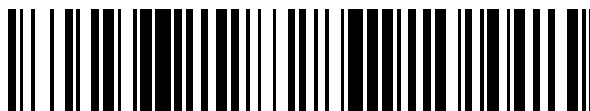


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 735 098**

51 Int. Cl.:

C01B 33/193 (2006.01)
C01B 33/187 (2006.01)
C09C 1/30 (2006.01)
C04B 26/02 (2006.01)
C04B 111/60 (2006.01)
C04B 14/06 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.02.2015 PCT/EP2015/052916**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015 WO15121329**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2015 E 15703996 (7)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 3105180**

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

30 Prioridad:

14.02.2014 EP 14305195
02.04.2014 EP 14305483

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.12.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 735 098 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

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

5 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 que comprende el uso de ácidos carboxílicos.

10

Antecedentes

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

15

Según un proceso general, la sílice precipitada se prepara por medio de una reacción mediante la que se precipita un silicato, tal como el silicato de un metal alcalino, por ejemplo silicato de sodio, 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 generalmente se somete a una operación de licuefacción antes de secarla, generalmente por 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. Un ejemplo se proporciona, por ejemplo, en el documento US2013/171051.

20

25

El uso de ácidos carboxílicos en la preparación de sílice precipitada se ha divulgado anteriormente, por ejemplo, en el documento WO 2006/125927 que divulga el uso de un ácido carboxílico antes o después de la etapa de disgregación de la torta de filtro. El documento WO 99/52979 divulga una composición de partículas de flujo libre que comprende sílice precipitada amorfa en partículas; 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 están adsorbidos sobre la sílice precipitada.

30

Se ha encontrado ahora que el uso de determinados ácidos policarboxílicos durante o después de la etapa de disgregación de la torta de filtro proporciona sílices precipitadas que, cuando se utilizan en composiciones poliméricas, proporcionan una viscosidad reducida y propiedades dinámicas y mecánicas similares o mejores con respecto a las sílices precipitadas previamente conocidas.

35

Descripción de la invención

Un primer objeto de la presente invención es un proceso según la reivindicación 1 para la producción de sílice precipitada que comprende las etapas siguientes:

40

- hacer reaccionar al menos un silicato con al menos un agente acidificante para proporcionar una suspensión de sílice;

45

- someter dicha suspensión de sílice a filtración para proporcionar una torta de filtro;

- someter dicha torta de filtro a una etapa de licuefacción, que comprende opcionalmente la adición de un compuesto de aluminio, para obtener una suspensión de sílice precipitada; y

50

- opcionalmente, secar la sílice precipitada obtenida después de la etapa de licuefacción; añadiéndose al menos un ácido policarboxílico a la torta de filtro durante o después de la etapa de licuefacción, seleccionándose dicho ácido policarboxílico del grupo que consiste en los ácidos policarboxílicos alifáticos lineales o ramificados, saturados o insaturados, que tienen de 5 a 20 átomos de carbono y los ácidos policarboxílicos aromáticos, con la condición de que, cuando la etapa de licuefacción comprende la adición de un compuesto de aluminio, dicho ácido policarboxílico no se selecciona del grupo que consiste en ácido metilglutárico y de las mezclas de ácidos policarboxílicos.

55

Según el proceso de la invención, la torta de filtro se somete a una etapa de licuefacción durante o después de la cual se añade al menos un ácido policarboxílico tal como se ha definido anteriormente a la torta de filtro.

60

La etapa de licuefacción puede comprender la adición a la torta de filtro de un compuesto de aluminio.

El término "licuefacción" indica en el presente documento un proceso en el que un sólido, es decir, la torta de filtro, se convierte en una masa similar a un fluido. Las expresiones "etapa de licuefacción", "operación de licuefacción" o "disgregación" denotan indistintamente un proceso en el que la torta de filtro se transforma en una suspensión fluida,

65

que después se puede secar fácilmente. Después de la etapa de licuefacción, la torta de filtración se encuentra en una forma fluida, similar a un fluido, y la sílice precipitada se encuentra en suspensión.

5 La torta de filtro sometida a la etapa de licuefacción puede ser una mezcla de más de una torta de filtro, cada una obtenida a partir de la filtración de una suspensión de sílice, o una parte de la suspensión de sílice, obtenida a partir de la etapa de precipitación. La torta del filtro se puede lavar o enjuagar opcionalmente antes de la etapa de licuefacción.

10 Según una primera forma de realización del proceso de la invención, no se añade compuesto de aluminio a la torta de filtro durante la etapa de licuefacción. La etapa de licuefacción comprende normalmente un tratamiento mecánico que da como resultado una reducción de la granulometría de la sílice en suspensión. Dicho tratamiento mecánico puede llevarse a cabo haciendo pasar la torta de filtro a través de un molino de tipo coloidal o un molino de bolas. La mezcla que se obtiene después de la etapa de licuefacción se denomina en lo sucesivo "suspensión de sílice precipitada". El, al menos un, ácido policarboxílico puede añadirse a la torta de filtro durante o después de que haya tenido lugar el tratamiento mecánico.

15 En una forma de realización alternativa de la invención, la etapa de licuefacción se lleva a cabo sometiendo la torta del filtro a una acción química mediante la adición de un compuesto de aluminio, por ejemplo aluminato de sodio, y de al menos un ácido policarboxílico, con la exclusión de cualquier ácido metilglutárico y de mezclas de ácidos policarboxílicos, preferentemente acoplada con una acción mecánica tal como se ha descrito anteriormente.

20 En un primer aspecto de dicha forma de realización alternativa, el compuesto de aluminio y el, al menos un, ácido policarboxílico, con la exclusión de cualquier ácido metilglutárico y de mezclas de ácidos policarboxílicos, se añaden simultáneamente a la torta de filtro durante la etapa de licuefacción (coadición).

25 En un segundo aspecto, durante la etapa de licuefacción, el compuesto de aluminio se añade a la torta de filtro antes de la adición del, al menos un, ácido policarboxílico, con la exclusión de cualquier ácido metilglutárico y de mezclas de ácidos policarboxílicos.

30 En un tercer aspecto, preferido, la etapa de licuefacción se lleva a cabo sometiendo la torta de filtro a una acción química mediante la adición de un compuesto de aluminio, preferentemente acoplada con una acción mecánica tal como se ha descrito anteriormente. En este tercer aspecto, se añade al menos un ácido policarboxílico, con la exclusión de cualquier ácido metilglutárico y de mezclas de ácidos policarboxílicos, después de la etapa de licuefacción, a la suspensión de sílice precipitada, es decir, a la torta de filtro disgregada.

35 El compuesto de aluminio se elige normalmente entre aluminatos de metales alcalinos. En particular, el compuesto de aluminio es aluminato de sodio.

40 Cuando se añade un compuesto de aluminio a la torta del filtro durante la operación de licuefacción, la cantidad es generalmente tal que la relación de compuesto de aluminio con respecto a cantidad de sílice, expresada como SiO_2 , presente en la torta de filtración se encuentra entre el 0,20% y el 0,75%, preferentemente entre el 0,20% y el 0,50% en peso, de forma más preferida entre el 0,25% y el 0,45% en peso.

45 Según el proceso de la invención, se añade al menos un ácido policarboxílico a la sílice durante o después de la etapa de licuefacción.

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

55 Los ácidos policarboxílicos adecuados para el proceso 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 procedimiento de la invención se seleccionan del grupo que consiste en los ácidos dicarboxílicos y los ácidos tricarboxílicos.

60 El, al menos un, ácido policarboxílico adecuado para el proceso de la invención se selecciona de entre los ácidos policarboxílicos alifáticos lineales o ramificados, saturados o insaturados, que tienen de 5 a 20 átomos de carbono y de entre los ácidos policarboxílicos aromáticos, con la excepción del grupo que consiste en ácido metilglutárico y de las mezclas de ácido policarboxílico, en particular las mezclas de ácido adípico, ácido succínico, ácido etilsuccínico, ácido glutárico, ácido metilglutárico, ácido oxálico y ácido cítrico cuando la etapa de licuefacción se lleva a cabo en presencia de un compuesto de aluminio.

65 Así, cuando la etapa de licuefacción se lleva a cabo en presencia de un compuesto de aluminio, el, al menos un, ácido policarboxílico no es ningún ácido metilglutárico y ninguna de las mezclas de ácido policarboxílico, en particular las mezclas que consisten en al menos dos de los ácidos seleccionados del grupo que consiste en ácido adípico, ácido succínico, ácido etilsuccínico, ácido glutárico, ácido metilglutárico, ácido oxálico y ácido cítrico

Las mezclas de al menos un ácido policarboxílico con otros ácidos, por ejemplo ácidos monocarboxílicos, no están excluidas de la invención.

5 La expresión "ácido metilglutámico" se usa en el presente documento para indicar tanto el ácido 2-metilglutámico como el ácido 3-metilglutámico, así como mezclas de los dos isómeros en cualquier proporción. La expresión "ácido 2-metilglutámico" se usa en el presente documento para indicar las formas (S) y (R) del compuesto, así como su mezcla racémica.

10 El, al menos un, ácido policarboxílico puede comprender opcionalmente grupos funcionales de hidroxilo y/o átomos de halógeno. Los ácidos policarboxílicos alifáticos pueden comprender opcionalmente heteroátomos en la cadena principal, por ejemplo, N, S. Normalmente, el, al menos un, ácido policarboxílico se selecciona del grupo que consiste en los ácidos policarboxílicos alifáticos lineales o ramificados, saturados o insaturados, y los ácidos policarboxílicos aromáticos que tienen de 5 a 16 átomos de carbono.

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

Ejemplos notables, no limitantes, de ácidos policarboxílicos alifáticos lineales adecuados son los ácidos seleccionados del grupo que consiste en ácido glutámico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico.

25 Entre los ácidos policarboxílicos ramificados se pueden mencionar ácido metiladípico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido oxalosuccínico, ácido dimetilglutámico.

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

Entre los ácidos policarboxílicos que comprenden grupos funcionales de hidroxilo se pueden mencionar ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido tartárico.

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

40 Preferentemente, el, al menos un, ácido policarboxílico para el proceso de la invención se selecciona del grupo que consiste en ácido glutámico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido metiladípico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido dimetilglutámico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido tartárico.

45 Preferentemente, el, al menos un, ácido policarboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácido glutámico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido metiladípico, ácido metilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido metilglutámico, ácido dimetilglutámico, ácido isocítrico, ácido tartárico.

El, al menos un, ácido policarboxílico puede ser ácido adípico.

50 El, al menos un, ácido policarboxílico puede ser ácido metiladípico, en particular ácido 3-metiladípico.

El, al menos un, ácido policarboxílico puede ser ácido metilsuccínico.

El, al menos un, ácido policarboxílico puede ser ácido cítrico o ácido isocítrico.

55 Una parte o la totalidad del, al menos un, grupo funcional de ácido policarboxílico puede encontrarse en forma de un derivado de ácido carboxílico, es decir, en forma de un anhídrido, un éster o una sal, por ejemplo la sal de un metal alcalino (por ejemplo, sodio o potasio) o una sal de amonio. El término "carboxilato" se utilizará a continuación para indicar los derivados de los grupos funcionales de ácido carboxílico tal como se han definido anteriormente.

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

65 El, al menos un, ácido policarboxílico se puede añadir a la torta de filtro durante o después de la etapa de licuefacción del proceso en forma de una solución acuosa.

La cantidad del, al menos un, ácido policarboxílico añadida a la torta de filtro en el proceso de la invención, calculada con respecto a la cantidad de sílice (expresada en términos de SiO_2) presente en la torta de filtro, es generalmente de al menos el 0,50% en peso, incluso de al menos el 0,60% en peso, preferentemente de al menos el 0,70% en peso, de forma más preferida de al menos el 0,75% en peso. La cantidad del, al menos un, ácido policarboxílico añadido a la torta de filtro no supera normalmente el 2,50% en peso, preferentemente el 2,00% en peso, de forma más preferida el 1,75% en peso y de forma incluso más preferida no supera el 1,50% en peso, con respecto a la cantidad de sílice (expresada en términos de SiO_2) presente en la torta de filtro. La cantidad del, al menos un, ácido policarboxílico añadido a la torta de filtro puede encontrarse normalmente en el intervalo del 0,50% en peso al 2,00% en peso, incluso del 0,60% en peso al 1,75% en peso con respecto a la cantidad de sílice (expresada en términos de SiO_2) presente en la torta de filtro.

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

Cuando se utiliza un secador por pulverización de boquilla, la sílice precipitada se encuentra generalmente en forma de perlas aproximadamente esféricas.

Después del secado, se puede llevar a cabo una etapa de molido sobre el producto recuperado. La sílice precipitada que se puede obtener entonces se encuentra generalmente en forma de polvo.

Cuando se utiliza un secador de pulverización de turbina, la sílice precipitada se encuentra normalmente en forma de polvo. La sílice precipitada seca (especialmente mediante un secador por pulverización de turbina) o molida tal como se ha indicado anteriormente, puede someterse opcionalmente a una etapa de aglomeración. Dicha etapa de aglomeración consiste, por ejemplo, en compresión directa, granulación en húmedo (es decir, con el uso de un aglutinante tal como agua, una suspensión de sílice, etc.), extrusión o, preferentemente, compactación en seco. La sílice que puede obtenerse después de la etapa de aglomeración generalmente se encuentra en forma de gránulos.

El objeto de la presente invención es un procedimiento específico para la preparación de una sílice precipitada. Dicho proceso comprende las etapas generales de una reacción de precipitación entre un silicato y un agente acidificante, mediante la que se obtiene una suspensión de sílice, seguida de la separación y el secado de esta suspensión.

El proceso de la invención comprende las etapas siguientes:

(i) proporcionar al menos una porción de la cantidad total del silicato implicado en la reacción y un electrolito en un recipiente, siendo la concentración de silicato (expresada como SiO_2) inicialmente presente en dicho recipiente inferior a 100 g/l y, preferentemente, siendo la concentración de electrolito inicialmente presente en dicho recipiente inferior a 19 g/l;

(ii) añadir una cantidad de un agente acidificante a dicho recipiente para obtener un valor del pH para el medio de reacción de al menos 7,0, en particular de entre 7,0 y 8,5;

(iii) añadir también un agente acidificante y, si es apropiado, simultáneamente la cantidad restante de silicato al medio de reacción para obtener una suspensión de sílice;

(iv) someter dicha suspensión de sílice a filtración para proporcionar una torta de filtro;

(v) someter dicha torta de filtro a una etapa de licuefacción, que comprende opcionalmente la adición de un compuesto de aluminio, para obtener una suspensión de sílice precipitada; y

(vi) opcionalmente, secar la sílice precipitada obtenida después de la etapa de licuefacción; añadiéndose al menos un ácido policarboxílico a la torta de filtro durante o después de la etapa de licuefacción, seleccionándose dicho ácido policarboxílico del grupo que consiste en los ácidos policarboxílicos alifáticos lineales o ramificados, saturados o insaturados, que tienen de 5 a 20 átomos de carbono y de los ácidos policarboxílicos aromáticos con la condición de que, cuando la etapa de licuefacción comprende la adición de un compuesto de aluminio, dicho ácido policarboxílico no se selecciona del grupo que consiste en ácido metilglutárico y las mezclas de ácidos policarboxílicos.

Tal como se discutió anteriormente, la torta de filtro obtenida al final de la etapa de filtración se somete a una operación de licuefacción. La etapa de licuefacción se puede llevar a cabo con la adición de un compuesto de

aluminio añadido a la torta del filtro. La torta de filtro obtenida de este modo, muestra un contenido de sólidos de como máximo el 30% en peso, preferentemente como máximo el 25% en peso.

Se aplican todas las definiciones y preferencias proporcionadas anteriormente.

5 La elección del agente acidificante y del silicato se realiza de un modo bien conocido en la técnica. Generalmente se utiliza, como agente acidificante, un ácido inorgánico fuerte, tal como ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido clorhídrico. Alternativamente, también puede utilizarse en esta etapa del proceso un ácido orgánico, tal como ácido acético, ácido fórmico o ácido carbónico.

10 El agente acidificante puede estar diluido o concentrado; la concentración de ácido puede encontrarse entre 0,4 y 36,0 N, por ejemplo entre 0,6 y 1,5 N.

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

Se puede utilizar cualquier forma común de silicato en el proceso, como metasilicatos, disilicatos y ventajosamente un silicato de metal alcalino, en particular silicato de sodio o de potasio.

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

25 Preferentemente, el silicato es silicato de sodio. Cuando se utiliza silicato de sodio, generalmente muestra una relación de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ en peso de entre 2,0 y 4,0, en particular de entre 2,4 y 3,9, por ejemplo de entre 3,1 y 3,8.

Durante la etapa (i), un silicato y un electrolito se cargan inicialmente en un recipiente de reacción apropiado. La cantidad de silicato inicialmente presente en el recipiente representa ventajosamente solo una porción de la cantidad total de silicato implicada en la reacción.

30 El término "electrolito" se entiende en la presente memoria descriptiva tal como se acepta normalmente, es decir, significa cualquier sustancia iónica o molecular que, cuando se encuentra en solución, se descompone o se disocia formando iones o partículas cargadas. Como electrolitos adecuados se pueden mencionar sales de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, en particular la sal del metal del silicato de partida y del agente acidificante, por ejemplo cloruro de sodio en el caso de la reacción de un silicato de sodio con ácido clorhídrico o, preferentemente, sulfato de sodio en el caso de la reacción de un silicato de sodio con ácido sulfúrico.

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

45 Según otra característica de este proceso, la concentración inicial de silicato (expresada en términos de SiO_2) en el recipiente es inferior a 100 g/l. Preferentemente, la concentración es inferior a 80 g/l, en particular inferior a 70 g/l. En particular, cuando el ácido utilizado para la neutralización tiene una alta concentración, en particular superior al 70%, se recomienda trabajar con una concentración inicial de silicato en el recipiente (expresada en términos de SiO_2) inferior a 80 g/l.

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

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

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

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

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

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

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

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

15 La etapa de separación normalmente comprende una filtración, seguida, si es necesario, de una operación de lavado, realizada por medio de cualquier procedimiento adecuado, por ejemplo por medio de un filtro de cinturón, un filtro de vacío o, preferentemente, una prensa de filtro. Se obtiene una torta de filtro al final de la etapa de filtración.

20 La torta de filtro se somete después a una operación de licuefacción, que opcionalmente comprende la adición de un compuesto de aluminio. Según la presente invención, se añade durante o después de la operación de licuefacción al menos un ácido policarboxílico, tal como se ha definido anteriormente.

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

La torta de filtro disgregada se seca subsiguientemente.

30 El secado puede llevarse a cabo según cualquier medio conocido en la técnica tal como se ha descrito anteriormente.

35 El producto secado o molido puede someterse opcionalmente a una etapa de aglomeración tal como se ha descrito anteriormente. La sílice precipitada que se obtiene después de la etapa de aglomeración generalmente se encuentra en forma de gránulos.

La invención también se refiere a la sílice precipitada obtenida mediante los procedimientos según la invención.

40 En general, la sílice precipitada de la invención muestra, en su superficie, moléculas del, al menos un, ácido policarboxílico y/o de los carboxilatos correspondientes al o a los ácidos policarboxílicos empleados en el proceso.

45 En consecuencia, un objeto adicional de la presente invención es, por lo tanto, una sílice precipitada que comprende al menos un ácido policarboxílico seleccionado del grupo que consiste en los ácidos policarboxílicos alifáticos lineales o ramificados, saturados o insaturados, que tienen de 5 a 20 átomos de carbono, con la condición de que cuando el contenido de aluminio en dicha sílice precipitada sea superior al 0,20% en peso, dicho ácido policarboxílico no se selecciona del grupo que consiste en cualquier ácido metilglutárico y las mezclas de ácido policarboxílico.

50 Todas las definiciones y preferencias con respecto a la naturaleza del, al menos un, ácido policarboxílico y sus derivados definidos anteriormente con respecto al proceso de producción de sílice precipitada se aplican igualmente a la sílice precipitada de la invención.

55 La sílice precipitada de la invención se puede utilizar, en particular, como carga para composiciones poliméricas, proporcionando a las mismas, ventajosamente, una reducción de la viscosidad en estado fundido. Las propiedades dinámicas y mecánicas de dichas composiciones poliméricas se mantienen generalmente inalteradas, cuando no mejoran, con respecto a las composiciones poliméricas correspondientes que comprenden sílices precipitadas de la técnica anterior.

60 La sílice precipitada según la invención presenta un contenido total (C) del, al menos un, ácido policarboxílico y/o del carboxilato correspondiente, expresado como carbono total, de al menos el 0,15% en peso, en particular de al menos el 0,20% en peso. El contenido (C) de ácido(s) policarboxílico(s) y/o carboxilatos correspondientes puede ser de al menos el 0,25% en peso, en particular de al menos el 0,30% en peso, por ejemplo de al menos el 0,35% en peso, incluso de al menos el 0,45% en peso. El contenido (C) de ácido(s) policarboxílico(s) y/o carboxilatos correspondientes, 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.

65

5 El contenido total del/de los ácido(s) policarboxílico(s) y/o del carboxilato correspondiente, indicado como (C), expresado como carbono total, se puede medir utilizando un analizador de carbono/azufre, tal como el Horiba EMIA 320 V2. El principio del analizador de carbono/azufre se basa en la combustión de una muestra sólida en una corriente de oxígeno en un horno de inducción (ajustado a aproximadamente 170 mA) y en presencia de aceleradores de combustión (aproximadamente 2 gramos de wolframio (en particular Lecocel 763-266) y aproximadamente 1 gramo de hierro).

10 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 y 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 haciéndola pasar por un cartucho que contiene un agente deshidratante (perclorato de magnesio) para no interferir con la medición por infrarrojos.

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

20 La presencia del, al menos un, ácido policarboxílico y/o del carboxilato correspondiente en la superficie de la sílice precipitada de la invención se puede determinar por la presencia de hombros característicos de los enlaces C-O y C=O, visibles en el espectro de infrarrojos, obtenidos en particular por infrarrojos de la superficie (transmisión) o infrarrojos de diamante-ATR (especialmente 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).

25 El análisis por infrarrojos de la superficie (por transmisión) se puede llevar a cabo en un espectrómetro Bruker Equinox 55 sobre un gránulo de producto puro. El gránulo se obtiene normalmente después de moler la sílice, tal como en un mortero de ágata, y granulando 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 tiene lugar con alto vacío (condiciones de adquisición: de 400 cm⁻¹ a 6000 cm⁻¹; número de barridos: 100; resolución: 2 cm⁻¹).

30 El análisis de diamante-ATR se puede llevar a cabo en un espectrómetro Bruker Tensor 27, y consiste en depositar sobre el diamante una punta de espátula de sílice premolida en un mortero de ágata y ejercer después 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.

35 Dependiendo de la fuente del material de partida de silicato empleado en el proceso de fabricación, la sílice precipitada de la invención puede contener elementos adicionales, por ejemplo, metales. Entre dichos elementos adicionales cabe mencionar el aluminio.

40 Tal como se ha discutido anteriormente, se puede añadir un compuesto de aluminio a la torta de filtro en la etapa de licuefacción. En tal caso, la sílice precipitada según la invención puede mostrar en particular un contenido total de aluminio (Al) de al menos el 0,20% en peso, normalmente de al menos el 0,30% en peso, en particular de al menos el 0,33% en peso. En general, muestra un contenido de aluminio (Al) inferior al 1,00% en peso, en particular de como máximo el 0,50% en peso, por ejemplo de como máximo el 0,45% en peso.

45 Cuando se utiliza un compuesto de aluminio durante la etapa de licuefacción, puede ser útil definir la relación entre la cantidad del, al menos un, ácido policarboxílico y el aluminio en la sílice precipitada por medio de la relación (R) definida por la relación siguiente:

$$50 \quad (R) = N \times \frac{\left[\left(100 \times \frac{(C)}{C_T} \right) \times M_{Al} \right]}{\left((Al) \times M_{Ac} \right)},$$

en la que:

55 - N es el número medio de grupos funcionales carboxílicos por ácido policarboxílico (por ejemplo, si todos los ácidos policarboxílicos son ácidos dicarboxílicos (respectivamente ácidos tricarboxílicos), N es igual a 2 (respectivamente a 3)),

- (C) y (Al) son los contenidos definidos anteriormente,

60 - C_T es el contenido de carbono del/de los ácido(s) policarboxílico(s),

- M_{Al} es el peso molecular del aluminio,

- M_{Ac} es el peso molecular del/de los ácido(s) policarboxílico(s).

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

El contenido de aluminio, denotado (Al), puede determinarse por fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda, por ejemplo con un espectrómetro Panalytical 2400 o, preferentemente, con un espectrómetro Panalytical MagixPro PW2540. La determinación de Al por fluorescencia de rayos X se lleva a cabo normalmente sobre un polvo homogéneo de la sílice precipitada, obtenido, por ejemplo, mediante molido de gránulos de la sílice precipitada. El polvo se analiza como tal en un recipiente con un diámetro de 40 mm con una película de polipropileno con un espesor de 6 μm , en una atmósfera de helio, a un diámetro de irradiación de 37 mm, siendo la cantidad de sílice analizada de 9 cm^3 . La medición del contenido de aluminio se obtiene a partir de la línea K α (ángulo $2\theta = 145^\circ$, cristal PE002, colimador de 550 μm , detector de flujo de gas, tubo de rodio, 32 kV y 125 mA). La intensidad de esta línea es proporcional al contenido de aluminio. Es posible emplear una precalibración llevada a cabo utilizando otro procedimiento de medición, tal como ICP-AES (plasma de acoplamiento inductivo - espectroscopia de emisión atómica).

El contenido de aluminio también se puede medir mediante cualquier otro procedimiento adecuado, por ejemplo, mediante ICP-AES después de disolverlo en agua en presencia de ácido fluorhídrico.

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

La sílice precipitada según la invención tiene normalmente una superficie específica BET de al menos 45 m^2/g , en particular de al menos 70 m^2/g y preferentemente de al menos 80 m^2/g . 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 es 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 . La superficie específica BET puede ser como máximo de 240 m^2/g , en particular de como máximo 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).

En una forma de realización de la invención, la sílice precipitada según la invención se caracteriza porque tiene:

- una superficie específica BET de entre 45 y 550 m^2/g , en particular entre 70 y 370 m^2/g , especialmente de entre 80 y 300 m^2/g ; y

- un contenido (C) de ácido(s) policarboxílico(s) y/o carboxilato correspondiente, expresado como carbono total, de al menos el 0,15% en peso, en particular de al menos el 0,20% en peso.

En otra forma de realización, la sílice precipitada según la invención se caracteriza porque tiene:

- una superficie específica BET de entre 45 y 550 m^2/g , en particular entre 70 y 370 m^2/g , especialmente de entre 80 y 300 m^2/g ;

- un contenido (C) de ácido(s) policarboxílico(s) y/o carboxilato correspondiente, expresado como carbono total, de al menos el 0,15% en peso, en particular de al menos el 0,20% en peso; y

- opcionalmente, un contenido de aluminio (Al) de al menos el 0,30% en peso.

En general, la sílice precipitada según la invención tiene una superficie específica CTAB de entre 40 y 525 m^2/g , en particular de entre 70 y 350 m^2/g , especialmente de entre 80 y 310 m^2/g , por ejemplo de 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 se puede determinar según la norma NF ISO 5794-1, Apéndice G (junio de 2010).

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

Preferentemente, la sílice precipitada según la invención muestra un componente dispersivo de la energía de superficie γ_s^d inferior a 43 mJ/m², en particular inferior a 42 mJ/m².

- 5 Puede mostrar un componente dispersivo de la energía superficial γ_s^d de al menos 25 mJ/m² e inferior a 43 mJ/m², en particular de entre 27 y 43 mJ/m², por ejemplo de entre 28 y 42 mJ/m².

10 Preferentemente, la sílice precipitada de la invención muestra un componente dispersivo de la energía superficial γ_s^d inferior a 40 mJ/m². En algunos casos, el componente dispersivo de la energía superficial γ_s^d puede ser inferior a 35 mJ/m².

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

15 La técnica utilizada para calcular el componente dispersivo de la energía superficial γ_s^d es una cromatografía de gases inversa a 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 las funciones de la fase móvil y de la fase estacionaria (empaquetamiento). En este caso, la fase estacionaria de la columna se reemplaza por el material (sólido) que se va a analizar, en este caso la sílice precipitada. Con respecto a la fase
20 móvil, 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 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.

25 El tiempo de retención neto (t_N) de la sonda inyectada se obtiene restando el tiempo muerto t_0 del tiempo de retención de la sonda. Físicamente, t_N corresponde al tiempo medio que la molécula sonda ha pasado en contacto con la fase estacionaria (el sólido analizado). Por cada molécula 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 siguiente relación (fórmula [1]).

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

30 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 sonda por 1 gramo de fase estacionaria (sólido examinado). Esta cantidad estándar posibilita comparar los resultados, independientemente de cual sea el caudal de gas portador y el peso de la fase estacionaria utilizada.

35 En la fórmula [1]: M_s es el peso del sólido en la columna, D_c es el caudal de gas portador y T es la temperatura de medición.

40 Subsiguientemente se utiliza el volumen de retención específico 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 ($R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), en el sólido presente en la columna.

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

45 Esta cantidad ΔG_a es el punto de partida para la determinación del componente dispersivo de la energía superficial (γ_s^d). Este último se obtiene trazando la línea recta que representa la variación de la entalpía libre de adsorción (ΔG_a) en función del número de carbono 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

50 A continuación 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, correspondiente a la entalpía libre de adsorción del

grupo metileno, obtenida para una temperatura de medición de 110 °C.

El componente dispersivo de la energía superficial γ_s^d se relaciona después 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:

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

en la que N_A es el número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), α_{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 en polietileno ($35,6 \text{ mJ/m}^2$ a 20 °C).

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

En una forma de realización adicional de la invención, la sílice precipitada de la invención se caracteriza porque tiene:

- una superficie específica BET de entre 45 y 550 m^2/g , en particular entre 70 y 370 m^2/g , especialmente de entre 80 y 300 m^2/g ;
- un contenido (C) de ácido policarboxílico y/o carboxilato correspondiente, expresado como carbono total, de al menos el 0,15% en peso, en particular de al menos el 0,20% en peso;
- opcionalmente, un contenido de aluminio (Al) de al menos el 0,30% en peso; y
- una absorción de agua de al menos el 6,0%.

La técnica utilizada para medir la absorción de agua consiste generalmente en disponer la muestra de sílice presecada en unas condiciones de humedad relativa dadas durante un tiempo predeterminado; después, la sílice se hidrata, lo que hace que el peso de la muestra cambie de un valor inicial w (en estado seco) a un valor final $w + dw$. La "absorción de agua" de una sílice denota específicamente, en particular a lo largo de la continuación del recuento, la relación dw/w (es decir, el peso del agua incorporada en la muestra con respecto al peso de la muestra en estado seco), expresada como porcentaje, calculada para una muestra de sílice sometida a las siguientes condiciones durante el procedimiento de medición: secado preliminar: 8 horas, a 150 °C ; hidratación: 24 horas, a 20 °C , y con una humedad relativa del 70%.

El protocolo experimental empleado consiste sucesivamente en: pesar con precisión aproximadamente 2 gramos de la sílice que se va a analizar; secar, durante 8 horas, la sílice pesada en un horno ajustado a una temperatura de 105 °C ; determinar el peso w de la sílice obtenida al concluir esta operación de secado; disponer, durante 24 horas, a 20 °C , la sílice secada en un recipiente cerrado, tal como un desecador, que comprende una mezcla de agua/glicerol, de forma que la humedad relativa del medio cerrado sea del 70%; determinando el peso ($w + dw$) de la sílice obtenida posteriormente a este tratamiento a una humedad relativa del 70% durante 24 horas, la medición de este peso se lleva a cabo inmediatamente después de haber retirado la sílice del desecador, para evitar la variación en el peso de la sílice debido a la influencia del cambio en la higrometría entre el medio a 70% de humedad relativa y la atmósfera del laboratorio.

En general, la sílice precipitada según la invención muestra una alta capacidad para dispersarse (en particular en elastómeros) y para desaglomerarse.

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

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

En general, la capacidad de la sílice para dispersarse y desaglomerarse se puede cuantificar por medio del ensayo de desaglomeración específico que se describe a continuación.

Se lleva a cabo una medición del tamaño de partícula (por difracción láser) sobre una suspensión de sílice desaglomerada de antemano por ultrasonidos; de esta forma se mide la capacidad de la sílice para desaglomerarse (escisión de los objetos de $0,1$ a varias decenas de micrómetros). La desaglomeración por ultrasonidos se lleva a cabo utilizando un sonicador Vibracell Bioblock (600 W) equipado con una sonda que tiene un diámetro de 19 mm .

5 La medición del tamaño de partícula se lleva a cabo por difracción láser utilizando un medidor del tamaño de partículas MALVERN (Mastersizer 2000), empleando la teoría de Fraunhofer. Se introduce un gramo (+/- 0,1 gramos) de sílice en un vaso de precipitados de 50 ml (altura: 7,5 cm y diámetro: 4,5 cm) y el peso se lleva a 50 gramos mediante la adición de 49 gramos (+/- 0,1 gramos) de agua desionizada. Se obtiene así una suspensión acuosa de sílice al 2%. La suspensión acuosa de sílice se desaglomera mediante sonicación por ultrasonidos durante 7 minutos. La medición del tamaño de partícula se lleva a cabo subsiguientemente introduciendo, en el recipiente del medidor del tamaño de partículas, toda la suspensión obtenida.

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

15 También es posible determinar la relación 10 x valor del oscurecimiento del láser azul/valor del oscurecimiento del láser rojo, correspondiendo esta densidad óptica al verdadero valor detectado por el medidor del tamaño de partículas durante la introducción de la sílice. Esta relación (factor de desaglomeración de Malvern F_{DM}) es indicativo del contenido de partículas con un tamaño inferior a 0,1 μm que no son detectadas por el medidor del tamaño de partículas. Esta relación aumenta en proporción a medida que aumenta la capacidad de la sílice para desaglomerarse.

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

35 Los volúmenes de poros y los diámetros de poros se miden normalmente mediante porosimetría de mercurio (Hg) 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 llevar a cabo la medición.

40 La sílice precipitada según la invención muestra preferentemente un pH de entre 3,5 y 7,5, de forma incluso más preferida de entre 4,0 y 7,0.

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

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

55 Por lo tanto, se puede proporcionar en forma de perlas sustancialmente esféricas con un tamaño medio de al menos 80 μm , preferentemente de al menos 150 μm , en particular de entre 150 y 270 μm ; este tamaño medio se determina según la norma NF X 11507 (diciembre de 1970) mediante tamizado en seco y determinación del diámetro correspondiente a un sobredimensionado acumulado del 50%.

También se puede proporcionar en forma de polvo con un tamaño medio de al menos 3 μm , en particular de al menos 10 μm , preferentemente de al menos 15 μm .

60 Se puede proporcionar en forma de gránulos con un tamaño de al menos 1 mm, por ejemplo de entre 1 y 10 mm, en particular a lo largo del eje de su dimensión mayor.

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

65 Ventajosamente, la sílice precipitada según la presente invención u obtenida mediante el proceso según la invención descrita anteriormente confiere a las composiciones poliméricas (elastoméricas) en las que se introduce un

compromiso de propiedades altamente satisfactorio, en particular una reducción de su viscosidad. Preferentemente presentan una buena capacidad para dispersarse y desaglomerarse en composiciones poliméricas, preferentemente elastoméricas.

- 5 La sílice precipitada según la presente invención u obtenida (o que puede obtenerse) mediante el proceso descrito anteriormente según la invención se puede utilizar en numerosas aplicaciones.

La sílice precipitada de la invención se puede emplear, por ejemplo, como soporte de catalizador, como absorbente para materiales activos (en particular, soporte para líquidos, especialmente utilizados en alimentos, tales como vitaminas (vitamina E) o cloruro de colina), en composiciones de polímeros, especialmente elastómeros, como agente viscosificante, texturizante o antiaglomerante, como componente separador de batería, o como aditivo para pasta de dientes, hormigón o papel.

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

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 muestran preferentemente al menos una temperatura de transición vítrea de entre -150 °C y + 300 °C, por ejemplo entre -150 °C y + 20 °C.

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

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

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

35 El polímero puede encontrarse en cualquier forma. Puede ser un polímero masivo, un látex de polímero o también una solución de un polímero en agua o en cualquier otro líquido dispersante apropiado.

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).

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

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

50 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.

Se pueden utilizar en particular, como agentes de acoplamiento, como ejemplos no limitantes, polisulfuros de silano "simétricos" o "asimétricos"; se pueden mencionar, en particular, polisulfuros (en particular disulfuros, trisulfuros o tetrasulfuros) de bis(alcoxil (C₁-C₄)-alquilsilil (C₁-C₄)-alquilo (C₁-C₄)), tales como, por ejemplo, polisulfuros de bis(3-(trimetoxisilil)propilo) o polisulfuros de bis(3-(triatoxisilil)propilo), tales como tetrasulfuro de triatoxisilpropilo. También se puede mencionar el tetrasulfuro de monoetoimidimetilsililpropilo. También se pueden mencionar silanos que comprenden grupos funcionales tiol enmascarados o libres.

60 El agente de acoplamiento se puede injertar de antemano en el polímero. También puede emplearse en estado libre (es decir, no injertado de antemano) o injertarse en la superficie de la sílice. Esto mismo tiene validez para el agente de recubrimiento opcional.

65 El agente de acoplamiento puede combinarse opcionalmente con 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 la sílice de la invención en la composición polimérica puede variar dentro de un intervalo bastante amplio. Normalmente representa del 10% al 200%, en particular del 20% al 150%, especialmente del 20% al 80% (por ejemplo del 30% al 70%) o del 80% al 120% (por ejemplo, del 90% al 110%), de la cantidad de polímero(s).

La sílice según la invención puede constituir ventajosamente la totalidad del material inorgánico de refuerzo e incluso la totalidad de la carga de refuerzo de la composición polimérica.

Sin embargo, esta sílice según la invención se puede combinar opcionalmente con al menos otra carga de refuerzo, tal como, en particular, una sílice altamente dispersable comercial, tal como, por ejemplo, Zeosil® Z1165MP o Zeosil® Z1115MP (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 (cubierto opcionalmente 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.

Las composiciones que comprenden la sílice precipitada de la invención se pueden utilizar para la fabricación de una serie de artículos. Los ejemplos no limitantes de artículos terminados que comprenden al menos (que están basados en particular en) una de las composiciones poliméricas descritas anteriormente (en particular basados en los vulcanizados mencionados anteriormente) son, por ejemplo, suelas de calzado (preferentemente en presencia de un agente de acoplamiento (de sílice/polímero), por ejemplo tetrasulfuro de trietoxisililpropilo), revestimientos de suelos, barreras de gas, materiales ignífugos y también componentes de ingeniería, tales como rodillos para cables, sellos para aparatos eléctricos domésticos, sellos para tuberías de líquido o gas, sellos de sistema de frenos, tuberías (flexibles), revestimientos (en particular revestimientos de cables), cables, soportes de motor, separadores de baterías, cintas transportadoras, cintas de transmisión o, preferentemente, neumáticos, en particular bandas de rodadura de neumáticos (especialmente para vehículos ligeros o para vehículos pesados (por ejemplo, camiones)) .

En caso de que la divulgación de alguna patente, solicitud de patente y publicación esté en conflicto con la descripción de la presente solicitud en la medida en que pueda hacer que un término no sea claro, la presente descripción tendrá prioridad.

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

Ejemplos

Ejemplo 1

Se preparó una suspensión de sílice según el proceso descrito en el ejemplo 12 del documento EP520862A1.

La suspensión de sílice se filtró y se lavó en una prensa de filtro y después se sometió a compactación a una presión de 5.5 bar en el mismo filtro.

La torta de filtro se sometió a una operación de licuefacción en un reactor con agitación vigorosa continua con la adición a la torta de aluminato de sodio (relación Al/SiO₂ del 0,30% en peso). Después de esta etapa, se añadió una solución de citrato de aluminio a la torta de filtro licuada. La solución de citrato de aluminio se preparó añadiendo una solución de ácido cítrico (100 g/l - objetivo: relación ácido cítrico/SiO₂: 2,00%) a una solución de aluminato de sodio (objetivo: relación Al/SiO₂: 0,30% en peso). La cantidad total de Al y ácido cítrico añadida a la torta del filtro fue: relación Al/SiO₂ de aproximadamente el 0,60% en peso y relación ácido cítrico/SiO₂ de aproximadamente el 2,0% en peso.

Esta torta disgregada (que tenía un contenido en sólidos del 19,6% en peso) se secó subsiguientemente utilizando un atomizador de boquilla pulverizando la torta disgregada a través de una boquilla de 1,5 mm con una presión de 25 bar con las siguientes condiciones medias de caudal y de temperatura:

Temperatura media de entrada: 485 °C

Temperatura media de salida: 153 °C

Caudal medio: 166 l/h.

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

Contenido de ácido policarboxílico + carboxilato (C) (%)	0,74
Contenido de aluminio (Al) (%)	0,65
BET (m ² /g)	148
CTAB (m ² /g)	165
Absorción de agua (%)	> 6%
Ø _{50M} (µm) después de desaglomeración con ultrasonido	3,8
pH	7,0

Ejemplo 2 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 la proximidad de -20 °C; 100 phr de SBR extendido con el 37,5 +/- 2,8% en peso de aceite/

BR: aceite Buna CB 24 de Lanxess

Sílice Z1165 MP disponible comercialmente de Solvay

S1: sílice precipitada según la presente invención preparada según el ejemplo 1

Agente de acoplamiento: Luvomaxx TESPT de Lehvoss France sarl

Plastificante: plastificante nafténico Nytex 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), que se muestran a continuación en la tabla I, se prepararon en un mezclador interno de tipo Brabender (380 ml) según el procedimiento siguiente.

Procedimiento para la preparación de composiciones de caucho

Las composiciones se prepararon en dos fases sucesivas: una primera fase que consiste en un trabajo termomecánico a alta temperatura, seguida de una segunda fase de trabajo 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 mezclador interno, 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 140-160 °C.

Durante la primera fase fue posible incorporar, en una primera pasada, los elastómeros y después la carga de refuerzo (introducción en etapas) con el agente de acoplamiento y el ácido esteárico. Para esta pasada, la duración fue de entre 4 y 10 minutos.

Después de enfriar la mezcla (a una temperatura inferior a 100 °C), una segunda pasada posibilitó incorporar el óxido de zinc y los agentes protectores/antioxidante. La duración de esta pasada 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 2	Ejemplo comparativo 1
SBR	103,0	103,0
BR	25,0	25,0
S1	80,0	
Z1165MP		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
Ácido esteárico	2,0	2,0
Antioxidante	1,9	1,9
DPG	1,5	1,5
CBS	2,0	2,0
Azúfre	1,1	1,1

5 Subsiguientemente, se midieron las propiedades mecánicas y dinámicas de las mezclas vulcanizadas en el óptimo de curado (T98) según los procedimientos siguientes.

Propiedades reológicas

10 Viscosidad de las mezclas brutas

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

15 El valor del par, leído al final de 4 minutos después de precalentamiento 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 envejecimiento durante 12 días a una temperatura de 23 +/- 3 °C.

Tabla II

Composiciones		Ejemplo 2	Comp. Ejemplo 1
ML (1 + 4) - 100 ° C	Inicial	89	93
Relajación de Mooney	Inicial	0,331	0,304
ML (1 + 4) - 100 ° C	Después de 12 días (23 +/- 3 °C)	103	109
Relajación de Mooney	Después de 12 días (23 +/- 3 °C)	0,272	0,260

20 Se encontró que las composiciones que comprenden la sílice precipitada S1 de la presente invención (ejemplo 1) tienen una viscosidad bruta inicial reducida con respecto a las composiciones que comprenden una sílice precipitada de la técnica anterior. La viscosidad reducida de las composiciones que comprenden la sílice precipitada S1 de la invención con respecto a las composiciones de referencia se mantiene después del envejecimiento. También se observa una relajación de Mooney a lo largo del tiempo satisfactoria.

Ensayos de reometría

30 Las mediciones se llevaron a cabo en las composiciones 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 de ensayo se dispuso en la cámara de ensayo (llenando completamente la cámara) regulada a la temperatura de 160 °C durante 30 minutos, y se mide el par resistivo opuesto por la composición a una oscilación de baja amplitud (3°) de un rotor bicónico incluido en la cámara de ensayo.

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

- el par mínimo (Tmin), que refleja la viscosidad de la composición a la temperatura en cuestión;

- el par máximo (Tmax);

- delta de par ($\Delta T = T_{max} - T_{min}$), 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

- el tiempo hasta el inicio de la vulcanización (*scorch time*) TS2, correspondiente al tiempo que se requiere para aumentar el par de torsión en 2 puntos por encima del par 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 se produzca la iniciación de la vulcanización.

Los resultados obtenidos para las composiciones del ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 1 se muestran en la tabla III.

Tabla III

	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1
Tmin (dN.m)	20,7	22,6
Tmax (dN.m)	75,0	68,6
Delta de par (dN.m)	54,3	46,0
TS2 (min)	4,3	4,1
T98 (min)	24,7	25,6

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

En particular, aunque tiene una viscosidad bruta reducida, muestra un valor de par mínimo más bajo y un valor de par máximo más alto que los de la composición de referencia, lo que refleja una mayor procesabilidad de la composición.

El uso de la sílice S1 de la presente invención (ejemplo 2) posibilita, por lo tanto, reducir la viscosidad mínima (par mínimo Tmin más bajo, que es un signo de una mejora en la viscosidad bruta) con respecto a las composiciones de referencia sin dañar el comportamiento de vulcanización.

Propiedades mecánicas de los vulcanizados

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

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

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

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 2	Ejemplo comparativo 1
10% de módulo (MPa)	0,8	0,7
100% de módulo (MPa)	3,0	2,8
300% de módulo (MPa)	15,3	16,8
RI	5,2	6,0
Dureza Shore A - 15 s (pts)	61	61

El uso de una sílice precipitada de la invención (ejemplo 2) posibilita obtener un nivel de refuerzo satisfactorio con respecto a la mezcla de control.

5 Determinación de las propiedades dinámicas de los vulcanizados

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

10 El valor para el factor de pérdida ($\tan \delta$) se registró en muestras vulcanizadas (especímenes de ensayo cilíndricos 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.

15 Los valores para la amplitud del módulo elástico de cizallamiento dinámico ($\Delta G'$) se registraron en muestras vulcanizadas (especímenes de ensayo con forma de paralelepípedo con una sección transversal de 8 mm² y una altura de 7 mm). La muestra se sometió a una deformación de cizallamiento sinusoidal doble alterna a una temperatura de 40 °C y una frecuencia de 10 Hz. Los ciclos de barrido de amplitud de deformación se llevaron a cabo según un ciclo de retorno hacia el exterior, avanzando hacia afuera desde el 0,1% al 50% y después regresando desde el 50% al 0,1%.

20 Los datos obtenidos para las composiciones del ejemplo 2 y del ejemplo comparativo 2 se muestran en la tabla V. Muestran los datos del barrido de amplitud de la deformación de retorno y se refieren al valor máximo del factor de pérdida ($\tan \delta$ de retorno máxima, 40 °C, 10 Hz) y la amplitud del módulo elástico ($\Delta G'$, 40 °C, 10 Hz) entre los valores del 0,1% y el 50% de deformación (efecto Payne).

Tabla V

Composiciones	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1
Tan δ , 60 °C, 10 Hz	0,124	0,124
$\Delta G'$, 40 °C, 10 Hz (MPa)	2,19	1,59
Tan δ de retorno máxima, 40 °C, 10 Hz	0,195	0,200

30 El uso de una sílice S1 de la presente invención (ejemplo 2) posibilita mejorar la amplitud del módulo elástico (o efecto de Payne) y $\tan \delta$ de retorno máxima con respecto a la mezcla de control.

35 Los datos de las tablas II a V muestran que las composiciones que comprenden la sílice precipitada de la invención se caracterizan por un buen compromiso entre las propiedades de procesamiento, refuerzo e histéresis, con respecto a las composiciones de referencia, en particular con una ganancia en viscosidad bruta que permanece más estable después de un almacenamiento a lo largo del tiempo con respecto a la referencia estándar.

Ejemplos 3 y 4

40 Se preparó una suspensión de sílice según el procedimiento descrito en el ejemplo 12 del documento EP520862A1.

45 Una primera parte de la torta de filtro se sometió a una operación de licuefacción en un reactor con agitación vigorosa continua con la adición simultánea a la torta de 175 gramos de una solución de ácido 3-metilsuccínico en agua (8% en peso; relación ácido/SiO₂ x del 1,0% en peso) y de 36 g de una solución de aluminato de sodio (relación Al/SiO₂ en peso del 0,30% en peso).

50 Esta torta disgregada se secó subsiguientemente utilizando un atomizador de boquilla mediante pulverización de la torta disgregada a través de una boquilla de 2,5 mm con una presión de 1 bar en las condiciones medias siguientes de caudal y de temperaturas:

Temperatura media de entrada: 250 °C

Temperatura media de salida: 135 °C

55 Caudal medio: 15 l/h.

Se obtuvo así sílice S2.

60 Una segunda parte de la torta de filtro se sometió a una operación de licuefacción en un reactor con agitación vigorosa continua con la adición simultánea a la torta de 243 gramos de una solución de ácido 3-metiladípico en

agua (6% en peso; relación ácido/SiO₂ del 1,0% en peso) y de 36 g de una solución de aluminato de sodio (relación Al/SiO₂ en peso del 0,30% en peso)

5 Esta torta disgregada se secó subsiguientemente en las mismas condiciones descritas anteriormente para obtener sílice S3.

Las características de las sílices de la invención S2 y S3 obtenidas (en forma de perlas sustancialmente esféricas) fueron las siguientes:

	S2	S3
Contenido de ácido policarboxílico + carboxilato (C) (%)	0,32	0,48
Contenido de aluminio (Al) (%)	0,35	0,34
BET (m ² /g)	148	142
CTAB (m ² /g)	151	152
Absorción de agua (%)	9,0	9,1
γ _s ^d (mJ/m ²)	38,2	36,0
V2/V1	54	54
pH	6,0	6,9

10 **Ejemplos 5 y 6 y ejemplo comparativo 2**

Siguiendo los mismos procedimientos descritos para el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 1, se prepararon las composiciones definidas en la tabla VI, en las que:

15 BR: es aceite Buna CB 25 de Lanxess

La sílice Z1165 MP es una sílice precipitada disponible comercialmente de Solvay

20 S2 y S3 son sílices precipitadas según la presente invención preparadas según los ejemplos 3 y 4

Tabla VI

Composición	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 2
SBR	103,0	103,0	103,0
BR	25,0	25,0	25,0
S2	80,0		
S3		80,0	
Z1165MP			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

25 Subsiguientemente, las propiedades reológicas, mecánicas y dinámicas de las mezclas vulcanizadas en el óptimo de curado (T98) se midieron según los procedimientos descritos anteriormente. Los resultados se presentan en las tablas VII a XI.

30

Tabla VII

Composiciones		Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 2
ML (1 + 4) - 100 °C	Inicial	75	75	83
Relajación de Mooney	Inicial	0,332	0,340	0,314
ML (1 + 4) - 100 °C	Después de 7 días (23 +/- 3 °C)	79	78	89
Relajación de Mooney	Después de 7 días (23 +/- 3 °C)	0,325	0,331	0,274

- 5 Se encontró que las composiciones que comprenden la sílice precipitada S2 y S3 de la presente invención (ejemplos 5 y 6) tienen una viscosidad en bruto inicial reducida con respecto a las composiciones que comprenden una sílice precipitada de la técnica anterior. La viscosidad reducida de las composiciones que comprenden las sílices precipitadas de la invención con respecto a composiciones de referencia se mantiene incluso después del envejecimiento. También se observa una relajación de Mooney a lo largo del tiempo satisfactoria.
- 10 Los resultados del ensayo de reometría obtenidos para las composiciones de la invención se muestran en la tabla VIII.

Tabla VIII

	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 2
Tmin (dN.m)	17,1	17,1	20,1
Tmax (dN.m)	67,4	70,5	60,7
Delta de par (dN.m)	50,3	53,4	40,7
TS2 (min)	5,4	5,8	3,9
T98 (min)	26,0	24,8	26,7
T98-T2 (min)	20,6	19,0	22,8

- 15 Las composiciones según la invención muestran una combinación satisfactoria de propiedades reológicas. En particular, aunque tiene una viscosidad bruta reducida, el tiempo hasta el inicio de la vulcanización y la velocidad de vulcanización se mejoraron con respecto a la referencia.
- 20 Las propiedades mecánicas de las composiciones se determinaron sobre las composiciones vulcanizadas óptimamente (T98) obtenidas a una temperatura de 160 °C. Los resultados se presentan en la tabla IX:

Tabla IX

Composiciones	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 2
10% de módulo (MPa)	0,5	0,5	0,5
100% de módulo (MPa)	2,0	2,1	2,0
300% de módulo (MPa)	11,4	12,5	11,1
RI	5,8	5,9	5,5
Dureza Shore A – 15 s (pts)	57	57	57

- 25 El uso de sílices precipitadas de la invención (ejemplos 5 y 6) posibilita obtener un nivel satisfactorio de refuerzo, con respecto a la mezcla de control.

Las propiedades dinámicas de las composiciones vulcanizadas se presentan en la tabla X.

- 30 El valor del factor de pérdida ($\tan \delta$) y del módulo complejo (E^*) se registraron en muestras vulcanizadas (especimen de ensayo cilíndrico con una sección transversal de 95 mm² y una altura de 14 mm). La muestra se sometió al inicio a una predeformación 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.

Tabla X

Composiciones	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 2
Tan δ , 60 °C, 10 Hz	0,127	0,117	0,137
E * - 60 °C - 10 Hz	6,5	6,3	7,3

- 5 Los datos de las tablas VII a X muestran que las composiciones que comprenden la sílice precipitada de la invención se caracterizan por un buen compromiso entre las propiedades de procesamiento, refuerzo e histéresis, con respecto a las composiciones de referencia, en particular con una ganancia en viscosidad bruta que permanece más estable después de un almacenamiento a lo largo del tiempo con respecto a la referencia estándar, así como el comportamiento de vulcanización.

REIVINDICACIONES

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

- 5 - hacer reaccionar al menos un silicato con al menos un agente acidificante:
- (i) proporcionando al menos una porción de la cantidad total del silicato implicado en la reacción y un electrolito en un recipiente, siendo la concentración de silicato (expresada como SiO₂) inicialmente presente en dicho recipiente inferior a 100 g/l y, preferentemente, siendo la concentración de electrolito inicialmente presente en dicho
10 recipiente inferior a 19 g/l;
- (ii) añadiendo una cantidad de un agente acidificante a dicho recipiente para obtener un valor del pH para el medio de reacción de al menos 7,0, en particular de entre 7,0 y 8,5;
- 15 (iii) añadiendo también un agente acidificante y, si es apropiado, simultáneamente la cantidad restante de silicato al medio de reacción para obtener una suspensión de sílice;
- someter dicha suspensión de sílice a filtración para proporcionar una torta de filtro;
- 20 - someter dicha torta de filtro a una etapa de licuefacción, que comprende opcionalmente la adición de un compuesto de aluminio, para obtener una suspensión de sílice precipitada; y
- opcionalmente, secar la sílice precipitada obtenida después de la etapa de licuefacción; añadiéndose al menos un ácido policarboxílico a la torta de filtro durante o después de la etapa de licuefacción, seleccionándose dicho
25 ácido policarboxílico del grupo que consiste en los ácidos policarboxílicos alifáticos lineales o ramificados, saturados o insaturados, que tienen de 5 a 20 átomos de carbono y de los ácidos policarboxílicos aromáticos con la condición de que, cuando la etapa de licuefacción comprende la adición de un compuesto de aluminio, dicho ácido policarboxílico no se selecciona del grupo que consiste en ácido metilglutárico y de las mezclas de ácidos policarboxílicos.
- 30
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que se añade un compuesto de aluminio durante la etapa de licuefacción.
3. El proceso de la reivindicación 2, en el que el, al menos un, ácido policarboxílico y el compuesto de aluminio se añaden al mismo tiempo.
- 35
4. 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 los ácidos policarboxílicos alifáticos lineales o ramificados, saturados o insaturados, que tienen de 5 a 20 átomos de carbono y de los ácidos policarboxílicos aromáticos.
- 40
5. Una sílice precipitada que comprende al menos un ácido policarboxílico seleccionado del grupo que consiste en los ácidos policarboxílicos alifáticos lineales o ramificados, saturados o insaturados, que tienen de 5 a 20 átomos de carbono, con la condición de que, cuando el contenido de aluminio en dicha sílice precipitada es superior al 0,20% en peso, dicho ácido policarboxílico no se selecciona del grupo que consiste en cualquier ácido metilglutárico y las mezclas de ácido policarboxílico.
- 45
6. La sílice precipitada según la reivindicación 5, en la que el, al menos un, ácido policarboxílico se selecciona del grupo que consiste en los ácidos policarboxílicos alifáticos, lineales o ramificados, saturados que tienen 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12 átomos de carbono.
- 50
7. La sílice precipitada según una cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, en la que el contenido total (C) de ácido policarboxílico y/o carboxilato correspondiente, expresado como carbono total, es de al menos el 0,15% en peso.
8. La sílice precipitada según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en la que el contenido total (C) de ácido policarboxílico y/o carboxilato correspondiente, expresado como carbono total, es de como máximo del 10,00% en peso.
- 55
9. La sílice precipitada según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizada adicionalmente por que tiene una superficie específica BET de entre 45 y 550 m²/g, en particular de entre 70 y 370 m²/g, especialmente de entre 80 y 300 m²/g.
- 60
10. La sílice precipitada según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, caracterizada por que posee una captación de agua de al menos el 6,0%.
- 65
11. La sílice precipitada según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10, caracterizado por que posee un componente dispersivo de la energía superficial γ_s^d inferior a 43 mJ/m².

12. La sílice precipitada de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11 que puede obtenerse mediante el proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 5 13. Una composición polimérica que comprende la sílice precipitada de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 12.
14. Un artículo que comprende al menos una composición según la reivindicación 13.
- 10 15. El artículo de la reivindicación 14, que consiste en una suela de calzado, una cubierta de suelo, una barrera de gas, un material ignífugo, un rodillo para cables, un sello para aparatos eléctricos domésticos, un sello para tuberías de líquidos o gases, un sello del 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.