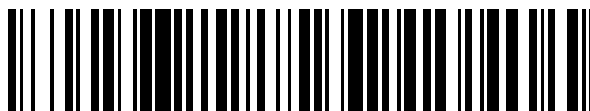


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 573**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/193** (2006.01)

**C08K 3/36** (2006.01)

**C09C 1/28** (2006.01)

**C08K 5/092** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2013 PCT/EP2013/068106**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014 WO14033301**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2013 E 13756466 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 2890638**

54 Título: **Nuevo procedimiento de preparación de sílices precipitadas, nuevas sílices precipitadas y sus utilizaciones, especialmente para el refuerzo de polímeros**

30 Prioridad:

**31.08.2012 FR 1202349**

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

**06.05.2019**

73 Titular/es:

**RHODIA OPERATIONS (100.0%)  
Direction de la Propriété Industrielle 25 rue de  
Clichy  
75009 Paris, FR**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 711 573 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

Nuevo procedimiento de preparación de sílices precipitadas, nuevas sílices precipitadas y sus utilidades, especialmente para el refuerzo de polímeros

5 La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de preparación de sílice precipitada, a nuevas sílices precipitadas y a sus aplicaciones, tales como el refuerzo de polímeros.

10 Se conoce utilizar unas cargas blancas de refuerzo en los polímeros, en particular los elastómeros, como por ejemplo sílice precipitada.

El documento FR2886285 divulga la utilización de ácido carboxílico en la preparación de sílice precipitada.

15 El documento EP0735088 divulga la utilización de un agente acidificante en la preparación de sílice precipitada que puede ser 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.

20 El objetivo de la presente invención es proponer especialmente una carga alternativa para las composiciones de polímeros que les procuran ventajosamente una reducción de su viscosidad y una mejora de sus propiedades dinámicas, conservando al mismo tiempo sus propiedades mecánicas. Permite así, de manera ventajosa, una mejora del compromiso histéresis/refuerzo.

25 La presente invención propone en primer lugar un nuevo procedimiento de preparación de sílice precipitada que utiliza, durante o después de la operación de división en capas, un ácido policarboxílico particular.

30 De manera general, la preparación de sílice precipitada se efectúa por reacción de precipitación de un silicato, tal como un silicato de metal alcalino (silicato de sodio, por ejemplo), con un agente acidificante (ácido sulfúrico por ejemplo), y después la preparación por filtración, con la obtención de una torta de filtración, de la sílice precipitada obtenida, después de la separación en capas de dicha torta de filtración y finalmente del secado (generalmente por atomización). El modo de precipitación de la sílice puede ser cualquiera: en particular adición de agente acidificante sobre un pie de cuba de silicato, adición simultánea total o parcial de agente acidificante y de silicato sobre un pie de cuba de agua o de silicato.

35 El objeto de la invención es un nuevo procedimiento de preparación de una sílice precipitada, en el que:

- se hace reaccionar al menos un silicato con al menos un agente acidificante, a fin de obtener una suspensión de sílice precipitada,

40 - se filtra la suspensión de sílice precipitada obtenida, a fin de obtener una torta de filtración,

- se somete la torta de filtración, obtenida al final de la filtración, a una operación de división en capas que comprende la adición de un compuesto del aluminio,

45 - después de la operación de división en capas, se procede preferentemente a una etapa de secado (generalmente por atomización),

caracterizado por que se añade a la torta de filtración, durante o después de la operación de división en capas, el ácido metilglutárico.

50 Según la invención, la torta de filtración se somete a una operación de división en capas durante la cual se introduce un compuesto del aluminio y ácido metilglutárico, o después de la cual se introduce ácido metilglutárico. La mezcla entonces obtenida (suspensión de sílice precipitada) está preferiblemente secada después (generalmente por atomización).

55 La operación de división en capas es una operación de fluidificación o licuación, en la que la torta de filtración se hace líquida, encontrándose la sílice precipitada en suspensión.

60 En dos primeras variantes de la invención, esta operación de división en capas se realiza sometiendo la torta de filtración a una acción química por adición de un compuesto del aluminio, por ejemplo, aluminato de sodio y ácido metilglutárico, preferentemente acoplada a una acción mecánica (por ejemplo, por paso en un recipiente agitado en continuo o en una trituradora de tipo coloidal) que induce habitualmente a una reducción granulométrica de la sílice en suspensión. La suspensión (en particular acuosa) obtenida después de la división en capas presenta una viscosidad relativamente baja.

65 En la primera variante, durante la operación de división en capas, el compuesto del aluminio y el ácido metilglutárico se añaden simultáneamente (co-adición) a la torta de filtración.

En la segunda variante, durante la operación de división en capas, el compuesto del aluminio se añade a la torta de filtración previamente a la adición del ácido metilglutárico.

5 En una tercera variante (preferida), esta operación de división en capas se realiza sometiendo la torta de filtración a una acción química por adición de un compuesto del aluminio, por ejemplo, aluminato de sodio, preferiblemente acoplada a una acción mecánica (por ejemplo por paso en un recipiente agitado en continuo o en una trituradora de tipo coloidal) que induce habitualmente a una reducción granulométrica de la sílice en suspensión.

10 En esta tercera variante, se añade ácido metilglutárico después de la operación de división en capas, es decir a la torta de sílice desintegrada.

La torta de filtración que debe someterse a la operación de división en capas puede estar compuesta de la mezcla de varias tortas de filtración, obteniéndose cada una de dichas tortas por filtración de una parte de la suspensión de sílice precipitada obtenida previamente.

15 Según la invención, el ácido metilglutárico se utiliza, de manera preferida, sin adición suplementaria de otro ácido carboxílico.

20 El ácido metilglutárico empleado según la invención puede estar en forma de anhídrido, de éster, de sal (carboxilato) de metal alcalino (por ejemplo de sodio o de potasio) o de sal (carboxilato) de amonio.

El ácido metilglutárico utilizado en la invención puede preneutralizarse eventualmente (en particular pretratándolo con una base, por ejemplo de tipo sosa o potasa) antes de su adición a la torta de filtración. Esto permite en particular modificar el pH de la sílice obtenida.

25 El ácido metilglutárico se puede utilizar en forma de solución acuosa.

30 Según la invención, el compuesto del aluminio se selecciona preferentemente entre los aluminatos de metal alcalino. En particular, el compuesto del aluminio es el aluminato de sodio.

Según la invención, la cantidad de compuesto del aluminio (en particular el aluminato de sodio) utilizada es generalmente tal que la relación compuesto del aluminio/cantidad de sílice expresada en SiO<sub>2</sub> contenida en la torta de filtración está comprendida entre el 0,20 y el 0,50% en peso, preferentemente, entre el 0,25 y el 0,45% en peso.

35 La cantidad de ácido metilglutárico empleada es en general tal que la relación ácido metilglutárico/cantidad de sílice expresada en SiO<sub>2</sub> contenida en la torta de filtración (en el momento de la adición del ácido metilglutárico) está comprendida entre el 0,75 y el 2% en peso, preferentemente entre el 1 y el 1,75% en peso, en particular entre el 1,1 y el 1,5 % en peso.

40 En la invención, la torta de filtración puede lavarse eventualmente.

La sílice precipitada así obtenida después de la operación de división en capas se seca después. Este secado puede llevarse a cabo mediante cualquier medio conocido en sí.

45 Preferentemente, el secado se realiza por atomización. Para este propósito, se puede utilizar cualquier tipo de atomizador conveniente, especialmente un atomizador de turbinas, de conductos, 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 conductos y, cuando la filtración se efectúa con la ayuda de un filtro a l vacío, se utiliza un atomizador de turbinas.

50 Cuando el secado se efectúa con la ayuda de un atomizador de conductos, la sílice precipitada susceptible de obtenerse se presenta entonces 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 se presenta entonces generalmente en forma de un polvo.

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

60 Finalmente, el producto secado (en particular por atomizador de turbinas) o triturado tal como se ha indicado 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 la utilización de un aglutinante tal como el agua, suspensión de sílice, etc.), una extrusión o, preferentemente, una compactación en seco. Cuando se utiliza esta última técnica, puede resultar oportuno, antes de proceder a la compactación, purgar (operación denominada también pre-densificación o desgasificación) los productos pulverulentos a fin de eliminar el aire incluido en estos y asegurar una compactación más regular.

65

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

5 La presente invención tiene también por objeto un procedimiento particular de preparación de una sílice precipitada del tipo que comprende la reacción de precipitación entre un silicato y un agente acidificante, por lo cual se obtiene una suspensión de sílice precipitada, después la separación y el secado de esta suspensión, caracterizado por que comprende las etapas sucesivas siguientes:

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

(i) se forma un pie de cuba inicial que comprende al menos una parte de la cantidad total del silicato introducido en la reacción y un electrolito, siendo la concentración en silicato (expresada en  $\text{SiO}_2$ ) en dicho pie de cuba inicial inferior a 100 g/l y, preferentemente, la concentración en electrolito en dicho pie de cuba es inferior a 19 g/l,

15 (ii) se añade el agente acidificante a dicho pie de cuba hasta la obtención de un valor de pH del medio de reacción de al menos 7,0, en particular comprendido entre 7 y 8,5,

20 (iii) se añade al medio de reacción el agente acidificante y, llegado el caso, simultáneamente la cantidad restante del silicato,

- se filtra la suspensión de sílice obtenida,

25 - se somete la torta de filtración obtenida al final de la filtración a una operación de división en capas que comprende la adición de un compuesto de aluminio,

- se seca la torta de filtración así obtenida, que presenta preferentemente un porcentaje de materia seca de como máximo un 25% en peso,

30 caracterizándose dicho procedimiento por que se añade a la torta de filtración, o bien durante la operación de división en capas, o bien después de la operación de división en capas y antes de la etapa de secado, el ácido metilglutámico.

35 Lo que se indica en la descripción anterior a propósito de la operación de división en capas, de la adición del ácido metilglutámico y de las tres variantes del procedimiento se aplica al presente procedimiento según la invención.

La elección del agente acidificante y del silicato se lleva a cabo de manera bien conocida en sí misma.

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

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

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

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

50 El silicato puede presentar una concentración (expresada en  $\text{SiO}_2$ ) comprendida entre 40 y 330 g/l, por ejemplo entre 60 y 300 g/l.

De manera preferida, se utiliza, como silicato, el silicato de sodio.

55 En el caso en el que se utiliza el silicato de sodio, éste presenta, en general, una relación ponderal  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  comprendida entre 2 y 4, en particular entre 2,4 y 3,9, por ejemplo entre 3,1 y 3,8.

60 Se forma durante la etapa (i) un pie de cuba que comprende silicato así como un electrolito. La cantidad de silicato presente en el pie de cuba inicial representa ventajosamente sólo una parte de la cantidad total de silicato introducida en la reacción.

65 En lo referente al electrolito contenido de el pie de cuba inicial (etapa (i)), este término 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 unos iones o unas partículas cargadas; se puede citar como electrolito una sal del grupo de los metales alcalinos y alcalinotérreos, en particular la sal del metal de silicato de partida y del agente

## ES 2 711 573 T3

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 ácido sulfúrico.

5 Según una característica de este procedimiento de preparación, la concentración de electrolito en el pie de cuba inicial 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 (estando al mismo tiempo frecuentemente superior a 6 g/l).

10 Según otra característica de este procedimiento, la concentración de silicato (expresada en  $\text{SiO}_2$ ) en el pie de cuba inicial es inferior a 100 g/l. Preferentemente, esta concentración es inferior a 80 g/l, especialmente a 70 g/l. En particular, cuando el ácido utilizado para la neutralización presenta una concentración elevada, en particular superior al 70%, conviene entonces trabajar con un pie de cuba inicial de silicato cuya concentración en  $\text{SiO}_2$  es inferior a 80 g/l.

15 La adición de agente acidificante en la etapa (ii) conlleva una bajada correlativa del pH del medio de reacción y se lleva a cabo hasta que se alcance un valor de pH del medio de reacción de al menos 7, en particular comprendido entre 7 y 8,5, por ejemplo comprendido entre 7,5 y 8,5.

20 Una vez alcanzado el valor deseado de pH, y en el caso de un pie de cuba de partida que comprende solo una parte de la cantidad total de silicato introducido, se procede entonces ventajosamente a una adición simultánea de agente acidificante y de la cantidad restante de silicato en la etapa (iii).

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

25 Puede procederse al final de la etapa (iii) y especialmente después de la adición simultánea antes citada, a una maduración del medio de reacción (suspensión acuosa) obtenido, al pH obtenido al final de la etapa (iii), y en general bajo agitación, por ejemplo durante 2 a 45 minutos, en particular durante 3 a 30 minutos.

30 Finalmente, es posible tanto en el caso de un pie de cuba de partida que comprende solo una parte de la cantidad total de silicato introducido como en el caso de un pie de cuba de partida que comprende la cantidad total de silicato introducido, después de la precipitación, en una etapa ulterior eventual, añadir al medio de reacción una cantidad suplementaria de agente acidificante. Esta adición se realiza generalmente hasta la obtención de un valor de pH comprendido entre 3 y 6,5, preferentemente entre 4 y 6,5.

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

40 Según una variante de este procedimiento de preparación, la reacción se efectúa a una temperatura constante comprendida entre 75 y 97°C. Según otra variante de este procedimiento, la temperatura de final de reacción es más elevada que la temperatura de principio de reacción: así, se mantiene la temperatura al principio de la reacción preferentemente entre 75 y 90°C; después, se aumenta la temperatura en algunos minutos, preferentemente hasta un valor comprendido entre 90 y 97°C a la que se mantiene hasta el final de la reacción.

45 Se obtiene, al final de las etapas que se acaban de describir, un caldo de sílice que se separa después (separación líquido-sólido). Esta separación comprende habitualmente una filtración, seguida de un lavado si es necesario, efectuada mediante cualquier medio conveniente, por ejemplo mediante un filtro de banda, de un filtro al vacío o, preferentemente, de un filtro prensa.

50 La torta de filtración se somete entonces a una operación de división en capas que comprende la adición de un compuesto del aluminio. Conforme a la descripción anterior, se añade ácido metilglutárico durante o después de la operación de división en capas. Según la variante preferida, el ácido metilglutárico se añade después de la operación de división en capas a la torta de filtración desintegrada.

55 La torta de filtración desintegrada se seca después.

Preferentemente, en este procedimiento de preparación, la suspensión de sílice precipitada obtenida después de la operación de división en capas debe presentar inmediatamente antes de su secado un porcentaje de materia seca de como máximo un 25% en peso, especialmente de como máximo un 24% en peso, en particular de como máximo un 23% en peso, por ejemplo de como máximo un 22% en peso.

60 Este secado puede llevarse a cabo según cualquier medio conocido en sí mismo. Preferentemente, el secado se lleva a cabo por atomización. Para este propósito se pueden utilizar cualquier tipo de atomizador conveniente, especialmente un atomizador de turbinas, conductos, 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 conductos y, cuando la filtración se efectúa con la ayuda de un filtro al vacío, se utiliza un atomizador de turbinas.

65

5 Cuando el secado se efectúa con la ayuda de un atomizador de conductos, 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 obtenida se presenta generalmente en forma de un polvo.

5 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.

10 Finalmente, el producto secado (en particular por un atomizador de turbinas) o triturado tal como se ha indicado anteriormente puede ser sometido eventualmente a una etapa de aglomeración, que consiste por ejemplo en una compresión directa, una granulación por vía húmeda (es decir con la utilización de un aglutinante tal como agua, suspensión de sílice, etc.), una extrusión o, preferentemente, una compactación en seco. Cuando se utiliza esta última técnica, puede resultar oportuno, antes de proceder a la compactación, purgar (operación denominada también pre-densificación o desgasificación) los productos a fin de eliminar el aire incluido en estos y asegurar una compactación más regular.

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

20 La invención se refiere también a las sílices precipitadas obtenidas o susceptibles de obtenerse por el procedimiento según la invención.

25 En general, estas sílices precipitadas presentan en su superficie unas moléculas de ácido metilglutárico y/o de carboxilato que corresponde al ácido metilglutárico.

30 La presente invención tiene además por objeto una sílice precipitada con las características particulares, especialmente utilizable como carga alternativa para las composiciones de polímeros que les procuran de manera ventajosa una reducción de su viscosidad y una mejora de sus propiedades dinámicas conservando al mismo tiempo sus propiedades mecánicas.

35 En la descripción siguiente, la superficie específica BET se determina según el método de BRUNAUER – EMMET – TELLER descrita en "The Journal of the American Chemical Society", vol. 60, página 309, febrero de 1938 y que corresponde a la norma NF ISO 5794-1 anexo D (junio de 2010). La superficie específica CTAB es la superficie externa que puede determinarse según la norma NF ISO 5794-1 anexo G (junio de 2010).

40 El contenido de ácido policarboxílico + carboxilato correspondiente anotado (C), expresado en carbono total, puede medirse con la ayuda de un analizador carbono azufre como el Horiba EMIA 320 V2. El principio del analizador carbono azufre se basa en la combustión de una muestra sólida en un flujo de oxígeno en un horno de inducción (ajustado a aproximadamente 170 mA) y en presencia de aceleradores de combustión (aproximadamente 2 gramos de tungsteno (en particular Lecocel 763-266) y aproximadamente 1 gramo de hierro). El análisis dura aproximadamente 1 minuto.

45 El carbono contenido de la muestra a analizar (masa de aproximadamente 0,2 gramo) se combina con el oxígeno para formar CO<sub>2</sub>, CO. Se analizan después estos gases de descomposición por un detector infrarrojo.

50 La humedad de la muestra y el agua producida durante estas reacciones de oxidación se elimina por paso sobre un cartucho que contiene un agente deshidratante: el perclorato de magnesio a fin de no interferir sobre la medición infrarroja.

50 El resultado se expresa en porcentaje másico de elemento carbono.

55 El contenido de aluminio anotado (Al) se puede determinar por fluorescencia X dispersiva en longitud de onda, por ejemplo con un espectrómetro Panalytical 2400 o, preferentemente, con un espectrómetro Panalytical MagixPro PW2540. El principio del método de medición por fluorescencia X es el siguiente:

60 - por su parte, es necesaria una trituración de la sílice cuando se presenta en forma de bolas sustancialmente esféricas (microbolas) o de granulados, hasta la obtención de un polvo homogéneo. La trituración se puede realizar con un mortero de ágata (trituración de 15 gramos de sílice aproximadamente durante un tiempo de 2 minutos) o cualquier tipo de triturador que no contiene aluminio,

65 - el polvo se analiza tal cual en una cuba de 40 mm de diámetro con una película de polipropileno de 6 µm, bajo atmósfera de helio, a un diámetro de irradiación de 37 mm, y la cantidad de sílice analizada es de 9 cm<sup>3</sup>. La medición del contenido de aluminio, que necesita como máximo 5 minutos, se obtiene a partir de la raya Kα (ángulo 2θ = 145°, cristal PE002, colimador 550 µm, detector de flujo gaseoso, tubo de rodio, 32 kV y 125 mA). La intensidad de esta raya es proporcional al contenido de aluminio. Se puede emplear un calibrado previo realizado mediante otro método de medición, tal como ICP-AES ("Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy").

El contenido de aluminio puede también medirse por cualquier otro método conveniente, por ejemplo por ICP-AES después de la puesta en solución en el agua en presencia de ácido fluorhídrico.

- 5 La presencia de ácido metilglutárico en forma ácida y/o en forma carboxilato puede establecerse por infrarrojo de superficie o ATR-diamant (Attenuated Total Reflection).

10 El análisis infrarrojo de superficie (por transmisión) se realiza en un espectrómetro Bruker Equinox 55 sobre una pastilla de producto puro. La pastilla se obtiene después de la trituración de la sílice tal cual en un mortero de agata y peletización a 2 T/cm<sup>2</sup> durante 10 segundos. El diámetro de la pastilla es de 17 mm. El peso de la pastilla está entre 10 y 20 mg. La pastilla así obtenida se coloca en el recinto a vacío secundario (10<sup>-7</sup> mbar) del espectrómetro durante una hora a temperatura ambiente antes del análisis por transmisión. La adquisición tiene lugar al vacío secundario (condiciones de adquisición: de 400 cm<sup>-1</sup> a 6000 cm<sup>-1</sup>; número de escaneos: 100; resolución: 2 cm<sup>-1</sup>).

15 El análisis por ATR-diamante, realizado sobre un espectrómetro Bruker Tensor 27, consiste en depositar sobre el diamante una punta de espátula de sílice previamente triturada en un mortero de agata, después en ejercer una presión. El espectro infrarrojo se registra sobre el espectrómetro en 20 escaneos, de 650 cm<sup>-1</sup> a 4000 cm<sup>-1</sup>. La resolución es de 4 cm<sup>-1</sup>.

20 La relación anotada (R) se determina mediante la relación siguiente:

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

en la que:

- 25 - N es el número de función carboxílica del ácido metilglutárico (N es igual a 2),  
 - (C) y (Al) son los contenidos tales como se han definido anteriormente,  
 30 - C<sub>T</sub> es el contenido de carbono del ácido metilglutárico,  
 - M<sub>Al</sub> es la masa molecular del aluminio,  
 - M<sub>Ac</sub> es la masa molecular del ácido metilglutárico.

35 El componente dispersivo de la energía de superficie Y<sub>s</sub><sup>d</sup> se determina por cromatografía gaseosa inversa. Una trituración de la sílice es en general necesaria cuando se presenta en forma de granulados, seguido por un tamizado por ejemplo a 106 μm – 250 μm.

40 La técnica utilizada para calcular el componente dispersivo de la energía de superficie Y<sub>s</sub><sup>d</sup> es la cromatografía gaseosa inversa de dilución infinita (CGI-DI), a 110°C utilizando una serie de alcanos (normales) que van de 6 a 10 átomos de carbono, una técnica basada en la cromatografía gaseosa, pero en la que el papel de la fase móvil y de la fase estacionaria (llenado) se invierten. Aquí, la fase estacionaria en la columna se sustituye por el material (sólido) a analizar, aquí la sílice precipitada. En cuanto a la fase móvil, ésta está constituida por el gas vector (helio) y unas moléculas “sondas” seleccionadas en función de su capacidad de interacción. Las mediciones se realizan sucesivamente con cada molécula sonda. Para cada medición, cada molécula sonda se inyecta en la columna, en muy baja cantidad (dilución infinita), en mezcla con metano. El metano se utiliza para determinar el t<sub>0</sub>, el tiempo muerto de la columna.

50 La sustracción de este tiempo muerto t<sub>0</sub> al tiempo de retención de la sonda inyectada conduce al tiempo de retención neto (t<sub>N</sub>) de esta.

55 Estas condiciones de realización, propias de la dilución infinita, hacen que estos tiempos de retención reflejen únicamente la interactividad de la muestra frente a estas moléculas. Físicamente, t<sub>N</sub> corresponde al tiempo medio que la molécula sonda ha pasado al contacto de la fase estacionaria (el sólido analizado). Para cada molécula sonda inyectada, se miden tres tiempos de retención neto t<sub>N</sub>. El valor medio y la desviación estándar correspondiente se utilizan para determinar los volúmenes de retención específico (V<sub>g</sub><sup>o</sup>) apoyándose sobre la relación siguiente (fórmula [1]).

60 
$$V_g^o = \frac{D_c t_N}{M_s} \cdot \frac{273,15}{T} \text{ fórmula [1]}$$

Este último corresponde al volumen de gas vector (devuelto a 0°C) necesario para eluir la molécula sonda para 1 gramo de fase estacionaria (sólido examinado). Este tamaño estándar permite comparar los resultados sea cual sea el caudal de gas vector y la masa de fase estacionaria utilizada. La fórmula [1] utiliza:  $M_s$ , masa de sólido en la columna,  $D_c$ , caudal de gas vector y  $T$  temperatura de medición.

El volumen de retención específica se utiliza después para acceder a  $\Delta G_a$ , la variación de entalpía libre de adsorción de la sonda, según la fórmula [2], con  $R$  la constante universal de los gases perfectos ( $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) sobre el sólido contenido de la columna.

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

Este tamaño  $\Delta G_a$  es el punto de partida para la determinación del componente dispersivo de la energía de superficie ( $\gamma_s^d$ ). esta se obtiene trazando la recta que representa la variación de entalpía libre de adsorción ( $\Delta G_a$ ) en función del número de carbono  $n_c$  de las sondas n-alcenos tal como se indica en la tabla siguiente.

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

Se puede determinar entonces el componente dispersivo de la energía de superficie  $\gamma_s^d$  a partir de la pendiente  $\Delta G_a(CH_2)$  de la recta de los alcanos normales, que corresponde a la entalpía libre de adsorción del grupo metileno obtenido para una temperatura de medición de 110°C.

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

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

Con  $N_A$ , el número de Avogadro ( $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $a_{CH_2}$  el área ocupada por un grupo metileno adsorbido ( $0,06 \text{ nm}^2$ ) y  $\gamma_{CH_2}$ , la energía de superficie de un sólido constituido únicamente de grupo metileno y determinada sobre el polietileno ( $35,6 \text{ mJ/m}^2$  a 20°C).

La coordinancia del aluminio se determina por RMN sólido del aluminio.

La técnica utilizada para medir la recogida en agua consiste generalmente en colocar, en unas condiciones de humedad relativa dadas y durante un tiempo predefinido, la muestra de sílice previamente secada; la sílice se hidrata entonces, lo que hace pasar la masa de la muestra de un valor inicial  $m$  (en estado seco) a un valor final  $m + dm$ . Se designa específicamente por "recogida en agua" de una sílice, en particular en toda la continuación de la descripción, la relación  $dm/m$  (es decir la masa de agua integrada en la muestra referida a la masa de la muestra en estado seco) expresado en porcentaje calculado para una muestra de sílice sometida a las condiciones siguientes durante el método de medición:

- secado preliminar: 8 horas, a 150°C;
- hidratación: 24 horas, a 20°C, y bajo una humedad relativa de 70%.

El protocolo experimental utilizado consiste en, sucesivamente:

- pesar exactamente alrededor de 2 gramos de la sílice a ensayar;
- secar durante 8 horas la sílice así pesada en una estufa ajustada a una temperatura de 105°C;
- determinar la masa  $m$  de la sílice obtenida al final de este secado;
- disponer durante 24 horas, a 20°C, la sílice secada en un recipiente cerrado tal como un desecador que contiene una mezcla agua/glicerina, de manera que la humedad relativa del medio cerrado sea del 70%;



- determinar la masa ( $m + dm$ ) de la sílice obtenida tras este tratamiento de 24 horas al 70% de humedad relativa, efectuándose la medición de esta masa inmediatamente después de la salida de la sílice del desecador, a fin de evitar una variación de la masa de la sílice bajo la influencia del cambio de higrometría entre el medio al 70% de humedad relativa y la atmósfera del laboratorio.

5

Los volúmenes porosos y diámetros de poros se miden por porosimetría con 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  $130^\circ$  y una tensión superficial gamma igual a 484 Dynes/cm (norma DIN 66133). La preparación de cada muestra se lleva a cabo de la siguiente manera: cada muestra se seca previamente durante 2 horas en estufa a  $200^\circ\text{C}$ .

10

La aptitud para la dispersión y para la desaglomeración de las sílices puede cuantificarse mediante el ensayo específico de desaglomeración siguiente.

15

Se efectúa una medición granulométrica (por difracción láser), sobre una suspensión de sílice previamente desaglomerada por ultra-sonificación; se mide así la aptitud a la desaglomeración de la sílice (ruptura de los objetos de 0,1 a algunas decenas de micrones). La desaglomeración bajo ultrasonidos se efectúa con la ayuda de un sonificador VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), equipado de una sonda de 19 mm de diámetro. La medición granulométrica se efectúa por difracción láser sobre un granulómetro SYMPATEC HELIOS/BF (equipado de una lente óptica de tipo R3 (0,9 – 175  $\mu\text{m}$ ), utilizando la teoría de Fraunhofer.

20

Se introducen 2 gramos (+/- 0,1 gramo) de sílice en un vaso de precipitado de 50 ml (altura: 7,5 cm y diámetro: 4,5 cm y se complementa con 50 gramos por adición de 48 gramos (+/- 0,1 gramo) de agua permutada. Se obtiene así una suspensión acuosa al 4% de sílice.

25

Se procede después a la desaglomeración bajo ultrasonidos de la siguiente manera: se pulsa el botón "TIMER" del sonificador y se ajusta el tiempo a 5 minutos y 30 segundos. Se ajusta la amplitud de la sonda (que corresponde a la potencia nominal) al 80%, después la zona de ultrasonidos se sumerge sobre 5 centímetros en la suspensión de sílice contenida en el vaso de precipitado. Se enciende entonces la sonda de ultrasonidos y se efectúa la desaglomeración durante 5 minutos y 30 segundos al 80% de amplitud de la sonda.

30

Se realiza después la medición granulométrica introduciendo en la cuba del granulómetro un volumen V (expresado en ml) de la suspensión, siendo este volumen V tal que se alcanza sobre el granulómetro un 8% de densidad óptica.

35

El diámetro medio  $\varnothing_{50}$  después de la desaglomeración con ultrasonidos, es tal que un 50% de las partículas en volumen tienen un tamaño inferior a  $\varnothing_{50}$  y 50% tienen un tamaño superior a  $\varnothing_{50}$ . El valor del diámetro medio  $\varnothing_{50}$  que se obtiene es tanto más bajo cuando la sílice presenta una aptitud a la desaglomeración elevada.

40

Se puede también determinar la relación ( $10 \times V /$  densidad óptica de la suspensión detectada por el granulómetro), correspondiendo esta densidad óptica al valor real detectado por el granulómetro durante la introducción de la sílice.

Esta relación (factor de desaglomeración  $F_D$ ) es indicativo del porcentaje de partículas de tamaño inferior a 0,1  $\mu\text{m}$  que no se detectan por el granulómetro. Esta relación es tanto más elevada cuando la sílice presenta una aptitud a la desaglomeración elevada.

45

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

Equipo:

50

- pHmetro calibrado (precisión de lectura al 1/100)

- electrodo de vidrio combinado

55

- vaso de precipitado de 200 ml

- probeta de 100 ml

- balanza de precisión a 0,01 g

60

Modo de realización:

Se pesan 5 gramos de sílice a 0,01 gramos aproximadamente en el vaso de precipitado de 200 ml. Se añaden después 95 ml de agua medida a partir de la probeta graduada al polvo de sílice. La suspensión así obtenida se agita energéticamente (agitación magnética) durante 10 minutos. Se efectúa entonces la medición del pH.

65

## ES 2 711 573 T3

La sílice precipitada según la invención se caracteriza por que posee:

5 - una superficie específica BET comprendida entre 45 y 550 m<sup>2</sup>/g, especialmente entre 70 y 370 m<sup>2</sup>/g, en particular entre 80 y 300 m<sup>2</sup>/g,

- un contenido (C) de ácido policarboxílico + carboxilato correspondiente, expresado en carbono total, de al menos un 0,15%, especialmente de al menos un 0,20% en peso,

10 - un contenido de aluminio (Al) de al menos un 0,20% en peso, especialmente de al menos un 0,25% en peso.

La sílice precipitada según la invención puede presentar en particular una superficie específica BET comprendida entre 100 y 240 m<sup>2</sup>/g, en particular entre 120 y 190 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo entre 130 y 170 m<sup>2</sup>/g.

15 La sílice precipitada según la invención puede presentar en particular un contenido (C) en ácido policarboxílico + carboxilato correspondiente, expresado en carbono total, (C) de al menos un 0,25% en peso, en particular de al menos un 0,30% en peso, por ejemplo de al menos un 0,35% en peso, incluso de al menos un 0,45% en peso.

20 La sílice precipitada conforme a la invención puede presentar en particular un contenido de aluminio (Al) de al menos un 0,30% en peso, en particular de al menos un 0,33% en peso. Presenta generalmente un contenido de aluminio (Al) inferior al 1% en peso, en particular de como máximo un 0,50% en peso, por ejemplo de como máximo un 0,45% en peso.

25 La presencia de los ácidos policarboxílicos y/o de los carboxilatos que corresponden a los ácidos policarboxílicos en la superficie de la sílice según la invención se puede ilustrar por la presencia de respaldos característicos de los enlaces C-O y C=O, visibles en los espectros infrarrojos, obtenidos en particular por infrarrojo de superficie (transmisión) o ATR-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).

30 En general, la sílice precipitada según la invención presenta en su superficie unas moléculas de ácido metilglutárico en forma ácida y/o en forma carboxilato.

35 En general, la sílice precipitada según la invención posee una superficie específica CTAB comprendida entre 40 y 525 m<sup>2</sup>/g, en particular entre 70 y 350 m<sup>2</sup>/g, en particular entre 80 y 310 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo entre 100 y 240 m<sup>2</sup>/g. Puede estar comprendida en particular entre 130 y 200 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo entre 140 y 190 m<sup>2</sup>/g.

En general, la sílice precipitada según la invención presenta una relación superficie específica BET/superficie específica CTAB comprendida entre 0,9 y 1,2, es decir que presenta una baja microporosidad.

40 Preferentemente la sílice precipitada según la invención posee una relación (R) comprendida entre 0,4 y 3,5, en particular entre 0,4 y 2,5. Esta relación (R) puede también estar comprendida entre 0,5 y 3,5, en particular entre 0,5 y 2,5, en particular comprendida entre 0,5 y 2, por ejemplo entre 0,8 y 2, incluso entre 0,8 y 1,8, o entre 0,8 y 1,6.

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

Puede presentar un componente dispersivo de la energía de superficie  $\gamma_s^d$  de como mínimo 40 mJ/m<sup>2</sup> e inferior a 43 mJ/m<sup>2</sup>, en particular comprendida estrictamente entre 40 y 43 mJ/m<sup>2</sup>, por ejemplo comprendida estrictamente entre 40 y 42 mJ/m<sup>2</sup>.

50 De manera preferida, la sílice según la invención presenta un componente dispersivo de la energía de superficie  $\gamma_s^d$  inferior a 40 mJ/m<sup>2</sup>, en particular inferior a 35 mJ/m<sup>2</sup>.

55 La sílice precipitada según la invención puede poseer una distribución del número de coordinación del aluminio específico, determinada por RMN sólido del aluminio. En general, como máximo un 85% en número, en particular como máximo un 80% en número, en particular entre el 70 y el 85% en número, por ejemplo entre el 70 y el 80% en número, de los átomos de aluminio de la sílice según la invención, pueden presentar un número de coordinación tetraédrico, es decir que pueden estar en 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 pentaédrico y octaédrico, es decir que pueden estar en sitio pentaédrico u octaédrico.

60 La sílice precipitada según la invención puede presentar una recogida de agua superior al 6%, en particular superior al 7%, en particular superior al 7,5%, por ejemplo superior al 8%, incluso superior al 8,5%.

65 Generalmente, la sílice precipitada según la invención presenta una aptitud a la dispersión (especialmente en los elastómeros) y a la desaglomeración elevada.

## ES 2 711 573 T3

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

- 5 La sílice precipitada según la invención puede presentar un factor de desaglomeración con ultrasonidos  $F_D$  superior a 5,5 ml, en particular superior a 7,5 ml, por ejemplo superior a 12 ml.

10 Otro parámetro de la sílice precipitada según la invención puede residir en la distribución, o reparto, de su volumen poroso, y en particular en la distribución del volumen poroso que se genera por los poros de diámetros inferiores o iguales a 400 Å. 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, tanto en forma de bolas sustancialmente esféricas (microbolas), de polvo o de granulados, posee preferentemente una distribución porosa tal que el volumen poroso generado por los poros cuyos diámetros están comprendidos entre 175 y 275 Å (V2) representa al menos un 50%, en particular al menos un 55%, en particular entre el 55 y el 65%, por ejemplo entre el 55 y el 60% del volumen poroso generado por los poros de diámetros inferiores o iguales a 400 Å (V1). Cuando la sílice precipitada según la invención se presenta en forma de granulados, puede eventualmente poseer una distribución porosa tal que el volumen poroso generado por los poros cuyos diámetros están comprendidos entre 175 y 275 Å (V2) representa al menos un 60% del volumen poroso generado por los poros de diámetros inferiores o iguales a 400 Å (V1).

20 La sílice precipitada según la invención presenta, preferentemente, un pH comprendido entre 3,5 y 7,5, de manera aún más preferida entre 4 y 7, en particular entre 4,5 y 6.

25 El estado físico en el que se presenta la sílice precipitada según la invención puede ser cualquiera, es decir que puede presentarse en forma de bolas sustancialmente esféricas (microbolas), de polvo o de granulados.

30 Puede así presentarse 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 comprendido 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 que corresponde a un retenido acumulado del 50%.

Puede también presentarse en forma de polvo de tamaño medio de al menos 3  $\mu\text{m}$ , en particular de al menos 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente de al menos 15  $\mu\text{m}$ .

35 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, en particular según el eje de su mayor dimensión.

40 La sílice según la invención se obtiene preferentemente por el procedimiento descrito anteriormente, en particular el procedimiento particular de preparación.

45 De manera ventajosa, las sílices precipitadas según la presente invención o (susceptible de ser) obtenidas por el procedimiento según la invención anteriormente descrito, confieren a las composiciones de polímero(s) (elastómero(s)), en los que están introducidas, un compromiso de propiedades muy satisfactorio, en particular una reducción de su viscosidad y preferentemente una mejora de sus propiedades dinámicas conservando al mismo tiempo sus propiedades mecánicas. Permiten así de manera ventajosa una mejora del compromiso realizado / refuerzo / propiedades de histéresis. De manera preferida, presentan una buena aptitud a la dispersión y a la desaglomeración en las composiciones de polímero(s) (elastómero(s)).

50 Las sílices precipitadas según la presente invención o (susceptible de ser) obtenidas por el procedimiento según la invención anteriormente descrito pueden utilizarse en numerosas aplicaciones.

55 Pueden emplearse por ejemplo como soporte de catalizador, como absorbente de materias activas (en particular soporte de líquidos, en particular utilizados en la 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 viscosante, texturizante o anti-apelmazamiento, como elemento para separadores de baterías, como aditivo para dentífrico, para hormigón, para papel.

60 Sin embargo, encuentran una aplicación particularmente interesante en el refuerzo de los polímeros, naturales o sintéticos.

65 Las composiciones de polímero(s) en las que pueden emplearse, especialmente a título de carga de refuerzo, son en general a base de uno o varios polímeros o copolímeros (especialmente bipolímeros o terpolímeros), en particular de uno o varios elastómeros, que presenta, preferentemente, al menos una temperatura de transición vítrea comprendida entre -150 y +300°C, por ejemplo entre -150 y +20°C.

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

5 Por ejemplo, se pueden utilizar los polímeros o copolímeros (especialmente bipolímeros o terpolímeros) que derivan de monómeros alifáticos o aromáticos, que comprenden al menos una insaturación (tales como, especialmente, el etileno, el propileno, el butadieno, el isopreno, el estireno, el acrilonitrilo, el isobutileno, el acetato de vinilo), el poliacrilato de butilo, o sus mezclas; se pueden citar también los elastómeros siliconas, los elastómeros funcionalizados, por ejemplo por unos grupos químicos dispuestos a lo largo de la cadena macromolecular y/o en uno o varios de sus extremos (por ejemplo por unas funciones susceptibles de reaccionar con la superficie de la sílice), y los polímeros halogenados. Se pueden mencionar las poliamidas.

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

15 A título de elastómeros diénicos, se pueden mencionar, por ejemplo, los polibutadienos (BR), los poliisoprenos (IR), los copolímeros de butadieno, los copolímeros de isopreno, o sus mezclas, y en particular los copolímeros de estireno-butadieno (SBR, en particular ESBR (emulsión) o SSBR (solución)), los copolímeros de isopreno-butadieno (BIR), los copolímeros de isopreno-estireno (SIR), los copolímeros de isopreno-butadieno-estireno (SBIR), los terpolímeros etileno-propileno-dieno (EPDM) así como los polímeros funcionalizados asociados (que presentan por ejemplo unos grupos polares colgante o en final de cadena y que pueden interactuar con la sílice).

Se puede citar también el caucho natural (NR) y el caucho natural epoxidado (ENR).

25 Las composiciones de polímero(s) pueden vulcanizarse con azufre (se obtienen entonces unos vulcanizados) o reticuladas, especialmente con peróxidos u otros sistemas de reticulación (por ejemplo diaminas o resinas fenólicas).

En general, las composiciones de polímero(s) comprenden además al menos un agente de acoplamiento (sílice/polímero) y/o al menos un agente de recubrimiento; pueden también comprender, entre otros, un agente anti-oxidante.

30 Se pueden utilizar especialmente como agentes de acoplamiento, a título de ejemplos no limitativos, unos silanos polisulfurados, denominados "simétricos" o "asimétricos"; se pueden citar más particularmente los polisulfuros (especialmente disulfuros, trisulfuros o tetrasulfuros) de bis-(alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>))silil-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)), como por ejemplo los polisulfuros de bis(3-(trimetoxisilil)propil) o los polisulfuros de bis(3-(trietoxisilil)propil), tales como el tetrasulfuro de trietoxisililpropilo. Se pueden citar también el tetrasulfuro de monoetoxidimetilsililpropilo. Se pueden citar también unos silanos con función tioles enmascarados o no.

El agente de acoplamiento puede injertarse previamente sobre el polímero.

40 Puede también utilizarse en estado libre (es decir no previamente injertado) o injertado en la superficie de la sílice. Es también el caso del eventual agente de recubrimiento.

45 Al agente de acoplamiento se puede asociar eventualmente un "activador de acoplamiento" apropiado, es decir un compuesto que, mezclado con este agente de acoplamiento, aumenta la eficacia de este último.

La proporción en peso de sílice en la composición de polímero(s) puede variar en un intervalo bastante amplio. Representa habitualmente 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 o de los polímeros.

50 La sílice según la invención puede constituir ventajosamente la totalidad de la carga inorgánica de refuerzo, e incluso la totalidad de la carga de refuerzo, de la composición de polímero(s).

55 Sin embargo, a esta sílice según la invención se puede asociar eventualmente al menos otra carga de refuerzo, como en particular una sílice altamente dispersable comercial tal como, por ejemplo, la Z1165MP, la Z1115MP, una sílice precipitada tratada (por ejemplo "dopada" con la ayuda de un catión como el aluminio); otra carga inorgánica de refuerzo tal como, por ejemplo, la alumina, incluso una carga orgánica de refuerzo, especialmente el negro de carbono (eventualmente recubierto de una capa inorgánica, por ejemplo de sílice). La sílice según la invención constituye entonces preferentemente al menos un 50%, incluso al menos un 80% en peso de la totalidad de la carga de refuerzo.

60 Se pueden citar, como ejemplos no limitativos de artículos terminados que comprenden al menos una (en particular a base de) dichas composiciones de polímero(s) descritas anteriormente (especialmente a base de los vulcanizados mencionados anteriormente), las suelas de zapatos (preferentemente en presencia de un agente de acoplamiento (sílice/polímero), por ejemplo el tetrasulfuro de trietoxisililpropilo), los revestimientos de suelo, las barreras de gases, los materiales ignífugos y también las piezas técnicas tales como los rodillos de teleféricos, las juntas de aparatos electrodomésticos, las juntas de conductos de líquidos o de gas, las juntas de sistema de frenado, los conductos

(flexibles), las fundas (especialmente las fundas de cables), los cables, los soportes de motor, los separadores de batería, las cintas transportadoras, las correas de transmisiones o, preferentemente, los neumáticos, en particular las bandas de rodamiento de neumáticos (especialmente para vehículos ligeros o para vehículos pesados (camiones por ejemplo)).

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

**Ejemplos**

10 **Ejemplo 1**

La suspensión de sílice precipitada utilizada es una torta de sílice (que tiene un extracto seco del 23% en peso), obtenida al final de la etapa de filtración durante el procedimiento de preparación de la sílice Z1165MP.

15 Previamente a la operación de división en capas, se prepara una solución de ácido metilglutárico al 50% en masa por solubilización de ácido metilglutárico en agua (a 35°C) bajo agitación.

20 Se hace pasar la torta obtenida en la etapa de filtración (303 kilogramos) por una operación de división en capas en un reactor fuertemente agitado continuo (durante 3 horas aproximadamente) con 1740 gramos de la solución de aluminato de sodio (relación ponderal Al/SiO<sub>2</sub> de 0,32%).

Una vez efectuada la división en capas, se añade a una parte (125 litros) de la torta desintegrada, 730 gramos de la solución de ácido metilglutárico previamente preparada (relación ponderal ácido metilglutárico/SiO<sub>2</sub> de 1,20%).

25 Esta parte tratada (que tiene un extracto seco del 22% en peso) de la torta desintegrada se seca después mediante un atomizador de conductos pulverizando la torta desintegrada a través de un conducto de 1,5 mm con una presión de 25 bar durante 35 minutos bajo las condiciones medias de caudal y de temperatura siguientes:

30 Temperatura de entrada media: 569°C

Temperatura de salida media: 159°C

Caudal medio: 211 l/h

35 Las características de la sílice S1 obtenida (en forma de bolas sustancialmente esféricas) son entonces las siguientes:

BET (m <sup>2</sup> /g)	157
Contenido de ácido policarboxílico + carboxilato (C) (%)	0,5
Contenido de aluminio (Al) (%)	0,34
Relación (R)	1,2
CTAB (m <sup>2</sup> /g)	151
γ <sub>s</sub> <sup>a</sup> (mJ/m <sup>2</sup> )	34
Recogida de agua (%)	8,7
Ø <sub>50</sub> (µm) después de la desaglomeración con ultrasonidos	3,1
Fd después de la desaglomeración con ultrasonidos	13,5
V2/V1 (%)	57
pH	5,2

40 **Ejemplo 2 (comparativo)**

La suspensión de sílice precipitada utilizada es una torta de sílice (que tiene un extracto seco del 23% en peso), obtenida al final de la etapa de filtración durante el procedimiento de preparación de la sílice Z1165MP.

45 Previamente a la operación de división en capas, se prepara una solución de ácido maleico a 100 g/l por solubilización en agua (a 35°C) bajo agitación de ácido maleico.

Se hace pasar la torta obtenida en la etapa de filtración por una operación de división en capas en un reactor fuertemente agitado continuo (durante 90 minutos aproximadamente) con adición a la torta de 4400 gramos de la solución de ácido maleico a 100 g/l (relación ponderal ácido maleico/SiO<sub>2</sub> de 1,0%).

50 Esta torta desintegrada (que tiene un extracto seco del 22% en peso) se seca después mediante un atomizador de conductos pulverizando la torta desintegrada a través de un conducto de 1,5 mm con una presión de 25 bar bajo las condiciones medias de caudal y de temperatura siguientes:

Temperatura de entrada media: 577°C

Temperatura de salida media: 157°C

5 Caudal medio: 220 l/h

Las características de la sílice C1 obtenida (en forma de bolas sustancialmente esféricas) son entonces las siguientes:

BET (m <sup>2</sup> /g)	169
Contenido de ácido policarboxílico + carboxilato (C) (%)	0,19
Contenido de aluminio (Al) (%)	< 0,05
Relación (R)	> 4,3
CTAB (m <sup>2</sup> /g)	178
γ <sub>s</sub> <sup>d</sup> (mJ/m <sup>2</sup> )	51
Ø <sub>50</sub> (µm) después de la desaglomeración con ultrasonidos	3,6
Fd después de la desaglomeración con ultrasonidos	19,3
V2/V1 (%)	58
pH	3,8

10

### Ejemplo 3

En un mezclador interno de tipo Haake (380 ml), se preparan las composiciones elastoméricas cuya constitución, expresada en parte en peso por 100 partes de elastómeros (pce), se indica en la tabla I siguiente:

15

Tabla I

Composición	Control 1	Composición 1
SBR (1)	103	103
BR (1)	25	25
Sílice C1 (2)	80	
Sílice S1 (3)		80
Agente de acoplamiento (4)	6,4	6,4
Negro de carbono (N330)	3,0	3,0
ZnO	2,5	2,5
Ácido esteárico	2	2
Antioxidante (5)	1,9	1,9
DPG (6)	1,5	1,5
CBS (7)	2	2
Azúfre	1,1	1,1

(1) SBR solution (Buna VSL5025-2 de la compañía Lanxess) con 50+/-4% de unidades vinilo; 25+/-2% de unidades estireno; Tg próxima a -20°C; 100 phr de SBR extendido con 37,5+/-2,8 % en peso de aceite / BR (Buna CB 25 de la compañía Lanxess)

(2) Sílice C1 (división en capas con adición de ácido maleico (ejemplo 2 – comparativo))

(3) Sílice S1 según la presente invención (división en capas con adición de aluminato de sodio, después adición de ácido metilglutárico después de la división en capas (ejemplo 1 anterior))

(4) TESPT (LUVOMAXX TESPT de la compañía LEHOSS France sarl)

(5) N-1,3-dimetilbutil-N-fenil-para-fenilendiamina (Santoflex 6-PPD de la compañía Flexsys)

(6) Difencilguanidina (Rhénogran DPG-80 de la compañía RheinChemie)

(7) N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida (Rhénogran CBS-80 de la compañía RheinChemie)

Procedimiento de preparación de las composiciones elastoméricas:

20

El procedimiento de preparación de las composiciones de caucho se lleva a cabo en dos fases de preparación sucesivas. Una primera fase consiste en una fase de trabajo termomecánico a alta temperatura. Está seguida de una segunda fase de trabajo mecánico a temperaturas inferiores a 110°C. Esta fase permite la introducción del sistema de vulcanización.

25

La primera fase se realiza mediante un aparato de mezclado, del tipo mezclador interno de marca Thermofischer Haake (capacidad de 380 ml). El coeficiente de relleno es de 0,6. La temperatura inicial y la velocidad de los rotores se fijan cada vez a fin de alcanzar unas temperaturas de caída de mezcla próximas a 140-160°C.

30

Descompuesta aquí en dos pasos, la primera fase permite incorporar en un primer paso, los elastómeros y después la carga de refuerzo (introducción fraccionada) con el agente de acoplamiento y el ácido esteárico. Para este paso, la duración está comprendida entre 4 y 10 minutos.

Después del enfriamiento de la mezcla (temperatura inferior a 100°C), un segundo paso permite incorporar el óxido de zinc y los agentes protectores/antioxidantes (6-PPD en particular). La duración de este paso está comprendida entre 2 y 5 minutos.

5 Después del enfriamiento de la mezcla (temperatura inferior a 100°C), la segunda fase permite la introducción del sistema de vulcanización (azufre y aceleradores, como el CBS). Se realiza en un mezclador de cilindros, precalentado a 50°C. La duración de esta fase está comprendida entre 2 y 6 minutos.

10 Cada mezcla final se calandra después en forma de placas de 2-3 mm de grosor.

En estas mezclas obtenidas denominadas crudas, una evaluación de sus propiedades reológicas permite optimizar la duración y la temperatura de vulcanización.

15 Después, se miden las propiedades mecánicas y dinámicas de las mezclas vulcanizadas en el óptimo de cocción (T98).

Propiedades reológicas

20 - viscosidad de las mezclas crudas:

La consistencia Mooney se mide sobre las composiciones en estado crudo a 100°C mediante un reómetro MV 2000 así como la determinación del porcentaje de relajación de tensión Mooney según la norma NF ISO 289.

25 El valor de la pareja leída al final de 4 minutos después de un precalentamiento de un minuto (Moonay Large (1+4) – a 100°C) se indica en la tabla II. El ensayo se realiza después de la confección de las mezclas crudas y después de un envejecimiento durante 3 semanas a una temperatura de 23 +/- 3°C.

Tabla II

30

Composiciones		Control 1	Composición 1
ML (1+4) - 100°C	Inicial	96	87
Relajación Mooney	Inicial	0,303	0,322
ML (1+4) - 100°C	Después de 3 semanas (23 +/- 3°C)	106	94
Relajación Mooney	Después de 3 semanas (23 +/- 3°C)	0,260	0,290

Se constata que la sílice S1 de la presente invención (composición 1) permite una reducción consecuente de la viscosidad con crudo inicial, con respecto al valor de la mezcla control.

35 Se constata también que la sílice S1 de la presente invención (composición 1) permite conservar la ventaja en viscosidad en crudo reducida, con respecto al valor de la mezcla control, después de 3 semanas de almacenamiento.

40 Este tipo de comportamiento en el tiempo es muy útil para el experto en la técnica en el caso de la utilización de mezclas de caucho que contienen sílice.

Reometría de las composiciones:

45 Las mediciones se realizan sobre las composiciones en estado crudo. Se ha llevado en la tabla III los resultados que se refieren al ensayo de reología llevado a cabo a 160°C mediante un reómetro ODR MONSANTO según la norma NF ISO 3417.

50 Según este ensayo, la composición a ensayar se coloca en la cámara de ensayo regulada a la temperatura de 160°C durante 30 minutos, y se mide la pareja resistente, opuesta por la composición, a una oscilación de baja amplitud (3°) de un rotor bicónico incluido en la cámara de ensayo, llenando la composición completamente la cámara considerada.

A partir de la curva de variación de la pareja en función del tiempo, se determina:

55 - la pareja mínima (Cmin) que refleja la viscosidad de la composición a la temperatura considerada;

- la pareja máxima (Cmax);

60 - la delta-pareja ( $\Delta C = Cmax - Cmin$ ) que refleja el porcentaje de reticulación conllevado por la acción del sistema de reticulación y, si llega el caso, unos agentes de acoplamiento;

- el tiempo T98 necesario para obtener un estado de vulcanización que corresponde al 98% de la vulcanización completa (este tipo se toma como óptimo de vulcanización);

- 5 - y el tiempo de tueste TS2 que corresponde al tiempo necesario para obtener una subida de 2 puntos por encima de la pareja mínima a la temperatura considerada (160°C) y que refleja el tiempo durante el cual es posible utilizar las mezclas crudas a esta temperatura sin tener iniciación de la vulcanización (la mezcla endurece a partir de TS2).

Los resultados obtenidos se indican en la tabla III.

10

Tabla III

Composiciones	Control 1	Composición 1
Cmin (dN.m)	21,9	19,7
Cmax (dN.m)	64,9	69,7
Delta pareja (dN.m)	43,0	50,0
TS2 (min)	4,7	6,1
T98 (min)	26,9	25,1

- 15 Se constata que la composición procedente de la invención (composición 1) presenta un conjunto satisfactorio de propiedades reológicas.

En particular, al mismo tiempo que tiene una viscosidad en crudo reducida, presenta un valor de pareja mínimo más bajo y un valor de pareja máximo más elevado, que los de la mezcla control, lo que traduce una mayor facilidad de utilización de la mezcla preparada.

20

La utilización de la sílice S1 de la presente invención (composición 1) permite reducir la viscosidad mínima (señal de una mejora de la viscosidad en crudo) con respecto a la mezcla control, sin penalizar el comportamiento de vulcanización.

- 25 Propiedades mecánicas de los vulcanizados:

Las mediciones se realizan sobre las composiciones vulcanizadas al óptimo (T98) para una temperatura de 160°C.

- 30 Los ensayos de tracción uni-axiales se realizan conforme a las indicaciones de la norma NF ISO 37 con unas probetas de tipo H2 a una velocidad de 500 mm/min sobre un aparato INSTRON 5564. Los módulos x%, que corresponden a la tensión medida a x% de deformación en tracción se expresan en MPa. Es posible determinar un índice de refuerzo (I.R.) igual a la relación entre los módulos al 300% de deformación y el módulo al 100% de deformación.

- 35 La medición de la dureza Shore A de los vulcanizados se realiza según las indicaciones de la norma ASTM D 2240. El valor dado se mide a 15 segundos.

Las propiedades medidas se reúnen en la tabla IV.

40

Tabla IV

Composiciones	Control 1	Composición 1
Módulo al 10% (Mpa)	0,7	0,6
Módulo al 100% (Mpa)	2,4	2,5
Módulo al 300% (Mpa)	12,5	15,4
I.R.	5,3	6,1
Dureza Shore A-15s (pts)	63	59

- 45 Se constata que la composición procedente de la invención (composición 1) presenta un compromiso satisfactorio de propiedades mecánicas con respecto a lo que se obtiene con la mezcla control.

La composición 1 presenta así unos módulos al 10% y al 100% relativamente bajos y un módulo al 300% relativamente elevado, dando como resultado un buen índice de refuerzo.

- 50 La utilización de una sílice S1 de la presente invención (composición 1) permite obtener un nivel de refuerzo satisfactorio con respecto a la mezcla control mejorando de manera significativa el módulo 300.

Propiedades dinámicas de los vulcanizados:



## ES 2 711 573 T3

Las propiedades dinámicas se miden sobre un viscoanalizador (Metravib VA3000), según la norma ASTM D5992.

5 Los valores de factor de pérdida ( $\tan \delta$ ) se registran en muestras vulcanizadas (probeta cilíndrica de 95 mm<sup>2</sup> de sección y de 14 mm de altura). La muestra se somete al principio a una pre-deformación del 10% y después a una deformación sinusoidal en compresión alternada de más o menos el 2%. Las mediciones se realizan a 60°C y a una frecuencia de 10 Hz.

Los resultados, presentados en la tabla V, son el factor de pérdida ( $\tan \delta$  - 60°C – 10 Hz).

10 Los valores del factor de pérdida ( $\tan \delta$ ) y de la amplitud de módulo elástico en cizallamiento dinámico ( $\Delta G'$ ) se registran en unas muestras vulcanizadas (probeta paralelepípedica de 8 mm<sup>2</sup> de sección y de 7 mm de altura). La muestra se somete a una deformación sinusoidal en doble cizallamiento alternada a una temperatura de 40°C y a una frecuencia de 10 Hz. Los procesos de barrido en amplitud de deformaciones se efectúan según un ciclo de ida-vuelta, que va del 0,1% al 50%, y después vuelve del 50% al 0,1%.

15 Los resultados presentados en la tabla V proceden del barrido en amplitud de deformaciones de vuelta y se refieren al valor máximo del factor de pérdida ( $\tan \delta$  max retorno - 40°C – 10 Hz) así como la amplitud del módulo elástico ( $\Delta G'$  – 40°C – 10 Hz) entre los valores al 0,1% y al 50% de deformación (efecto Payne).

20 Tabla V

Referencias	Control 1	Composición 1
Tan $\delta$ - 60°C - 10 Hz	0,143	0,124
$\Delta G'$ - 40°C - 10 Hz (MPa)	1,9	1,0
Tan $\delta$ max retorno- 40°C - 10 Hz	0,228	0,183

25 La utilización de una sílice S1 de la presente invención (composición 1) permite mejorar el valor máximo del factor de pérdida en compresión dinámica, la amplitud del módulo elástico o efecto Payne y el factor de pérdida Tan $\delta$  max retorno con respecto a la mezcla control.

30 El examen de las diferentes tablas II a V muestra que la composición conforme a la invención (composición 1) permite obtener un buen compromiso utilización/refuerzo/propiedades de histéresis con respecto a la mezcla control y especialmente una ganancia consecuente en viscosidad en crudo que queda estable al almacenamiento en el tiempo.

**REIVINDICACIONES**

1. Sílice precipitada, caracterizada por que posee:

5 - una superficie específica BET comprendida entre 45 y 550 m<sup>2</sup>/g, en particular entre 70 y 370 m<sup>2</sup>/g, particularmente entre 80 y 300 m<sup>2</sup>/g,

- un contenido (C) en ácido policarboxílico + carboxilato correspondiente, expresado en carbono total, de al menos un 0,15% en peso, en particular de al menos un 0,20% en peso,

10 - un contenido en aluminio (Al) de al menos un 0,20% en peso, en particular de al menos un 0,25% en peso, y por que presente a su superficie unas moléculas de ácido metilglutárico.

15 2. Sílice precipitada según la reivindicación 1, caracterizada por que posee una superficie específica BET comprendida entre 100 y 240 m<sup>2</sup>/g, particularmente entre 120 y 190 m<sup>2</sup>/g.

20 3. Sílice precipitada según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizada por que presenta un componente dispersivo de la energía de superficie  $\gamma_s^d$  inferior a 43 mJ/m<sup>2</sup>, particularmente inferior a 42 mJ/m<sup>2</sup>.

4. Sílice precipitada según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que presenta una recogida en agua superior al 6%, particularmente superior al 7%.

25 5. Procedimiento de preparación de una sílice precipitada, en el que:

- se hace reaccionar al menos un silicato con al menos un agente acidificante, a fin de obtener una suspensión de sílice precipitada,

30 - se filtra dicha suspensión de sílice precipitada, a fin de obtener una torta de filtración,

- se somete dicha torta de filtración a una operación de división en capas que comprende la adición de un compuesto del aluminio,

35 - después de la operación de división en capas, se procede preferentemente a una etapa de secado,

caracterizado por que se añade a la torta de filtración, durante o después de la operación de división en capas, ácido metilglutárico.

40 6. procedimiento de preparación de una sílice precipitada según la reivindicación 5, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:

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

45 (i) se forma un pie de cuba inicial que comprende al menos una parte de la cantidad total del silicato introducido en la reacción y un electrolito, siendo la concentración en silicato (expresada en SiO<sub>2</sub>) en dicho pie de cuba inicial inferior a 100 g/l y, preferentemente, siendo la concentración en electrolito en dicho pie de cuba inicial inferior a 19 g/l,

50 (ii) se añade el agente acidificante a dicho pie de cuba hasta la obtención de un valor del pH del medio de reacción de al menos 7,0, particularmente comprendido entre 7,0 y 8,5,

(iii) se añade al medio de reacción el agente acidificante y, llegado el caso, la cantidad restante del silicato,

55 - se filtra la suspensión de sílice obtenida,

- se somete la torta de filtración obtenida al final de la filtración a una operación de división en capas que comprende la adición de un compuesto del aluminio,

60 - se seca la torta de filtración así obtenida, que presenta preferentemente un porcentaje de materia seca de como máximo un 25% en peso,

caracterizándose dicho procedimiento por que se añade a la torta de filtración, o bien durante la operación de división en capas, o bien después de la operación de división en capas y antes de la etapa de secado, el ácido metilglutárico.

65

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 y 6, en el que, durante la operación de división en capas, el ácido metilglutárico y el compuesto de aluminio se añaden simultáneamente a la torta de filtración.
- 5 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 y 6, en el que, durante la operación de división en capas, el compuesto de aluminio se añade a la torta de filtración previamente a la adición del ácido metilglutárico.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 y 6, en el que el ácido metilglutárico se añade a la torta de filtración después de la operación de división en capas.
- 10 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 9, en el que una parte o la totalidad del ácido metilglutárico empleado está en forma de anhídrido, de éster, de sal (carboxilato) de metal alcalino o de sal (carboxilato) de amonio.
- 15 11. Utilización como carga de refuerzo para elastómeros, en particular para neumáticos, de una sílice precipitada según una de las reivindicaciones 1 a 4 u obtenida por el procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 10.
12. Composición de polímeros que comprende una sílice precipitada según una de las reivindicaciones 1 a 4 u obtenida por el procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 10.
- 20 13. Artículo que comprende al menos una composición según la reivindicación 12, consistiendo este artículo en una suela de zapatos, un revestimiento de suelos, una barrera a los gases, un material ignífugo, un rodillo de teleférico, una junta de aparatos electrodomésticos, una junta de conductos de líquidos o de gas, una junta de sistema de frenado, un conducto, una funda, un cable, un soporte de motor, un separador de batería, una cinta transportadora, una correa de transmisiones, o, preferentemente, un neumático.
- 25 14. Neumático según la reivindicación 13.