08K 3/36** (2006.01)

**C04B 14/06** (2006.01)

**C09C 1/30** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.02.2015** **PCT/EP2015/052917**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015** **WO15121330**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2015** **E 15707051 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018** **EP 3105183**

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

30 Prioridad:

**14.02.2014 EP 14305197**

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

**17.09.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 681 845 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 sílice precipitada, sílice precipitada y sus usos, en particular para el refuerzo de polímeros

Campo técnico

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de sílice modificada, a sílice modificada y sus aplicaciones, tales como material de carga de refuerzo en polímeros. En particular, la presente invención se refiere a un proceso para la modificación de sílice que comprende el uso de ácidos carboxílicos.

Técnica anterior

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

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 por separación del sólido resultante por filtración. Así se obtiene una torta de filtración que generalmente se somete a una operación de licuefacción antes de ser secada, generalmente por atomización. Se pueden emplear varios métodos para la precipitación de sílice: en particular, la adición de un agente acidificante a un sedimento del silicato, o adición simultánea, parcial o total, de un agente acidificante y del silicato a agua o a un sedimento de silicato ya presente en el recipiente.

Se ha desvelado previamente el uso de ácidos carboxílicos en la preparación de sílice precipitada, por ejemplo en el documento WO 2006/125927 (RHODIA CHIMIE) 30/11/2006 y en el documento WO 2014/033301 (RHODIA OPERATIONS) 6/3/2014, que desvelan el uso de un ácido carboxílico antes o después de la etapa de disgregación de la torta de filtración. Los documentos WO 2006/125927 y WO 2014/033301, sin embargo, no desvelan el uso de ácido 2-metilglutárico como el ácido carboxílico.

Ahora se ha encontrado que el uso de ácido 2-metilglutárico durante o después de la etapa de disgregación de la torta de filtración proporciona sílices precipitadas que, cuando se usa en composiciones poliméricas, proporciona viscosidad reducida y propiedades dinámicas y mecánicas similares o mejoradas con respecto a las sílices precipitadas previamente conocidas.

Descripción de la invención

Es un primer objeto de la presente invención 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;
- someter dicha torta de filtración a una etapa de licuefacción, opcionalmente que comprende 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 el ácido 2-metilglutárico se añade a la torta de filtración durante o después de la etapa de licuefacción.

Según el proceso de la invención, la torta de filtración se somete a una etapa de licuefacción durante, o después, de añadir el ácido 2-metilglutárico a la torta de filtración.

La etapa de licuefacción comprende preferentemente la adición a la torta de filtración de un compuesto de aluminio.

El término "licuefacción" se prevé 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 líquido. Las expresiones "etapa de licuefacción", "operación de licuefacción" o "disgregación" se prevén indistintamente para indicar un proceso en el que la torta de filtración se transforma en una suspensión capaz de fluir, que entonces se puede secar fácilmente. Después de la etapa de licuefacción, la torta de filtración está en una forma capaz de fluir, de tipo líquido, y la sílice precipitada está en suspensión.

La torta de filtración que se somete a la etapa de licuefacción puede ser una mezcla de más de una torta de filtración, cada una obtenida de la filtración de una suspensión de sílice, o una parte de la suspensión de sílice, obtenida de la etapa de precipitación. La torta de filtración se puede lavar o aclarar opcionalmente antes de la etapa de licuefacción.

Según una primera realización del proceso de la invención, no se añade compuesto de aluminio a la torta de filtración durante la etapa de licuefacción. La etapa de licuefacción normalmente comprende un tratamiento mecánico que da como resultado una reducción de la granulometría de la sílice en suspensión. Dicho tratamiento mecánico se puede llevar 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. Se puede añadir ácido 2-metilglutámico a la torta de filtración durante o después de que haya tenido lugar el tratamiento mecánico.

En una realización alternativa de la invención, la etapa de licuefacción se lleva a cabo sometiendo la torta de filtración a una acción química mediante la adición de un compuesto de aluminio, por ejemplo aluminato de sodio, y de ácido 2-metilglutámico, preferentemente acoplada con una acción mecánica como se ha descrito anteriormente.

En un primer aspecto de dicha realización alternativa, se añaden simultáneamente el compuesto de aluminio y el ácido 2-metilglutámico a la torta de filtración durante la etapa de licuefacción (co-adición).

En un segundo aspecto, durante la etapa de licuefacción, el compuesto de aluminio se añade a la torta de filtración antes de la adición del ácido 2-metilglutámico.

En un tercer aspecto preferido, la etapa de licuefacción se lleva a cabo sometiendo la torta de filtración a una acción química mediante la adición de un compuesto de aluminio, preferentemente acoplada con una acción mecánica como se ha descrito anteriormente. En este tercer aspecto, se añade ácido 2-metilglutámico, después de la etapa de licuefacción, a la suspensión de sílice precipitada, es decir, a la torta de filtración desintegrada.

El compuesto de aluminio normalmente se elige de aluminatos de metal alcalino. En particular, el compuesto de aluminio es aluminato de sodio.

Cuando se añade un compuesto de aluminio a la torta de filtración durante la operación de licuefacción, la cantidad es generalmente tal que la relación de compuesto de aluminio con respecto a la cantidad de sílice, expresada como  $\text{SiO}_2$ , presente en la torta de filtración está entre el 0,20 % y el 0,50 % en peso, preferentemente entre el 0,25 % y el 0,45 % en peso.

Según el proceso de la invención, se añade ácido 2-metilglutámico a la sílice durante o después de la etapa de licuefacción.

La expresión "ácido 2-metilglutámico" se usa en el presente documento para indicar tanto las formas (S) como (R) del compuesto, además de su mezcla racémica.

En general, solo se añade ácido 2-metilglutámico a la torta de filtración durante o después de la etapa de licuefacción, aunque pueden estar presentes pequeñas cantidades de otros ácidos en una cantidad que normalmente no supera el 10,0 % en peso de la cantidad total de ácido, preferentemente que no supera el 5,0 % en peso, más preferentemente que no supera el 2,0 % en peso de la cantidad total de ácido. Preferentemente, el ácido añadido a la torta de filtración durante o después de la etapa de licuefacción consiste en ácido 2-metilglutámico.

Una parte o la totalidad de los grupos funcionales de ácido 2-metilglutámico 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 de ácido carboxílico como se han definido anteriormente.

El ácido 2-metilglutámico usado en la invención se puede neutralizar opcionalmente, por ejemplo, por reacción con una base tal como NaOH o KOH, antes ser usado en el proceso inventivo. Esto permite modificar el pH de la sílice resultante.

Se puede añadir ácido 2-metilglutámico a la torta de filtración durante o después de la etapa de licuefacción del proceso en forma de una solución acuosa.

La cantidad de ácido 2-metilglutámico añadida a la torta de filtración en el proceso inventivo, calculada con respecto a la cantidad de sílice (expresada en términos de  $\text{SiO}_2$ ) en la torta de filtración, 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 de al menos el 0,75 % en peso. La cantidad de ácido 2-metilglutámico añadida a la torta de filtración 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  $\text{SiO}_2$ ) en la torta de filtración. La cantidad de ácido 2-metilglutámico añadida a la torta de filtración puede estar normalmente 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  $\text{SiO}_2$ ) en la torta de filtración.

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

Después de secar, entonces se puede llevar a cabo una etapa de molienda en el producto recuperado. La sílice precipitada que entonces se puede obtener 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, se puede someter opcionalmente a una etapa de aglomeración. Dicha etapa de aglomeración consiste, por ejemplo, en compresión directa, granulación en húmedo (es decir, con el uso de un aglutinante tal como agua, una suspensión de sílice, etc.), extrusión o, preferentemente, compactación en seco. La sílice que entonces se puede obtener después de la etapa de aglomeración está generalmente en forma de gránulos.

Es un segundo objeto de la presente invención un proceso específico para la preparación de una sílice precipitada. Dicho proceso comprende las etapas generales de una reacción de precipitación entre un silicato y un agente acidificante, por el cual se obtiene una suspensión de sílice, seguido por la separación y el secado de esta suspensión.

El proceso que es el segundo objeto de la invención comprende etapas de:

- (i) proporcionar al menos una porción de la cantidad total del silicato implicada en la reacción y un electrolito en un recipiente, siendo la concentración de silicato (expresada como  $\text{SiO}_2$ ) inicialmente presente en dicho recipiente inferior a 100 g/l y, preferentemente, siendo la concentración de electrolito inicialmente presente en dicho recipiente inferior a 19 g/l;
- (ii) añadir una cantidad de un agente acidificante a dicho recipiente para obtener un valor de pH para el medio de reacción de al menos 7,0, en particular de entre 7,0 y 8,5;
- (iii) añadir además un agente acidificante y, si es apropiado, simultáneamente la cantidad restante de silicato al medio de reacción para obtener una suspensión de sílice;
- (iv) someter dicha suspensión de sílice a filtración para proporcionar una torta de filtración;
- (v) someter dicha torta de filtración a una etapa de licuefacción, que opcionalmente comprende la adición de un compuesto de aluminio, para obtener una suspensión de sílice precipitada; y
- (vi) opcionalmente, secar la sílice precipitada obtenida después de la etapa de licuefacción; en el que el ácido 2-metilglutárico se añade a la torta de filtración durante o después de la etapa de licuefacción.

Como se trata anteriormente, la torta de filtración obtenida al final de la etapa de filtración se somete a una operación de licuefacción. Dicha operación de licuefacción se lleva a cabo preferentemente con la adición de un compuesto de aluminio a la torta de filtración. La torta de filtración así obtenida presenta un contenido de sólidos de como máximo el 30 % en peso, preferentemente de como máximo el 25 % en peso.

Todas las definiciones y preferencias proporcionadas anteriormente para el proceso según el primer objeto de la invención se aplican igualmente al proceso del segundo objeto.

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 un ácido inorgánico fuerte, tal como ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido clorhídrico. Alternativamente, también se puede usar en esta etapa del proceso un ácido orgánico, tal como ácido acético, ácido fórmico o ácido carbónico.

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.

Se puede usar 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 potasio.

El silicato inicialmente presente en el recipiente tiene convencionalmente una concentración (expresada en términos de  $\text{SiO}_2$ ) 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.

Durante la etapa (i), se cargan inicialmente un silicato y un electrolito 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 se puede hacer 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.

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

Según otra característica de este proceso, la concentración inicial de silicato (expresada en términos de  $\text{SiO}_2$ ) en el recipiente es inferior a 100 g/l. Preferentemente, la concentración es inferior a 80 g/l, en particular inferior a 70 g/l. En particular, cuando el ácido usado para la neutralización tiene una alta concentración, en particular superior al 70 %, entonces es aconsejable trabajar con una concentración inicial de silicato en el recipiente (expresada en términos de  $\text{SiO}_2$ ) inferior a 80 g/l.

La adición de agente acidificante en la etapa (ii) del proceso conduce a una caída en el pH del medio de reacción. La adición del agente acidificante se lleva a cabo hasta que se alcanza un valor de pH del medio de reacción de al menos 7,0, en particular de entre 7,0 y 8,5, por ejemplo de entre 7,5 y 8,5.

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

Esta adición simultánea se lleva a cabo generalmente de tal forma que el valor de pH del medio de reacción sea siempre igual (dentro de  $\pm 0,1$ ) al valor alcanzado al final de la etapa (ii).

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

Tanto cuando solo está inicialmente presente una porción de la cantidad total de silicato, como cuando está presente la cantidad total de silicato, es posible, después de la precipitación, en una etapa posterior opcional, añadir una cantidad adicional de agente acidificante al medio de reacción. Esta adición se lleva a cabo generalmente hasta que se obtiene un valor de pH de entre 3,0 y 6,5, preferentemente entre 4,0 y 6,5.

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

Según un primer aspecto de este proceso de preparación, la reacción se lleva a cabo a una temperatura constante de entre 75 °C y 97 °C. Según un aspecto alternativo de este proceso, la temperatura al final de la reacción es superior a la temperatura al comienzo de la reacción. Así, la temperatura al comienzo de la reacción se mantiene preferentemente entre 75 °C y 90 °C; luego, la temperatura se aumenta preferentemente hasta un valor de entre 90 °C y 97 °C, a la que se mantiene hasta el fin de la reacción.

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

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

La torta de filtración se somete entonces a una operación de licuefacción que comprende preferentemente la adición de un compuesto de aluminio. Según la presente invención, se añade ácido 2-metilglutárico durante o después de la operación de licuefacción.

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

10 Posteriormente se seca la torta de filtración disgregada. El secado se puede llevar a cabo según cualquier medio conocido en la técnica como se ha descrito anteriormente. El producto secado o molido se puede someter opcionalmente a una etapa de aglomeración como se ha descrito anteriormente. La sílice precipitada que se obtiene después de la etapa de aglomeración generalmente existe en forma de gránulos.

15 La invención también se refiere a la sílice precipitada obtenida por los procesos según la invención.

Por consiguiente, es así un adicional objeto de la presente invención una sílice precipitada que comprende ácido 2-metilglutárico o derivados del mismo. En general, la sílice precipitada según la invención presenta, en su superficie, moléculas de ácido 2-metilglutárico y/o del carboxilato correspondiente.

20 Todas las definiciones referentes al ácido 2-metilglutárico y sus derivados definidos anteriormente con respecto al proceso de preparación de la sílice precipitada se aplican igualmente a la sílice precipitada de la invención.

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

30 La sílice precipitada según la invención presenta un contenido total (C) de ácido 2-metilglutárico y/o del carboxilato correspondiente, 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 ácido 2-metilglutárico y/o carboxilato correspondiente 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 ácido 2-metilglutárico y/o carboxilato correspondiente, 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.

35 El contenido total del ácido 2-metilglutárico y/o del carboxilato correspondiente, indicado (C), expresado como carbono total, se puede medir 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 a analizar (peso de aproximadamente 0,2 gramos) se combina con el oxígeno formando CO<sub>2</sub>, CO. Estos gases se analizan posteriormente por un detector de infrarrojos.

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

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

La presencia de ácido 2-metilglutárico y/o del carboxilato correspondiente en la superficie de la sílice precipitada inventiva se puede determinar por la presencia de hombros característicos de los enlaces C-O y C=O, visibles en los espectros de infrarrojos, obtenidos en particular por infrarrojos superficial (transmisión) o infrarrojos de ATR de diamante (en particular entre 1540 y 1590 cm<sup>-1</sup> y entre 1380 y 1420 cm<sup>-1</sup> para C-O, y entre 1700 y 1750 cm<sup>-1</sup> para C=O).

55 El análisis de infrarrojos superficial (por transmisión) se puede llevar a cabo en un espectrómetro Bruker Equinox 55 en una pella de producto puro. La pella normalmente se obtiene después de triturar la sílice como en un mortero de ágata y peletizar a 2 T/cm<sup>2</sup> 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 dispone en la cámara de alto vacío (10<sup>-7</sup> mbares) del espectrómetro durante una hora a temperatura ambiente antes del análisis por transmisión. La adquisición tiene lugar a alto vacío (condiciones de adquisición: de 400 cm<sup>-1</sup> a 6000 cm<sup>-1</sup>; número de barridos: 100; resolución: 2 cm<sup>-1</sup>).

65 El análisis de ATR de diamante se puede llevar a cabo en un espectrómetro Bruker Tensor 27, y consiste en depositar, sobre el diamante, una punta de espátula de la sílice previamente triturada en un mortero de ágata y en

ejercer luego una presión. El espectro de infrarrojos se registra en el espectrómetro en 20 barridos, de  $650\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ . La resolución es  $4\text{ cm}^{-1}$ .

5 Dependiendo de la fuente del material de partida de silicato empleada en el proceso de fabricación, la sílice precipitada de la invención puede contener elementos adicionales, por ejemplo metales. Entre dichos elementos adicionales se puede hacer mención de aluminio.

10 Se añade preferentemente un compuesto de aluminio es a la torta de filtración en la etapa de licuefacción. La sílice precipitada según la invención puede presentar en particular un contenido de aluminio total (Al) de al menos el 0,20 % en peso, normalmente de al menos el 0,30 % en peso, en particular de al menos el 0,33 % en peso. Generalmente presenta un contenido de aluminio (Al) inferior al 1,00 % en peso, en particular de como máximo el 0,50 % en peso, por ejemplo de como máximo el 0,45 % en peso.

15 La relación entre la cantidad de ácido 2-metilglutámico y el aluminio en la sílice precipitada de la invención se puede definir ventajosamente por medio de la relación (R) definida como por la siguiente relación:

$$(R) = N \times \frac{\left[ \left( 100 \times \frac{(C)}{C_T} \right) \times M_{Al} \right]}{((Al) \times M_{Ac})},$$

en la que:

- 20
- N es el número medio de grupos funcionales carboxílicos por ácido 2-metilglutámico, así N es igual a 2,
  - (C) y (Al) son el contenido como se ha definido anteriormente,
  - $C_T$  es el contenido de carbono de ácido 2-metilglutámico,
  - $M_{Al}$  es el peso molecular del aluminio,
  - 25 -  $M_{Ac}$  es el peso molecular del ácido 2-metilglutámico.

La relación (R) puede estar normalmente entre 0,4 y 3,5, en particular entre 0,4 y 2,5. La relación (R) también puede estar entre 0,5 y 3,5, en particular entre 0,5 y 2,5, especialmente entre 0,5 y 2, por ejemplo entre 0,8 y 2, de hecho incluso entre 0,8 y 1,8, o entre 0,8 y 1,6.

30 El contenido de aluminio, indicado (Al), se puede determinar por fluorescencia de rayos X de dispersión por 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 tal cual en un recipiente que tiene un diámetro de 40 mm con una película de polipropileno con un espesor de  $6\text{ }\mu\text{m}$ , bajo una atmósfera de helio, a un diámetro de irradiación de 37 mm, la cantidad de sílice analizada es  $9\text{ cm}^3$ . La medición del contenido de aluminio se obtiene de la línea K $\alpha$  (ángulo  $2\theta = 145^\circ$ , cristal PE002, colimador de  $550\text{ }\mu\text{m}$ , detector de flujo de gas, tubo de rodio, 32 kV y 125 mA). La intensidad de esta línea es proporcional al contenido de aluminio. La intensidad de esta línea es proporcional al contenido de aluminio. Es posible emplear una calibración previa llevada a cabo usando otro método de medición, tal como ICP-AES (espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente).

40 El contenido de aluminio también se puede medir por cualquier otro método adecuado, por ejemplo por ICP-AES después de la disolución en agua en presencia de ácido fluorhídrico.

45 Además, la sílice precipitada según la invención puede tener una distribución específica del número de coordinación del aluminio, determinada por RMN de aluminio sólido. En general, como máximo el 85 % en número, en particular como máximo el 80 % en número, en particular entre el 70 % y el 85 % en número, por ejemplo entre el 70 % y el 80 % en número, de átomos de aluminio de la sílice según la invención pueden presentar un número de coordinación tetraédrica, es decir, pueden estar en un sitio tetraédrico. En particular, entre el 15 % y el 30 % en número, por ejemplo entre el 20 % y el 30 % en número, de los átomos de aluminio de la sílice según la invención pueden presentar un número de coordinación pentaédrica u octaédrica, es decir, pueden estar en un sitio pentaédrico u octaédrico.

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

60 La superficie específica de BET generalmente es como máximo  $550\text{ m}^2/\text{g}$ , en particular como máximo  $370\text{ m}^2/\text{g}$ , e incluso como máximo  $300\text{ m}^2/\text{g}$ . La superficie específica de BET puede ser como máximo  $240\text{ m}^2/\text{g}$ , en particular como máximo  $190\text{ m}^2/\text{g}$ , e incluso como máximo  $170\text{ m}^2/\text{g}$ . La superficie específica de 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).

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

- una superficie específica de BET de entre 45 y 550 m<sup>2</sup>/g, en particular entre 70 y 370 m<sup>2</sup>/g, especialmente entre 80 y 300 m<sup>2</sup>/g, y
- un contenido (C) de ácido 2-metilglutárico y/o carboxilato correspondiente, expresado como carbono total, de al menos el 0,15 % en peso, en particular de al menos el 0,20 % en peso.

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

- una superficie específica de BET de entre 45 y 550 m<sup>2</sup>/g, en particular entre 70 y 370 m<sup>2</sup>/g, especialmente entre 80 y 300 m<sup>2</sup>/g;
- un contenido (C) de ácido 2-metilglutárico y/o carboxilato correspondiente, expresado como carbono total, de al menos el 0,15 % en peso, en particular de al menos el 0,20 % en peso; y
- un contenido de aluminio (Al) de al menos el 0,20 % en peso.

En general, la sílice precipitada según la invención tiene una superficie específica de CTAB de entre 40 y 525 m<sup>2</sup>/g, en particular entre 70 y 350 m<sup>2</sup>/g, especialmente entre 80 y 310 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo entre 100 y 240 m<sup>2</sup>/g. La superficie específica de CTAB puede en particular estar entre 130 y 200 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo entre 140 y 190 m<sup>2</sup>/g. La superficie específica de CTAB es la superficie externa, que se puede determinar según la norma NF ISO 5794-1, Apéndice G (junio de 2010).

La sílice precipitada según la invención puede presentar una relación de superficie específica de BET /superficie específica de CTAB de entre 0,9 y 1,2, es decir, que presenta una baja microporosidad.

Preferentemente, la sílice precipitada según la invención presenta un componente de dispersión de la energía superficial  $\gamma_s^d$  inferior a 43 mJ/m<sup>2</sup>, en particular inferior a 42 mJ/m<sup>2</sup>.

Puede presentar un componente de dispersión de la energía superficial  $\gamma_s^d$  de al menos 25 mJ/m<sup>2</sup> e inferior a 43 mJ/m<sup>2</sup>, en particular entre 27 y 43 mJ/m<sup>2</sup>, por ejemplo entre 28 y 42 mJ/m<sup>2</sup>.

Preferentemente, la sílice precipitada inventiva presenta un componente de dispersión de la energía superficial  $\gamma_s^d$  inferior a 40 mJ/m<sup>2</sup>. En algunos casos, la sílice precipitada inventiva puede presentar un componente de dispersión de la energía superficial  $\gamma_s^d$  inferior a 35 mJ/m<sup>2</sup>.

El componente de dispersión de la energía superficial  $\gamma_s^d$  se determina por cromatografía de gases inversa en gránulos que tienen un tamaño promedio de 106 µm - 250 µm.

La técnica usada para calcular el componente de dispersión de la energía superficial  $\gamma_s^d$  es la cromatografía de gases inversa a dilución infinita (IGC-ID) a 110 °C usando una serie de alcanos (alcanos normales) que oscilan de 6 a 10 átomos de carbono, una técnica basada en la cromatografía de gases pero donde se invierten las funciones de la fase móvil y de la fase estacionaria (rellano). En este caso, la fase estacionaria en la columna se sustituye por el material (sólido) a analizar, en este caso la sílice precipitada. Con respecto a la fase móvil, consiste en el gas portador (helio) y de las moléculas "sonda" elegidas en función de su capacidad de interacción. Las mediciones se llevan a cabo sucesivamente con cada molécula sonda. Para cada medición, cada molécula sonda se inyecta en la columna, en una cantidad muy pequeña (dilución infinita), como una mezcla con metano. Se usa metano para determinar  $t_0$ , el tiempo muerto de la columna.

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

$$V_g^0 = \frac{D_c t_N}{M_s} \times \frac{273,15}{T}$$

fórmula [1]

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



El volumen específico de retención se usa posteriormente para calcular  $\Delta G_a$ , la variación en la entalpía libre de adsorción de la sonda, según la fórmula [2], en la que R es la constante universal de los gases ( $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ), en el sólido presente en la columna.

$$\Delta G_a = RT \ln(V_g^0) \quad \text{fórmula [2]}$$

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

Tabla 1

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

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

El componente de dispersión de la energía superficial  $\gamma_s^d$  se relaciona entonces con la entalpía libre de adsorción  $\Delta G_a^{CH_2}$  del grupo metileno (método de Dorris y Gray, *J. Colloid Interface Sci.*, 77 (180), 353-362) por la siguiente relación:

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

en la que  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23} \text{ moles}^{-1}$ ),  $\alpha_{CH_2}$  es el área ocupada por un grupo metileno adsorbido ( $0,06 \text{ nm}^2$ ) y  $\gamma_{CH_2}$  es la energía superficial de un sólido que consiste únicamente en el grupo metileno y se determina en polietileno ( $35,6 \text{ mJ/m}^2$  a 20 °C).

La sílice precipitada según la invención presenta una absorción de agua de al menos el 6,0 %, en particular de al menos el 7,0 %, especialmente de al menos el 7,5 %, por ejemplo de al menos el 8,0 %, de hecho incluso de al menos el 8,5 %. La absorción de agua no supera generalmente el 15,0 %.

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

- una superficie específica de BET de entre 45 y 550  $\text{m}^2/\text{g}$ , en particular entre 70 y 370  $\text{m}^2/\text{g}$ , especialmente entre 80 y 300  $\text{m}^2/\text{g}$ , y
- un contenido (C) de ácido 2-metilglutárico y/o carboxilato correspondiente, expresado como carbono total, de al menos el 0,15 % en peso, en particular de al menos el 0,20 % en peso;
- un contenido de aluminio (Al) de al menos el 0,20 % en peso; y
- una absorción de agua de al menos el 6,0 %.

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

El protocolo experimental empleado consiste sucesivamente en: pesar con precisión aproximadamente 2 gramos de la sílice a probar; secar, durante 8 horas, la sílice así pesada en un horno ajustado a una temperatura de 105 °C; determinar el peso w de la sílice obtenida tras terminar esta operación de secado; poner, durante 24 horas, a 20 °C, la sílice seca en un recipiente cerrado, tal como un desecador, que comprende una mezcla de agua/glicerol, de manera que la humedad relativa del medio cerrado sea del 70 %; determinar el peso (w + dw) de la sílice obtenida posterior a este tratamiento al 70 % de humedad relativa durante 24 horas, siendo la medición de este peso llevada a cabo inmediatamente después de sacar la sílice del desecador, para prevenir la variación en el peso de la sílice bajo la influencia del cambio en la higrometría entre el medio al 70 % de humedad relativa y la atmósfera del laboratorio.

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

5 La sílice precipitada según la invención puede presentar un diámetro  $\varnothing_{50M}$ , después de la desaglomeración con ultrasonidos, de como máximo 5  $\mu m$ , preferentemente de como máximo 4  $\mu m$ , en particular de entre 3,5 y 2,5  $\mu m$ .

La sílice precipitada según la invención puede presentar un factor de desaglomeración por ultrasonidos  $F_{DM}$  superior a 5,5 ml, en particular superior a 7,5 ml, por ejemplo superior a 12 ml.

10 En general, la capacidad de dispersión y de desaglomeración de la sílice puede cuantificarse por medio del ensayo específico de desaglomeración descrito más adelante.

15 Se lleva a cabo una medición del tamaño de partículas (por difracción láser) en una suspensión de sílice desaglomerada de antemano por ultrasonidos; así se mide la capacidad de desaglomeración de la sílice (división de los objetos de 0,1 a varias decenas de micrómetros). La desaglomeración con ultrasonidos se lleva a cabo usando un sonicador Vibracell Bioblock (600 W) equipado con una sonda que tiene un diámetro de 19 mm. La medición del tamaño de partículas se lleva a cabo por difracción láser usando un medidor del tamaño de partícula MALVERN (Mastersizer 2000), empleando la teoría de Fraunhofer. Se introduce un gramo (+/- 0,1 gramos) de sílice en un vaso de precipitados de 50 ml (altura: 7,5 cm y diámetro: 4,5 cm) y el peso se completa hasta 50 gramos mediante la adición de 49 gramos (+/- 0,1 gramos) de agua desionizada. Así se obtiene una suspensión acuosa de sílice al 2 %. Así se desaglomera la suspensión acuosa de sílice por sonicación ultrasónica durante 7 minutos. La medición del tamaño de partículas se lleva a cabo posteriormente introduciendo toda la suspensión obtenida en el recipiente del medidor del tamaño de partículas.

25 La mediana del diámetro  $\varnothing_{50M}$  (o mediana del diámetro de Malvern), después de la desaglomeración con ultrasonidos, es tal que el 50 % de las partículas en volumen tienen un tamaño inferior a  $\varnothing_{50M}$  y el 50 % tienen un tamaño superior a  $\varnothing_{50M}$ . El valor de la mediana del medio  $\varnothing_{50M}$  que se obtiene disminuye en proporción a medida que aumenta la capacidad de desaglomeración de la sílice.

30 También es posible determinar la relación 10 x valor de ocultación de láser azul/valor de ocultación de láser rojo, correspondiéndose esta densidad óptica con el valor real detectado por el medidor del tamaño de partículas durante la introducción de la sílice. Esta relación (factor de desaglomeración de Malvern  $F_{DM}$ ) es indicativa del contenido de partículas con un tamaño inferior a 0,1  $\mu m$  que no se detectan por el medidor del tamaño de partículas. Esta relación aumenta en proporción a medida que aumenta la capacidad de desaglomeración de la sílice.

35 Otro parámetro de la sílice precipitada según la invención es la distribución de su volumen de poros y en particular en la distribución del volumen de poros que se genera por los poros que tienen diámetros inferiores o iguales a 400 Å. El último volumen se corresponde con el volumen útil de poros de las cargas empleadas en el refuerzo de elastómeros. En general, el análisis de los programas muestra que esta sílice, igualmente de bien en forma de perlas sustancialmente esféricas (micropérlas), de polvo o de gránulos, tiene preferentemente una distribución de poros tal que el volumen de poros generado por los poros que tienen un diámetro de entre 175 y 275 Å (V2) representa al menos el 50 %, en particular al menos el 55 %, especialmente entre el 55 % y el 65 %, por ejemplo entre el 55 % y el 60 %, del volumen de poros generado por los poros con diámetros inferiores o iguales a 400 Å (V1). Cuando la sílice precipitada según la invención se proporciona en forma de gránulos, puede tener opcionalmente una distribución de poros tal que el volumen de poros generado por los poros que tienen un diámetro de entre 175 y 275 Å (V2) representa al menos el 60 % del volumen de poros generado por los poros con diámetros inferiores o iguales a 400 Å (V1).

40 Los volúmenes de poros y los diámetros de poros 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.

55 La sílice precipitada según la invención presenta preferentemente un pH de entre 3,5 y 7,5, más preferentemente todavía entre 4,0 y 7,0.

60 El pH se mide según una modificación de la norma ISO 787/9 (pH de una suspensión en agua al 5 %) del siguiente modo: se pesan 5 gramos de sílice hasta dentro de aproximadamente 0,01 gramos en un vaso de precipitados de 200 ml. Se añaden posteriormente al polvo de sílice 95 ml de agua, medida en una probeta. La suspensión así obtenida se agita vigorosamente (agitación magnética) durante 10 minutos y se lleva a cabo la medición del pH.

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

65 Así se puede proporcionar en forma de perlas sustancialmente esféricas con un tamaño medio de al menos 80  $\mu m$ , preferentemente de al menos 150  $\mu m$ , en particular de entre 150 y 270  $\mu m$ ; este tamaño medio se determina según

la norma NF X 11507 (diciembre de 1970) por tamizado en seco y determinación del diámetro correspondiente a una fracción acumulada retenida por el tamiz del 50 %.

5 También se puede proporcionar en forma de un polvo con un tamaño medio de al menos 3  $\mu\text{m}$ , en particular de al menos 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente de al menos 15  $\mu\text{m}$ .

Se puede proporcionar 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.

10 La sílice según la invención se obtiene preferentemente por el proceso descrito anteriormente, en particular el proceso que es el segundo objeto de la invención.

15 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 introduce un compromiso altamente satisfactorio en las propiedades, en particular una reducción en su viscosidad. Preferentemente, presentan una buena capacidad de dispersión y de desaglomeración en composiciones poliméricas, preferentemente elastoméricas.

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

25 La sílice precipitada inventiva se puede emplear, por ejemplo, como soporte de catalizador, como absorbente para materiales activos (en particular soporte para líquidos, especialmente usados en alimentos, tal 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.

30 Sin embargo, la sílice precipitada inventiva encuentra una aplicación particularmente ventajosa en el refuerzo de polímeros naturales o sintéticos.

Las composiciones de polímero en las que se puede emplear, en particular como carga de refuerzo, se basan generalmente en uno o más polímeros o copolímeros, en particular en uno o más elastómeros, que presentan preferentemente al menos una temperatura de transición vítrea entre  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $+300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por ejemplo entre  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

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

40 Se puede hacer mención en particular, como posibles polímeros, de polímeros diénicos, en particular elastómeros diénicos.

45 Por ejemplo, se puede hacer uso de polímeros o copolímeros que derivan de monómeros alifáticos o aromáticos, que comprenden al menos una insaturación (tal como, en particular, etileno, propileno, butadieno, isopreno, estireno, acrilonitrilo, isobutileno o acetato de vinilo), poli(acrilato de butilo), o sus mezclas; se puede hacer mención también de elastómeros funcionalizados, que es elastómeros 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. Se puede hacer mención de poliamidas, homo- y copolímeros de etileno, homo- y copolímeros de propileno.

50 El polímero puede estar en cualquier forma. Puede ser un polímero en bloque, un látex de polímero o incluso una solución de un polímero en agua o en cualquier otro líquido de dispersión apropiado.

55 Entre los elastómeros diénicos se puede hacer 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 interaccionar con la sílice).

60 También se puede hacer mención de caucho natural (NR) y caucho natural epoxidado (ENR).

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

65 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 otros, un antioxidante.

Se puede hacer uso en particular, como agentes de acoplamiento, como ejemplos no limitantes, de polisulfuros de silano "simétricos" o "asimétricos"; se puede hacer mención más particularmente de polisulfuros de bis(alcoxil ( $C_1-C_4$ )alquil ( $C_1-C_4$ )sililalquilo ( $C_1-C_4$ )) (en particular disulfuros, trisulfuros o tetrasulfuros), tales como, por ejemplo, polisulfuros de bis(3-(trimetoxisilil)propilo) o polisulfuros de bis(3-(triethoxisilil)propilo), tales como tetrasulfuro de triethoxisililpropilo. También se puede hacer mención de tetrasulfuro de monoetoxidimetilsililpropilo. También se puede hacer mención de silanos que comprenden grupos funcionales de tiol enmascarados o libres.

El agente de acoplamiento se puede injertar de antemano en el polímero. También se puede emplear en el estado libre (es decir, no se injerta de antemano) o se injerta en la superficie de la sílice. Es lo mismo para el agente de cobertura opcional.

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

La proporción en peso de la sílice inventiva en la composición de polímero puede variar dentro de un intervalo bastante amplio. Normalmente representa 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 del (de los) 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.

Sin embargo, esta sílice según la invención se puede combinar opcionalmente con al menos otra carga de refuerzo, tal como, en particular, una sílice comercial altamente dispersable, 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, alúmina, 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 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.

Las composiciones que comprenden la sílice precipitada de la invención se pueden usar para la fabricación de varios artículos. Ejemplos no limitantes de artículos acabados que comprenden al menos una de (en particular basados en) la composición de polímero descrita anteriormente (en particular basada en los vulcanizados anteriormente mencionados), son, por ejemplo, suelas de calzado (preferentemente en presencia de un agente de acoplamiento (sílice/polímero), por ejemplo tetrasulfuro de triethoxisililpropilo), revestimientos de suelos, barreras al gas, materiales retardantes de la llama y también componentes de ingeniería, tales como cilindros 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)).

Si la divulgación de cualquier patente, solicitud de patente y publicación entra en conflicto con la descripción de la presente solicitud hasta el punto que pueda hacer que un término no esté claro, debe tener prioridad la presente descripción.

La invención se describirá a continuación con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos cuyo fin es simplemente ilustrativo y no limitante del alcance de la invención.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

Se preparó una suspensión de sílice según el proceso descrito en el Ejemplo 12 del documento EP520862A1. Se filtró la suspensión de sílice precipitada así obtenida proporcionando una torta de filtración.

La torta de filtración se sometió a una operación de licuefacción en un reactor vigorosamente agitado continuo. Se añadió a la torta de filtración una solución de aluminato de sodio (relación en peso de  $Al/SiO_2$  del 0,30 %) y ácido 2-metilglutárico (relación en peso de ácido 2-metilglutárico/ $SiO_2$  del 1,00 %).

La torta disgregada (que tiene un contenido de sólidos del 22 % en peso) se secó posteriormente usando un atomizador de boquilla pulverizando a través de una boquilla de 2,54 mm con una presión de 1 bar bajo las siguientes condiciones medias de caudal y de temperaturas: temperatura media de entrada: 250 °C; temperatura media de salida: 135 °C; caudal medio: 15 l/h.

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

|                                                          |      |
|----------------------------------------------------------|------|
| BET (m <sup>2</sup> /g)                                  | 146  |
| Contenido de ácido policarboxílico + carboxilato (C) (%) | 0,42 |
| Contenido de aluminio (Al) (%)                           | 0,32 |
| CTAB (m <sup>2</sup> /g)                                 | 159  |
| $\gamma_s^a$ (mJ/m <sup>2</sup> )                        | 37   |
| Absorción de agua (%)                                    | 9,3  |
| V2/V1 (%)                                                | > 55 |
| pH                                                       | 5,5  |

Ejemplo comparativo 1

5 Siguiendo el mismo procedimiento del Ejemplo 1, se obtuvo una torta de filtración que se sometió a una operación de licuefacción en un reactor vigorosamente agitado continuo con adición simultánea a la torta de 45 gramos de una solución que contenía ácido maleico (relación en peso de ácido maleico/SiO<sub>2</sub> del 1,0 %).

10 Esta torta disgregada se secó posteriormente usando un atomizador de boquilla pulverizando la torta disgregada a través de una boquilla de 1,5 mm con una presión de 25 bares bajo las siguientes condiciones medias de caudal y de temperaturas:

15 Temperatura media de entrada: 250 °C  
Temperatura media de salida: 140 °C  
Caudal medio: 15 l/h.

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

|                                                          |      |
|----------------------------------------------------------|------|
| Contenido de ácido policarboxílico + carboxilato (C) (%) | 0,34 |
| Contenido de aluminio (Al) (%)                           | 0,05 |
| BET (m <sup>2</sup> /g)                                  | 161  |
| CTAB (m <sup>2</sup> /g)                                 | 168  |
| $\gamma_s^a$ (mJ/m <sup>2</sup> )                        | 52   |
| Absorción de agua (%)                                    | 9,0  |
| V2/V1 (%)                                                | 59,7 |
| pH                                                       | 3,4  |

20 Ejemplo 2 y Ejemplo comparativo 2

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

25 SBR: SBR Buna VSL5025-2 de Lanxess; con 50 +/- 4 % de unidades de vinilo; 25 +/- 2 % de unidades de estireno; Tg en la proximidad de -20 °C; 100 phr de SBR extendido con 37,5 +/- 2,8 % en peso de aceite/

BR: Aceite Buna CB 25 de Lanxess

30 S1: Sílice precipitada según la presente invención preparada según el Ejemplo 1

CS1: Sílice precipitada preparada según el Ejemplo comparativo 1

Agente de acoplamiento: Luvomaxx TESPT de Lehighvoss France sari

35 Plastificante: Plastificante nafténico Nyltex 4700 de Nynas

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

40 DPG: Difenilguanidina; Rhenogran DPG-80 de RheinChemie

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

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

# Procedimiento para la preparación de composiciones de caucho

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

La primera fase se llevó a cabo usando un dispositivo de mezcla, del tipo mezcladora interna, de la marca Brabender (capacidad de 380 ml). El coeficiente de llenado fue 0,6. La temperatura inicial y la velocidad de los rotores se establecieron en cada ocasión para lograr bajadas de temperaturas de la mezcla de aproximadamente 140-160 °C.

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

Después del enfriamiento de la mezcla (hasta una temperatura inferior a 100 °C), un segundo paso hace posible incorporar el óxido de cinc y los agentes protectores/antioxidante. La duración de este paso fue entre 2 y 5 minutos.

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

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

Tabla I

| Composición            | Ejemplo 2 | Ej. 2 comparativo |
|------------------------|-----------|-------------------|
| SBR                    | 103,0     | 103,0             |
| BR                     | 25,0      | 25,0              |
| S1                     | 80,0      |                   |
| CS1                    |           | 80,0              |
| Agente de acoplamiento | 6,4       | 6,4               |
| Plastificante          | 7,0       | 7,0               |
| Negro de carbón (N330) | 3,0       | 3,0               |
| ZnO                    | 2,5       | 2,5               |
| Ácido esteárico        | 2,0       | 2,0               |
| Antioxidante           | 1,9       | 1,9               |
| DPG                    | 1,5       | 1,5               |
| CBS                    | 2,0       | 2,0               |
| Azufre                 | 1,1       | 1,1               |

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

## Propiedades reológicas

Viscosidad de las mezclas en bruto

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

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

Tabla II

| Composiciones        |                                   | Ejemplo 2 | Ejemplo comp. 2 |
|----------------------|-----------------------------------|-----------|-----------------|
| ML (1+4) - 100 °C    | Inicial                           | 77        | 83              |
| Relajación de Mooney | Inicial                           | 0,328     | 0,309           |
| ML (1+4) - 100 °C    | Después de 10 días (23 +/-3 °C)   | 80        | 85              |
| Relajación de Mooney | Después de 10 días (23 +/-3 °C)   | 0,314     | 0,307           |
| ML (1+4) - 100 °C    | Después de 3 semanas (23 +/-3 °C) | 82        | 86              |
| Relajación de Mooney | Después de 3 semanas (23 +/-3 °C) | 0,304     | 0,301           |

Se encontró que las composiciones que comprenden la sílice precipitada S1 de la presente invención (Ejemplo 1) tienen una viscosidad en bruto inicial reducida con respecto a las composiciones que comprenden una sílice

precipitada del estado de la técnica. Se mantiene la reducida viscosidad de las composiciones que comprenden la sílice precipitada inventiva S1 con respecto a las composiciones de referencia incluso después del envejecimiento.

#### Procedimiento del ensayo de reometría

Las mediciones se llevaron a cabo en las composiciones en el estado en bruto. El ensayo de reología se llevó a cabo a 160 °C usando un reómetro Monsanto ODR según la norma NF ISO 3417. Según este ensayo, la composición de prueba se dispuso en la cámara de ensayo (que llena completamente la cámara) regulada a la temperatura de 160 °C durante 30 minutos, y se mide el par de torsión resistivo opuesto por la composición a una oscilación de baja amplitud (3°) de un rotor biconico inducido en la cámara de ensayo.

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

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

Los resultados obtenidos para las composiciones del Ejemplo 2 y Ejemplo comparativo 2 se muestran en la Tabla III.

| Tabla III                       |           |                       |
|---------------------------------|-----------|-----------------------|
|                                 | Ejemplo 2 | Ejemplo comparativo 2 |
| $T_{\min}$ (dN.m)               | 16,2      | 18,0                  |
| $T_{\max}$ (dN.m)               | 62,6      | 50,6                  |
| Delta del par de torsión (dN.m) | 46,4      | 32,7                  |
| TS2 (min)                       | 5,9       | 6,0                   |
| T98 (min)                       | 25,4      | 28,2                  |

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

En particular, aunque tiene una viscosidad en bruto reducida, se mostró un valor mínimo más bajo del par de torsión y un valor máximo más alto del par de torsión que el de la composición de referencia, que refleja un mayor procesabilidad de la composición.

Así, el uso de la sílice S1 de la presente invención (Ejemplo 2) hace posible reducir la viscosidad mínima (par de torsión mínimo más bajo  $T_{\min}$ , que es un signo de una mejora en la viscosidad en bruto) con respecto a las composiciones de referencia sin dañar el comportamiento de vulcanización.

#### Propiedades mecánicas de los vulcanizados

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

Se llevan a cabo ensayos de tracción uniaxial según la norma NF ISO 37 con especímenes de prueba de tipo H2 a una tasa de 500 mm/min en un dispositivo Instron 5564. Se expresaron en MPa el x % de los módulos, correspondiente a la tensión medida al x % de la deformación a la tracción.

Se determinó un índice de refuerzo (RI) que es igual a la relación del módulo al 300 % de deformación con respecto al módulo al 100 % de deformación.

Se llevó a cabo la medida de la dureza Shore A en los vulcanizados según la norma ASTM D 2240, usando un tiempo de medida de 15 segundos. Las propiedades se informan en la Tabla IV.

Tabla IV

| Composiciones               | Ejemplo 2 | Ejemplo comparativo 2 |
|-----------------------------|-----------|-----------------------|
| Módulo al 10 % (MPa)        | 0,5       | 0,6                   |
| Módulo al 100 % (MPa)       | 2,2       | 2,1                   |
| Módulo al 300 % (MPa)       | 11,9      | 9,7                   |
| RI                          | 5,4       | 4,6                   |
| Shore A dureza - 15 s (pts) | 57        | 57                    |

5 Se encontró que la composición que comprendía la sílice de la invención (Ejemplo 2) presentaba un buen compromiso en las propiedades mecánicas, con respecto a lo que se obtiene con la composición de referencia.

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

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

Determinación de las propiedades dinámicas de los vulcanizados

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

20 Se registraron los valores del factor de pérdida ( $\tan \delta$ ) y el módulo complejo dinámico compresivo ( $E^*$ ) en las muestras vulcanizadas (espécimen de prueba cilíndrico con una sección transversal de 95 mm<sup>2</sup> y una altura de 14 mm). La muestra se sometió al comienzo a un 10 % de deformación previa y luego a una deformación sinusoidal con compresión alternante de más o menos el 2 %. Las mediciones se llevaron a cabo a 60 °C y a una frecuencia de 10 Hz.

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

30 Se registraron los valores para el factor de pérdida ( $\tan \delta$ ) y para la amplitud del módulo elástico por cizallamiento dinámico ( $\Delta G'$ ) en muestras vulcanizadas (espécimen de prueba paralelepípedo con una sección transversal de 8 mm<sup>2</sup> y una altura de 7 mm). La muestra se sometió a una tensión sinusoidal alternante doble a una temperatura de 40 °C y a una frecuencia de 10 Hz. Se llevaron a cabo ciclos de barrido de amplitudes de deformación según un ciclo de ida-vuelta, precediendo la ida del 0,1 % al 50 % y luego la vuelta del 50 % al 0,1 %.

35 Los datos obtenidos para las composiciones del Ejemplo 2 y Ejemplo comparativo 2 se informan en la Tabla V. Muestran los datos del barrido de amplitudes de deformación de vuelta y se refieren al máximo valor del factor de pérdida ( $\tan \delta$  máx vuelta, 40 °C, 10 Hz) y a la amplitud del módulo elástico ( $\Delta G'$ , 40 °C, 10 Hz) entre los valores al 0,1 % y 50 % de deformación (efecto de Payne).

Tabla V

| Composiciones                | Ejemplo 2 | Ejemplo comparativo 2 |
|------------------------------|-----------|-----------------------|
| $E^*$ , 60 °C, 10 Hz (MPa)   | 5,8       | 6,5                   |
| $\tan \delta$ , 60 °C, 10 Hz | 0,118     | 0,146                 |

40 El uso de sílice S1 de la presente invención (Ejemplo 2) hace posible mejorar el valor máximo del factor de pérdida a 60 °C.

45 Los datos en las Tablas II a V muestran que las composiciones que comprenden la sílice precipitada de la invención se caracterizan por un buen compromiso entre las propiedades de procesamiento, refuerzo e histéresis, con respecto a las composiciones de referencia, en particular con un aumento de la viscosidad en bruto que permanece sustancialmente estable tras el almacenamiento con el tiempo.



## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de sílice precipitada que comprende las etapas de:

- 5     - 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;  
       - someter dicha torta de filtración a una etapa de licuefacción, que opcionalmente comprende la adición de un compuesto de aluminio, para obtener una suspensión de sílice precipitada; y  
 10    - opcionalmente, secar la sílice precipitada obtenida después de la etapa de licuefacción;

en el que se añade ácido 2-metilglutámico a la torta de filtración durante o después de la etapa de licuefacción.

- 15    2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la etapa de hacer reaccionar al menos un silicato con al menos un agente acidificante comprende las etapas de: (i) proporcionar al menos una porción de la cantidad total del silicato implicada en la reacción y un electrolito en un recipiente, siendo la concentración de silicato (expresada como  $\text{SiO}_2$ ) inicialmente presente en dicho recipiente inferior a 100 g/l y siendo, preferentemente, la concentración de electrolito inicialmente presente en dicho recipiente inferior a 19 g/l; (ii) añadir una cantidad de un agente acidificante a dicho recipiente para obtener un valor de pH para el medio de reacción de al menos 7,0, en particular de entre 7,0 y 8,5;  
 20    (iii) añadir además un agente acidificante y, si es apropiado, simultáneamente la restante cantidad de silicato al medio de reacción para obtener una suspensión de sílice.

- 25    3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en el que se añade un compuesto de aluminio durante la etapa de licuefacción, preferentemente en una cantidad tal que la relación de compuesto de aluminio con respecto a la cantidad de sílice, expresada como  $\text{SiO}_2$ , presente en la torta de filtración esté entre el 0,20 % y el 0,50 % en peso.

4. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el ácido 2-metilglutámico y el compuesto de aluminio se añaden a la torta de filtración al mismo tiempo.

- 30    5. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que, durante la etapa de licuefacción, el compuesto de aluminio se añade a la torta de filtración antes de la adición del ácido 2-metilglutámico.

6. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se añade ácido 2-metilglutámico a la torta de filtración después de la etapa de licuefacción.

- 35    7. Una sílice precipitada que comprende ácido 2-metilglutámico.

8. La sílice precipitada según la reivindicación 7, en la que el contenido total (C) de ácido 2-metilglutámico y/o carboxilato correspondiente, expresado como carbono total, es de al menos el 0,15 % en peso.

- 40    9. La sílice precipitada según la reivindicación 7 u 8, en la que el contenido de aluminio (Al) es de al menos el 0,20 % en peso, en particular de al menos el 0,25 % en peso.

- 45    10. La sílice precipitada según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizada además por que tiene una superficie específica de BET de entre 45 y 550  $\text{m}^2/\text{g}$ , en particular entre 70 y 370  $\text{m}^2/\text{g}$ , especialmente entre 80 y 300  $\text{m}^2/\text{g}$ .

- 50    11. La sílice precipitada según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizada por que tiene una absorción de agua de al menos el 6,0 %.

12. La sílice precipitada según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizada por que tiene un componente de dispersión de la energía superficial  $\gamma_s^d$  inferior a 43  $\text{mJ}/\text{m}^2$ .

- 55    13. Una composición de polímero que comprende la sílice precipitada de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12.

14. Un artículo que comprende al menos una composición según la reivindicación 13.

- 60    15. El artículo de la reivindicación 14 que consiste en una suela de calzado, un revestimiento de suelo, una barrera al gas, un material retardante de la llama, un cilindro para teleféricos, una junta para electrodomésticos, una junta para tuberías para líquidos o gases, una junta para sistemas de frenado, una tubería, un revestimiento, un cable, un soporte de motor, un separador de baterías, una cinta transportadora, una correa de transmisión o, preferentemente, un neumático.