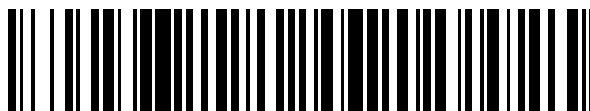


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 192**

51 Int. Cl.:

C01B 33/193 (2006.01)

C01B 33/18 (2006.01)

C09C 1/30 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C04B 14/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2015** **PCT/EP2015/053987**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2015** **WO15128401**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2015** **E 15708776 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019** **EP 3110756**

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

30 Prioridad:

28.02.2014 EP 14305290

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

21.11.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GUY, LAURENT;
NEVEU, SYLVAIN;
PINAULT, ANNE-LAURE;
PERIN, ERIC y
BOIVIN, CÉDRIC

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 732 192 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 modificada, sílice modificada 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 carga de refuerzo en polímeros. En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para la modificación de sílice precipitada que comprende el uso de ácidos policarboxílicos.

Antecedentes de la técnica

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

Se ha descubierto ahora que la adsorción de determinados ácidos policarboxílicos en sílice, en particular sílice precipitada, mejora el uso de dicha sílice precipitada en composiciones poliméricas. En particular, se ha descubierto que dicha sílice modificada proporciona una viscosidad en fusión reducida a las composiciones poliméricas sin comprometer las propiedades dinámicas y mecánicas de las mismas.

El uso de ácidos carboxílicos en un proceso para la fabricación de sílice precipitada se ha divulgado anteriormente. Por ejemplo, el documento US5800608 divulga un proceso en el que se puede añadir al medio de reacción la sal de aluminio de ácidos carboxílicos o policarboxílicos durante el proceso de precipitación de la sílice. El documento US2009214449 divulga la adición de un ácido carboxílico a la sílice precipitada antes o después de la etapa de disgregación de la torta de filtro.

El documento WO 99/52979 divulga una composición particulada de flujo libre que comprende sílice precipitada amorfa particulada; un aceite de proceso de hidrocarburos y un ácido carboxílico orgánico que tiene de 2 a 30 átomos de carbono. El aceite de proceso de hidrocarburos y el ácido carboxílico orgánico se adsorben en la sílice precipitada.

Sumario de la invención

Un primer objeto de la presente invención es un proceso para la preparación de una sílice modificada que comprende las etapas siguientes:

- proporcionar una sílice precipitada; y
- adsorber al menos un ácido policarboxílico en dicha sílice precipitada.

La expresión "sílice" se utiliza en el presente documento para referirse al dióxido de silicio, SiO₂. La sílice es sílice precipitada. La expresión "sílice precipitada" se utiliza para referirse a una sílice amorfa sintética, normalmente obtenida mediante un proceso en el que se precipita un silicato con un agente acidificante.

Según un proceso general, la sílice precipitada se prepara por medio de una reacción mediante 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, operación seguida de la separación del sólido resultante por filtración. Se obtiene así una torta de filtro que se seca, generalmente mediante atomización.

Se pueden emplear diversos procedimientos para la precipitación de sílice: en particular, la adición de un agente acidificante a un sedimento del silicato, o la adición simultánea, parcial o total, de un agente acidificante y del silicato a agua o a un sedimento de silicato ya presente en el recipiente.

Ejemplos notables, no limitantes, de procesos adecuados para la preparación de sílice precipitada se describen, por ejemplo, en los documentos EP396450A, EP520862A, EP647591A, EP670813A, EP670814A, EP901986A, EP762992A, EP762993A, EP917519A, EP983966A, EP1355856A, WO03/016215, WO2009/112458, WO2011/117400.

Se puede utilizar cualquier sílice precipitada en el proceso de la invención. Se pueden mencionar, por ejemplo, las sílices precipitadas disponibles comercialmente siguientes: Zeosil® 1165MP, Zeosil® 1115MP, Zeosil® Premium 200MP, Zeosil® 1085GR, Zeosil® 195HR, Zeosil® 165GR, Zeosil® 115GR, Zeosil® HRS 1200MP, Zeosil® 195GR, Zeosil® 185GR, Zeosil® 175GR, Zeosil® 125GR (todas disponibles comercialmente de Solvay), Ultrasil® 5000GR, Ultrasil® 7000GR, Ultrasil® 9000GR, Ultrasil® VN3GR, Hi-Sil® EZ 160G-D, Hi-Sil® EZ 150G, Hi-Sil® 190G, Hi-Sil® 200G-D, Hi-Sil® HDP-320G, Hi-Sil® 255CG-D, Zeopol® 8755LS, Zeopol® 8745, Newsil® 115GR, Newsil® 2000MP, Tokusil® 315.

Normalmente, la sílice se encuentra en forma de polvo, gránulos o perlas sustancialmente esféricas.

5 Normalmente, el tamaño promedio de dichas perlas es de al menos 50 μm , preferentemente de al menos 80 μm , especialmente de al menos 100 μm , por ejemplo de al menos 150 μm . El tamaño promedio medio de las perlas es generalmente no superior a 300 μm o incluso no superior a 270 μm . El tamaño medio se determina según la norma NF X 11507 (diciembre de 1970) mediante cribado en seco y determinación del diámetro correspondiente a una sobredimensión acumulativa del 50%.

10 Cuando se encuentra en forma de polvo, el tamaño promedio medio es de al menos 3 μm , preferentemente de al menos 10 μm , especialmente de al menos 15 μm . El tamaño promedio medio puede estar comprendido ventajosamente entre 15 y 60 μm .

15 Los gránulos generalmente tienen un tamaño de al menos 1 mm, por ejemplo uno comprendido entre 1 y 10 mm a lo largo de la dimensión principal.

20 La sílice precipitada tiene normalmente una superficie específica BET de al menos 45 m^2/g , en particular de al menos 60 m^2/g y preferentemente de al menos 75 m^2/g . En algunas formas de realización, la superficie específica BET puede ser incluso de al menos 100 m^2/g , preferentemente de al menos 120 m^2/g , y de forma más preferida de al menos 130 m^2/g .

La superficie específica BET generalmente es como máximo de 700 m^2/g , generalmente como máximo de 550 m^2/g , en particular como máximo de 370 m^2/g , e incluso como máximo de 300 m^2/g .

25 En algunas formas de realización la superficie específica BET puede ser como máximo de 240 m^2/g , en particular como máximo de 190 m^2/g , e incluso como máximo de 170 m^2/g . La superficie específica BET se determina según el procedimiento Brunauer - Emmett - Teller descrito 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, apéndice D (junio de 2010).

30 En general, la sílice precipitada tiene una superficie específica CTAB de entre 40 y 650 m^2/g , en particular de entre 70 y 450 m^2/g . En algunas formas de realización, la superficie específica CTAB puede encontrarse entre 80 y 310 m^2/g , por ejemplo entre 100 y 240 m^2/g . La superficie específica CTAB puede encontrarse, en particular, entre 130 y 200 m^2/g , por ejemplo entre 140 y 190 m^2/g . La superficie específica CTAB es la superficie externa, que puede determinarse según la norma NF ISO 5794-1, apéndice G (junio de 2010).

35 La sílice precipitada que se utiliza en el proceso de la invención, independientemente de su forma, por ejemplo perlas sustancialmente esféricas, polvo o gránulos, puede tener una distribución de poros, en lo sucesivo V2/V1, 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 75%, por ejemplo entre el 55% y el 70%, del volumen de poros generado por los poros con diámetros inferiores o iguales a 400 Å (V1). Este último volumen corresponde al volumen de poro útil de las cargas empleadas en el refuerzo de elastómeros. 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 Alternativamente, la sílice precipitada puede tener 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 menos del 50% del volumen de poros generado por los poros con diámetros inferiores o iguales a 400 Å (V1), normalmente menos del 50% y al menos el 20%.

50 Los volúmenes de poros y los diámetros de poros se miden normalmente mediante porosimetría de mercurio utilizando un porosímetro Micromeritics Autopore 9520 y se calculan mediante la relación de Washburn con un ángulo de contacto theta igual a 130° y una tensión 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 realizar la medición.

Según el procedimiento de la invención, se adsorbe al menos un ácido policarboxílico en la sílice precipitada tal como se ha definido anteriormente. La adsorción se puede llevar a cabo convenientemente según cualquier medio conocido en la técnica.

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

65 La etapa de impregnación de los gránulos o perlas con el, al menos un, ácido policarboxílico se puede llevar a cabo utilizando cualquier equipo adecuado. Por ejemplo, el ácido policarboxílico líquido o su dispersión o solución puede

pulverizarse sobre la sílice mantenida bajo agitación adecuada. Para la impregnación se puede utilizar un mezclador o una mezcladora interna de tipo Brabender.

Después de que el ácido policarboxílico líquido o su dispersión o solución se haya puesto en contacto con la sílice, se puede llevar a cabo opcionalmente un secado. El secado puede ser particularmente ventajoso cuando el, al menos un, ácido policarboxílico se encuentra en forma de una dispersión o solución en un vehículo líquido, ya sea acuoso u orgánico. En este último caso, el disolvente se elimina normalmente por evaporación.

Al final del proceso de la invención, se adsorbe al menos un ácido policarboxílico en la sílice precipitada.

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

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

Los ácidos policarboxílicos adecuados son ácidos policarboxílicos alifáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, que tienen de 2 a 20 átomos de carbono o ácidos policarboxílicos aromáticos. Los ácidos policarboxílicos pueden comprender opcionalmente grupos funcionales hidroxilo y/o átomos de halógeno. Normalmente, los ácidos policarboxílicos se seleccionan del grupo que consiste en ácidos policarboxílicos alifáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados que tienen de 2 a 16 átomos de carbono y de ácidos policarboxílicos aromáticos.

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

Ejemplos notables y no limitantes de ácidos policarboxílicos alifáticos lineales adecuados son los ácidos seleccionados del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido tricarbálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico.

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

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

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

Entre los ácidos policarboxílicos aromáticos, se pueden mencionar los ácidos ftálicos, es decir, ácido ftálico, ácido ortoftálico y ácido isoftálico, ácido trimésico, ácido trimelítico.

Preferentemente, el, al menos un, ácido policarboxílico para el proceso de la invención se selecciona del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido tricarbálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido metilglutárico, ácido dimetilglutárico, ácido málico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido tartárico.

El, al menos un, ácido policarboxílico puede seleccionarse convenientemente del grupo que consiste en ácido adípico, ácido succínico, ácido etilsuccínico, ácido glutárico, ácido metilglutárico, ácido oxálico y ácido cítrico.

Alternativamente, el, al menos un, ácido policarboxílico puede seleccionarse del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido tricarbálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido metilglutárico, ácido dimetilglutárico, ácido málico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido tartárico. Preferentemente, el, al menos un, ácido policarboxílico puede seleccionarse del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido metilglutárico, ácido dimetilglutárico, ácido málico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido tartárico. De forma incluso más preferida, el, al menos un, ácido policarboxílico puede seleccionarse del grupo que consiste en ácido

succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido metilglutárico, ácido dimetilglutárico, ácido málico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido tartárico.

- 5 En un aspecto de la forma de realización solo se adsorbe un policarboxílico en la sílice. Dicho ácido policarboxílico se puede seleccionar de la lista de ácidos policarboxílicos definidos anteriormente. Preferentemente, se selecciona del grupo que consiste en ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido metilglutárico, ácido dimetilglutárico, ácido metiladípico, ácido málico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido tartárico. De forma más preferida, se selecciona del
- 10 grupo que consiste en ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido metilglutárico, ácido dimetilglutárico, ácido metiladípico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido tartárico.

- 15 En otro aspecto de la forma de realización, se adsorbe en la sílice una mezcla de al menos dos ácidos policarboxílicos tal como se han definido anteriormente. La mezcla puede comprender dos, tres, cuatro o incluso más de cuatro ácidos policarboxílicos. Preferentemente, la mezcla comprende tres ácidos policarboxílicos tal como se han definido anteriormente. De forma más preferida, la mezcla comprende tres ácidos policarboxílicos seleccionados del grupo que consiste en los ácidos dicarboxílicos y los ácidos tricarboxílicos.

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

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

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

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

- 35 La cantidad de ácido succínico en la mezcla es igual o superior al 13,00% en peso, preferentemente igual o superior al 15,00% en peso e igual o inferior al 28,00% en peso, preferentemente igual o inferior al 25,00% en peso. Los porcentajes se refieren a la cantidad total de ácidos policarboxílicos en la mezcla. Dicha mezcla puede obtenerse ventajosamente a partir de un procedimiento de fabricación de ácido adípico.

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

- Preferentemente, la mezcla comprende una proporción principal de ácido metilglutárico con respecto al peso total combinado de ácido etilsuccínico y ácido adípico. Normalmente, la cantidad de ácido metilglutárico en la mezcla es al menos el 50,00% en peso; preferentemente es igual o superior al 60,00% en peso, de forma más preferida igual o superior al 80,00% en peso, de forma más preferida igual o superior al 90,00% en peso. La cantidad de ácido metilglutárico en la mezcla es igual o inferior al 97,00% en peso, preferentemente igual o inferior al 96,00% en peso, de forma más preferentemente igual o inferior al 95,50% en peso.

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

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

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

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

65

En cualquiera de las formas de realización descritas anteriormente, una parte o la totalidad de los grupos funcionales de ácido carboxílico puede encontrarse en forma de un derivado de ácido carboxílico, es decir, 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 utilizará en adelante para indicar los derivados de los grupos funcionales de ácido carboxílico tal como se han definido anteriormente.

Por lo tanto, en una primera forma de realización, la mezcla de ácidos policarboxílicos que se utiliza en el proceso de la invención puede comprender:

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

En una composición alternativa y ventajosa, la mezcla de ácidos policarboxílicos que se utiliza en el proceso de la invención puede comprender:

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

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

El, al menos un, ácido policarboxílico que se utiliza en la invención puede neutralizarse opcionalmente, por ejemplo, mediante reacción con una base tal como NaOH o KOH, antes de utilizarse en el proceso de la invención. Esto permite modificar el pH de la sílice resultante.

La cantidad del, al menos un, ácido policarboxílico que se añade a la sílice en el proceso de la invención es tal que, en el producto final, el contenido total (C) del, al menos un, ácido policarboxílico y/o de su carboxilato correspondiente, expresado como carbono total, es de al menos el 0,15% en peso con respecto a la cantidad de sílice (expresada como SiO₂). El contenido total (C) del, al menos un, ácido policarboxílico y/o de su carboxilato correspondiente es preferentemente de al menos el 0,20% en peso. El contenido total (C) del, al menos un, ácido policarboxílico y/o el 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, incluso de al menos el 0,45% en peso. El contenido total (C) del, al menos un, ácido policarboxílico y/o el carboxilato correspondiente, expresado como carbono total, no está particularmente limitado, aunque normalmente no supera el 10,00% en peso, en particular no supera el 5,00% en peso, en general no supera el 1,50% en peso o incluso el 1,00% en peso.

El contenido total del, al menos un, ácido policarboxílico y/o del carboxilato correspondiente, designado (C), expresado como carbono total, se puede medir en la sílice modificada utilizando un analizador de carbono/azufre, tal como el Horiba EMI 320 V2. El principio del analizador de carbono/azufre se basa en la combustión de una muestra sólida en una corriente de oxígeno en un horno de inducción (ajustado a aproximadamente 170 mA) y en presencia de aceleradores de la combustión (aproximadamente 2 gramos de tungsteno (en particular Lecocel 763-266) y aproximadamente 1 gramo de hierro). El carbono presente en la muestra que se va a analizar (peso de aproximadamente 0,2 gramos) se combina con el oxígeno para formar CO₂, CO. Estos gases se analizan subsiguientemente mediante un detector de infrarrojos. La humedad de la muestra y el agua producida durante estas reacciones de oxidación se eliminan haciendo pasar la misma sobre un cartucho que contiene un agente deshidratante (perclorato de magnesio) para que no interfiera con la medición por infrarrojos. El resultado se expresa como porcentaje en peso de elemento carbono.

La presencia del o de los ácidos policarboxílicos y/o del carboxilato correspondiente en la superficie de la sílice se puede determinar por la presencia de hombros característicos de los enlaces C-O y C=O, visibles en el espectro infrarrojo, obtenidos en particular por infrarrojo de superficie (transmisión) o infrarrojo de ATR de diamante (en particular entre 1540 y 1590 cm⁻¹ y entre 1380 y 1420 cm⁻¹ para C-O, y entre 1700 y 1750 cm⁻¹ para C=O). El análisis por infrarrojo de superficie (por transmisión) puede llevarse a cabo en un espectrómetro Bruker Equinox 55 sobre un gránulo de producto puro. El gránulo se obtiene normalmente después de moler la sílice como tal en un mortero de ágata y de granular a 2 T/cm² durante 10 segundos. El diámetro del gránulo es generalmente de 17 mm. El peso del gránulo se encuentra entre 10 y 20 mg. El gránulo así obtenido se dispone en la cámara de alto vacío (10⁻⁷ mbar) del espectrómetro durante una hora a temperatura ambiente antes del análisis por transmisión. La

adquisición se realiza a alto vacío (condiciones de adquisición: de 400 cm⁻¹ a 6000 cm⁻¹; número de barridos: 100; resolución: 2 cm⁻¹).

El análisis por ATR de diamante se puede realizar en un espectrómetro Bruker Tensor 27, y consiste en depositar sobre el diamante una punta de espátula de sílice molida previamente en un mortero de ágata y después ejercer una presión. El espectro infrarrojo se registra en el espectrómetro en 20 barridos, de 650 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹. La resolución es de 4 cm⁻¹.

La invención también se refiere a la sílice modificada obtenida mediante el procedimiento según la invención.

En general, la sílice modificada de la invención presenta, en su superficie, moléculas del, al menos un, ácido policarboxílico y/o del carboxilato correspondiente empleados en el proceso.

En consecuencia, un objeto adicional de la presente invención es, por lo tanto, una sílice modificada que comprende al menos un ácido policarboxílico, o un derivado del mismo, adsorbido en su superficie. La expresión "sílice modificada" se utiliza en el presente documento para referirse a sílice precipitada modificada.

La sílice modificada tiene un contenido total (C) del, al menos un, ácido policarboxílico y/o de su carboxilato correspondiente que es preferentemente de al menos el 0,20% en peso. El contenido total (C) del, al menos un, ácido policarboxílico y/o el 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 total (C) del, al menos un, ácido policarboxílico y/o el carboxilato correspondiente, expresado como carbono total, no está particularmente limitado, aunque normalmente no supera el 10,00% en peso, en particular no supera el 5,00% en peso, más generalmente, no supera el 1,50% en peso, ni incluso el 1,00% en peso.

En general, se ha observado que el área superficial específica (BET y CTAB), así como el tamaño de los poros y la distribución del tamaño de los poros de la sílice modificada son sustancialmente los mismos que los de la sílice originaria. Otras propiedades estructurales de la sílice precipitada no se ven afectadas, en general, por el proceso. De forma similar, los dopantes, por ejemplo Al, originariamente presentes en la sílice precipitada, estarán presentes en la sílice modificada.

La sílice modificada puede caracterizarse generalmente por un valor más reducido del componente dispersivo de la energía de superficie γ_s^d con respecto a la sílice originaria.

El componente dispersivo de la energía de superficie γ_s^d se determina mediante cromatografía de gases inversa sobre gránulos que tienen un tamaño promedio de 106 µm-250 µm.

La técnica utilizada para calcular el componente dispersivo de la energía de superficie γ_s^d es una cromatografía de gases inversa en dilución infinita (IGC-ID) a 110 °C utilizando una serie de alcanos (alcanos normales) que varían de 6 a 10 átomos de carbono, una técnica basada en cromatografía de gases pero en la que se invierten los papeles de la fase móvil y de la fase estacionaria (empaquetamiento). En este caso, la fase estacionaria presente en la columna se reemplaza por el material (sólido) que se va a analizar, en este caso la sílice precipitada. Con respecto a la fase móvil, esta consiste en el gas portador (helio) y 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 de sonda se inyecta en la columna, en una cantidad muy pequeña (dilución infinita), en forma de mezcla con metano. El metano se utiliza para determinar t_0 , el tiempo muerto de la columna.

El tiempo de retención neto (t_N) de la sonda inyectada se obtiene restando el tiempo muerto t_0 al tiempo de retención de la sonda. Físicamente, t_N corresponde al tiempo medio que la molécula de la sonda ha estado en contacto con la fase estacionaria (el sólido analizado). Por cada molécula de sonda inyectada, se miden tres tiempos de retención netos t_N . El valor medio y la desviación estándar correspondiente se utilizan para determinar los volúmenes de retención específicos (V_g^0) sobre la base de la relación siguiente (fórmula [1]).

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

fórmula [1]

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

El volumen de retención específico se utiliza subsiguientemente para calcular ΔG_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 ideales ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), sobre el sólido presente en la columna.

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

Esta cantidad ΔG_a es el punto de partida para la determinación del componente dispersivo de la energía de superficie (γ_s^d). Este último se obtiene trazando la línea recta que representa la variación en la entalpía libre de absorción (ΔG_a) en función del número de carbonos n_c de las sondas de n-alcano, tal como se muestra en la tabla siguiente.

Tabla 1

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

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

El componente dispersivo de la energía de superficie γ_s^d se relaciona a continuación con la entalpía libre de adsorción $\Delta G_a^{CH_2}$ del grupo metileno (Procedimiento de Dorris y Gray, J. Colloid Interface Sci., 77 (180), 353-362) mediante la relación siguiente:

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

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

Todas las definiciones y preferencias con respecto a la naturaleza del, al menos un, ácido policarboxílico, sus derivados y las mezclas definidas anteriormente con respecto al proceso para producir la sílice modificada se aplican igualmente a la sílice modificada de la invención.

La sílice modificada según la presente invención u obtenida mediante el procedimiento según la invención descrita anteriormente puede utilizarse en numerosas aplicaciones.

La sílice modificada puede emplearse, por ejemplo, como soporte de catalizador, como absorbente para materiales activos (en particular, soporte para líquidos, especialmente los que se utilizan en alimentos, tales como vitaminas (vitamina E) o cloruro de colina), en polímeros, especialmente elastómeros, composiciones, como agente viscosificante, texturizante o antiaglomerante, como componente separador de baterías, o como aditivo para pasta de dientes, hormigón o papel.

La sílice modificada de la invención se puede utilizar, en particular, como carga para composiciones poliméricas, proporcionando ventajosamente a las mismas una reducción de la viscosidad en fusión. Las propiedades dinámicas y mecánicas de dichas composiciones poliméricas se mantienen generalmente inalteradas, si es que no mejoran, con respecto a las composiciones poliméricas correspondientes que comprenden sílice de la técnica anterior.

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

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

5 En particular, se pueden mencionar, como posibles polímeros, polímeros de dieno, en particular elastómeros de dieno.

10 Por ejemplo, se pueden utilizar polímeros o copolímeros derivados de monómeros alifáticos o aromáticos, que comprenden al menos una insaturación (tales como, en particular, etileno, propileno, butadieno, isopreno, estireno, acrilonitrilo, isobutileno o acetato de vinilo), poli(acrilato de butilo), o sus mezclas; también se pueden mencionar elastómeros funcionalizados, es decir, elastómeros funcionalizados con grupos químicos ubicados a lo largo de la cadena macromolecular y/o en uno o más de sus extremos (por ejemplo, con grupos funcionales capaces de reaccionar con la superficie de la sílice) y polímeros halogenados. Se pueden mencionar poliamidas, homopolímeros y copolímeros de etileno, homopolímeros y copolímeros de propileno.

15 El polímero (copolímero) puede ser un polímero (copolímero) masivo, un látex polimérico (copolimérico) o también una solución polimérica (copolimérica) en agua o en cualquier otro líquido dispersante apropiado.

20 Entre los elastómeros de dieno se pueden mencionar, por ejemplo, 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 colgantes o grupos polares en el extremo de la cadena, que pueden interactuar con la sílice).

25 También se puede mencionar el caucho natural (NR) y el caucho natural epoxidado (ENR).

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

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

35 Ejemplos no limitantes de agentes de acoplamiento adecuados son, por ejemplo, polisulfuros de silano "simétricos" o "asimétricos"; se pueden mencionar, en particular, polisulfuros (en particular disulfuros, trisulfuros o tetrasulfuros) de bis(alcoxil (C₁-C₄)-alquil (C₁-C₄)-silil-alquilo (C₁-C₄)), 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 mencionar el tetrasulfuro de monoetoxidimetilsililpropilo. También se pueden mencionar silanos que comprenden grupos funcionales tiol enmascarados o libres.

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

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

50 La sílice modificada 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 polimérica.

55 No obstante, la sílice modificada según la invención puede combinarse 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 (disponible comercialmente de Solvay), una sílice precipitada tratada (por ejemplo, una sílice precipitada "dopada" utilizando un catión, tal como aluminio); otra carga inorgánica de refuerzo, tal como, por ejemplo, alúmina, incluso una carga orgánica de refuerzo, en particular negro de humo (opcionalmente cubierto con una capa inorgánica, por ejemplo de sílice). La sílice según la invención constituye entonces preferentemente al menos el 50% en peso, de hecho incluso al menos el 80% en peso, de la cantidad total de la carga de refuerzo.

60 Las composiciones que comprenden la sílice modificada de la invención se pueden utilizar para la fabricación de una serie de artículos. Ejemplos no limitantes de artículos acabados que comprenden al menos una de las composiciones poliméricas descritas anteriormente son, por ejemplo, suelas de calzado, revestimientos para pisos, barreras para gases, materiales ignífugos y también componentes de ingeniería, tales como rodillos para cables, sellos para electrodomésticos, sellos para tuberías para líquidos o gases, sellos para sistemas de frenado, tuberías (flexibles), revestimientos (en particular revestimientos de cables), cables, soportes de motor, 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).

La invención se describirá ahora con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos cuyo propósito es meramente ilustrativo y no limitante del alcance de la invención.

Ejemplos

Ejemplos 1 y 2

Se utilizó Zeosil®1165MP (disponible comercialmente de Solvay) con una superficie específica BET de 153 m²/g; una superficie específica CTAB de 160 m²/g; un contenido de Al del 0,33% en peso; un componente dispersivo de la energía de superficie γ_s^d de 48 mJ/m² y una relación V2/V1 de 60 como material de partida para la preparación de una sílice modificada.

Se preparó una solución en agua (al 34% en peso) de una mezcla de ácidos policarboxílicos disolviendo (a 35 °C) una mezcla de ácidos policarboxílicos que tenía la composición siguiente: el 94,8% en peso de ácido 2-metilglutárico, el 4,9% en peso de anhídrido etilsuccínico y el 0,2% en peso de ácido adípico, además del 0,1% en peso de otros materiales, y ajustando después el pH a 6,5 con una solución 10 M de NaOH.

Se dispusieron 400 g de Zeosil®1165MP en un mezclador de cuchillas (WAM MAP MLH 631002, volumen interno 2 l). La solución de la mezcla de ácidos policarboxílicos se inyectó en el mezclador que operaba a 150 rpm a través de una boquilla a una presión de 1 bar y a temperatura ambiente. La operación de inyección se llevó a cabo durante un período de 5 minutos a una velocidad de inyección de 3,3 ml/min para obtener una relación en peso de ácido policarboxílico/SiO₂ del 1,0%.

Siguiendo un procedimiento similar, se obtuvo una sílice modificada que tenía una relación en peso de ácido policarboxílico/SiO₂ del 1,5% inyectando una mezcla de ácidos policarboxílicos preparada disolviendo (a 35 °C) una mezcla de ácidos policarboxílicos que tenía la composición siguiente: el 94,8% en peso de ácido 2-metilglutárico, el 4,9% en peso de anhídrido etilsuccínico y el 0,2 % en peso de ácido adípico, además del 0,1% en peso de otros materiales, a una velocidad de inyección de 3,6 ml/min durante 5 minutos.

Las características de las sílices S1 y S2 de la invención obtenidas (en forma de perlas sustancialmente esféricas) fueron las siguientes:

	S1	S2
Contenido de ácido carboxílico + carboxilato (C) (%)	0,25	0,37
BET (m ² /g)	148	145
CTAB (m ² /g)	153	157
γ_s^d (mJ/m ²)	36	33
Absorción de agua (%)	9,5	8,9
V2/V1 (%)	59	60
pH	6,1	4,6

Ejemplos 3 y 4 y ejemplo comparativo 1

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

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

BR: aceite Buna CB 25 de Lanxess

CS1: Sílice Zeosil®1165 MP disponible comercialmente de Solvay

S1: sílice modificada preparada según el proceso de la presente invención tal como se describe en el ejemplo 1

S2: sílice modificada preparada según el proceso de la presente invención tal como se describe en el ejemplo 2

Agente de acoplamiento: Luvomaxx TESPT de Lehigh France saril

Plastificante: plastificante nafténico Nyltex 4700 de Nynas

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

DPG: difenilguanidina; Rhenogran DPG-80 de RheinChemie

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

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

La preparación de las composiciones se llevó a cabo en dos fases de preparación sucesivas: una primera fase que consiste en un procesamiento termomecánico a alta temperatura, seguida de una segunda fase de procesamiento mecánico a temperaturas inferiores a 110 °C. Esta fase posibilita la introducción del sistema de vulcanización.

La primera fase se llevó a cabo utilizando un dispositivo de mezclado, de tipo mezcladora interna, de la marca Brabender (capacidad de 380 ml). El coeficiente de llenado fue de 0,6. La temperatura inicial y la velocidad de los rotores se ajustaron en cada ocasión para lograr temperaturas de caída de la mezcla de aproximadamente 140-170 °C.

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

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

Después de enfriar la mezcla (a 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 a 50 °C. La duración de esta fase fue de entre 2 y 6 minutos.

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

Tabla I

Composición	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1
SBR	103,0	103,0	103,0
BR	25,0	25,0	25,0
S1	80,0		
S2		80,0	
CS1			80,0
Agente de acoplamiento	6,4	6,4	6,4
Plastificante	7,0	7,0	7,0
Negro de humo (N330)	3,0	3,0	3,0
ZnO	2,5	2,5	2,5
Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0
Antioxidante	1,9	1,9	1,9
DPG	1,5	1,5	1,5
CBS	2,0	2,0	2,0
Azufre	1,1	1,1	1,1

Subsiguientemente, se midieron las propiedades mecánicas y dinámicas de las mezclas vulcanizadas en el óptimo de curado (T98) según el procedimiento general siguiente.

Propiedades reológicas

Viscosidad de las mezclas brutas

- 5 La viscosidad Mooney se midió en las composiciones en estado bruto a 100 °C utilizando un reómetro MV 2000. La velocidad de tensión-relajación de Mooney fue según la norma NF ISO 289.

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

Tabla II

Composiciones		Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comp. 1
ML (1 + 4) - 100 °C	Inicial	74	73	82
Relajación de Mooney	Inicial	0,340	0,324	0,304
ML (1 + 4) - 100 °C	Después de 7 días (23 +/- 3 °C)	83	83	102
Relajación de Mooney	Después de 7 días (23 +/- 3 °C)	0,297	0,284	0,233
ML (1 + 4) -100 °C	Después de 21 días (23 +/- 3 °C)	83	82	104
Relajación de Mooney	Después de 21 días (23 +/- 3 °C)	0,295	0,288	0,250

- 15 Las composiciones que comprenden las sílices modificadas S1 y S2 de la presente invención tienen una viscosidad en bruto inicial significativamente reducida con respecto a las composiciones que comprenden una sílice precipitada de la técnica anterior (Ejemplo comp. 1). La viscosidad reducida de las composiciones que comprenden las sílices S1 y S2 con respecto a las composiciones de referencia se mantiene más constante incluso después del envejecimiento. También se observa una relajación de Mooney satisfactoria a lo largo del tiempo.

20 Ensayo de reometría

25 Las mediciones se llevaron a cabo en las composiciones descritas anteriormente en estado bruto. El ensayo de reología se llevó a cabo a 160 °C utilizando un reómetro Monsanto ODR según la norma NF ISO 3417. Según este ensayo, la composición se dispuso en la cámara de ensayo (llenando completamente la cámara) regulada a la temperatura de 160 °C durante 30 minutos, y se midió el par de torsión resistivo opuesto por la composición a una oscilación de baja amplitud (3°) de un rotor bicónico incluido en la cámara de ensayo.

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

- el par de torsión mínimo (Tmin), que refleja la viscosidad de la composición a la temperatura en cuestión;
- el par de torsión máximo (Tmax);
- 35 - 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 sea necesario, de los agentes de acoplamiento;
- el tiempo T98 necesario para obtener un grado de vulcanización correspondiente al 98% de la vulcanización completa (este tiempo se toma como óptimo de vulcanización); y
- 40 - el tiempo de prevulcanización TS2, correspondiente al tiempo que se requiere para un aumento del par de torsión de 2 puntos por encima del par de torsión mínimo a la temperatura en cuestión (160 °C) y refleja el tiempo durante el cual es posible procesar la mezcla bruta a esta temperatura sin que tenga lugar la iniciación de la vulcanización.
- 45

Los resultados obtenidos para las composiciones de los ejemplos 3 y 4 y el ejemplo comparativo 1 se muestran en la tabla III.

50 Tabla III

	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1
Tmin (dN.m)	15,5	14,8	17,9
Tmax (dN.m)	59,3	59,5	59,2

	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1
Delta del par de torsión (dN.m)	43,8	44,7	41,3
TS2 (min)	5,4	5,9	4,0
T98 (min)	23,6	24,4	26,7
T98-T2 (min)	11,1	12,0	14,0

Se encontró que las composiciones que comprenden la sílice modificada de la invención (ejemplos 3 y 4) muestran una combinación satisfactoria de propiedades reológicas.

- 5 En particular, aunque tenían una viscosidad en bruto reducida (tal como se expuso anteriormente), mostraron un valor de par de torsión mínimo más bajo, lo que refleja una mayor capacidad de procesamiento de la composición.

10 El mayor tiempo de prevulcanización de las composiciones de los ejemplos 3 y 4 también indica que dichas composiciones son más fáciles de procesar con respecto a las composiciones que utilizan sílice no modificada de la técnica anterior.

Determinación de las propiedades mecánicas

- 15 Las mediciones se llevaron a cabo sobre las composiciones vulcanizadas de forma óptima (T98) obtenidas a una temperatura de 160 °C.

20 Los ensayos de tracción uniaxial se llevaron a cabo según la norma NF ISO 37 con muestras de ensayo de tipo H2 a una velocidad de 500 mm/min en un dispositivo Instron 5564. Los módulos de % de x, correspondientes a la tensión medida en % de x de la tensión de tracción, se expresaron en MPa.

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

- 25 La medición de la dureza Shore A en los vulcanizados se realizó según la norma ASTM D 2240, utilizando un tiempo de medición de 15 segundos. Las propiedades se presentan en la tabla IV.

Tabla IV

Composiciones	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comp. 1
Módulo al 10% (MPa)	0,4	0,4	0,5
Módulo al 100% (MPa)	2,1	2,1	2,1
Módulo al 300% (MPa)	12,1	11,6	11,6
Resistencia a la rotura (MPa)	19,2	18,1	18,4
Deformación a la rotura (%)	407	401	406
IR	5,8	5,5	5,5
Dureza Shore A - 15 s (pts)	57	57	59

- 30 Se encontró que las composiciones que comprenden la sílice modificada de la invención (ejemplos 3 y 4) muestran un buen compromiso en propiedades mecánicas, con respecto a lo que se obtiene con la composición de referencia.

Determinación de las propiedades dinámicas

- 35 Las propiedades dinámicas se midieron en un analizador de viscosidad (Metravib VA3000) según la norma ASTM D5992.

40 Los valores para el factor de pérdida ($\tan \delta$) y el módulo complejo dinámico de compresión (E^*) se registraron en muestras vulcanizadas (espécimen de ensayo cilíndrico con una sección transversal de 95 mm² y una altura de 14 mm). La muestra se sometió al inicio a una deformación previa del 10% y después a una deformación sinusoidal en compresión alterna de más o menos el 2%. Las mediciones se llevaron a cabo a 60 °C y a una frecuencia de 10 Hz. Los datos obtenidos para las composiciones de los ejemplos 3 y 4 y el ejemplo comparativo 1 se presentan en la tabla V.

45

Tabla V

Composiciones	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1
E*, 60 °C, 10 Hz (MPa)	6,4	6,6	7,2
Tan δ, 60 °C, 10 Hz	0,118	0,120	0,137

El uso de la sílice modificada S1 y S2 de la presente invención (ejemplos 3 y 4) posibilita mejorar el valor máximo del factor de pérdida con respecto a la mezcla de control.

Los datos de las tablas II a V muestran que las composiciones que comprenden la sílice modificada de la invención se caracterizan por un buen compromiso entre las propiedades de procesamiento, de refuerzo y de histéresis, con respecto a las composiciones de referencia, en particular con una ganancia en viscosidad en bruto, tiempo de prevulcanización y velocidad de vulcanización.

Ejemplo 5

Se utilizó Zeosil®165GR (disponible comercialmente de Solvay) con una superficie específica BET de 154 m²/g; una superficie específica CTAB de 150 m²/g y un contenido de Al del 0,32% en peso como material de partida para la preparación de una sílice modificada.

Se preparó una solución en agua (al 34% en peso) de una mezcla de ácidos policarboxílicos disolviendo (a 35 °C) una mezcla de ácidos policarboxílicos que tenía la composición siguiente: el 94,8% en peso de ácido 2-metilglutárico, el 4,9% en peso de anhídrido etilsuccínico y el 0,2% en peso de ácido adípico, además del 0,1% en peso de otros materiales.

Se dispusieron 700 g de Zeosil®165GR en un mezclador. La solución de la mezcla de ácidos policarboxílicos se inyectó en el mezclador a través de una boquilla a una presión de 1 bar y a temperatura ambiente. La operación de inyección se llevó a cabo durante un período de 12 minutos a una velocidad de inyección de 2 ml/min para obtener una relación en peso de ácido policarboxílico/SiO₂ del 1,2%.

Las características de la sílice S3 de la invención obtenida (en forma de perlas sustancialmente esféricas) fueron las siguientes:

	S3
Contenido de ácido carboxílico + carboxilato (C) (%)	0,42
BET (m ² /g)	158
CTAB (m ² /g)	160
γ _s ^a (mJ/m ²)	36
Absorción de agua (%)	8,7

Ejemplo 6 y ejemplo comparativo 2

Siguiendo el procedimiento de los ejemplos 3 y 4 y utilizando los mismos materiales, se prepararon las composiciones elastoméricas siguientes basadas en SBR, en las que CS2 designa Zeosil®165GR.

Tabla VI

Composición	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 2
SBR	103,0	103,0
BR	25,0	25,0
S3	80,0	
CS2		80,0
Agente de acoplamiento	6,4	6,4
Plastificante	7,0	7,0
Negro de humo (N330)	3,0	3,0
ZnO	2,5	2,5

Composición	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 2
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

Subsiguientemente, se midieron las propiedades mecánicas y dinámicas de las mezclas vulcanizadas en el óptimo de curado (T98) según el procedimiento general descrito anteriormente. Los resultados se presentan en las tablas VII a X.

5

Tabla VII

Composiciones		Ejemplo 6	Ejemplo comp. 2
ML (1 + 4) - 100 °C	Inicial	75	80
Relajación de Mooney	Inicial	0,336	0,322
ML (1 + 4) - 100 °C	Después de 8 días (23 +/- 3 °C)	77	86
Relajación de Mooney	Después de 8 días (23 +/- 3 °C)	0,327	0,300

10 Las composiciones que comprenden la sílice modificada S3 tienen una viscosidad en bruto inicial más baja con respecto a la composición que comprende una sílice precipitada de la técnica anterior (Ejemplo comp. 2).

Tabla VIII

15

	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 2
Tmin (dN.m)	15,8	16,6
Tmax (dN.m)	58,5	65,5
Delta del par de torsión (dN.m)	42,7	48,9
TS2 (min)	5,8	4,4
T98 (min)	26,7	20,5
T98-T2 (min)	21,0	16,1

Se encontró que las composiciones que comprenden la sílice modificada de la invención (ejemplo 6) mostraron un valor del par de torsión mínimo más bajo, lo que refleja una mayor capacidad de procesamiento de la composición.

20

Tabla IX

Composiciones	Ejemplo 6	Ejemplo comp. 2
Módulo al 10% (MPa)	0,6	0,6
Módulo al 100% (MPa)	2,5	2,4
Módulo al 300% (MPa)	12,9	11,9
Resistencia a la rotura (MPa)	21,4	20,9
Deformación a la rotura (%)	433	450
IR	5,2	5,0
Dureza Shore A - 15 s (pts)	57	58

25

Tabla X

Composiciones	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 2
E*, 60 °C, 10 Hz (MPa)	6,3	6,6
Tan δ, 60 °C, 10 Hz	0,116	0,117

- 5 Los datos de las tablas VII a X muestran que las composiciones que comprenden la sílice modificada S3 de la invención se caracterizan por una ganancia en la viscosidad en bruto y el tiempo de prevulcanización, al tiempo que mantienen propiedades mecánicas y dinámicas.

REIVINDICACIONES

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

5 - proporcionar una sílice precipitada; y

10 - adsorber en dicha sílice precipitada al menos un ácido policarboxílico seleccionado del grupo que consiste en ácido malónico, ácido tricarbálico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido oxalosuccínico, ácido metilglutárico, ácido dimetilglutárico, ácido metiladípico,

en el que la adsorción se obtiene impregnando gránulos o perlas de la sílice precipitada con al menos un ácido policarboxílico en estado líquido o en una forma en la que se encuentre dispersado o en solución en un disolvente.

15 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la sílice precipitada tiene una BET de entre 45 y 700 m²/g.

3. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el, al menos un, ácido policarboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácido metiladípico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido metilglutárico, ácido dimetilglutárico.

20 4. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad del, al menos un, ácido policarboxílico adsorbido en la sílice es tal que el contenido total (C) del, al menos un, ácido carboxílico y/o su carboxilato correspondiente, expresado como carbono total, es de al menos el 0,15% en peso con respecto a la cantidad de sílice (expresada como SiO₂).

25 5. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende la etapa de preparar una sílice precipitada mediante una reacción de precipitación entre un silicato y un agente acidificante para obtener una suspensión de sílice, recuperar la sílice de la suspensión y secar la sílice.

30 6. Una sílice precipitada modificada que comprende al menos el 0,15% en peso expresado como carbono total con respecto a la cantidad de sílice (expresada como SiO₂) de al menos un ácido policarboxílico adsorbido y/o de su carboxilato correspondiente obtenido mediante el proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el, al menos un, ácido policarboxílico y/o carboxilato adsorbido se selecciona del grupo que consiste en ácido tricarbálico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido oxalosuccínico, ácido metilglutárico, ácido dimetilglutárico, ácido metiladípico.

40 7. La sílice modificada de la reivindicación 6, en la que el, al menos un, ácido policarboxílico adsorbido se selecciona del grupo que consiste en ácido metiladípico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido metilglutárico, ácido dimetilglutárico.

8. Uso como carga de refuerzo para polímeros de la sílice modificada obtenida mediante el proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o de una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 7.

45 9. Una composición polimérica que comprende la sílice modificada obtenida mediante el proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o de una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 7.

10. Un artículo que comprende al menos una composición según la reivindicación 9.

50 11. El artículo de la reivindicación 10, que consiste en una suela de calzado, una cubierta de piso, una barrera para gases, un material ignífugo, un rodillo para cables, un sello para electrodomésticos, un sello para tuberías para líquidos o gases, un sello de un sistema de frenos, una tubería, un revestimiento, un cable, un soporte de motor, un separador de batería, una cinta transportadora, una correa de transmisión o, preferentemente, un neumático.