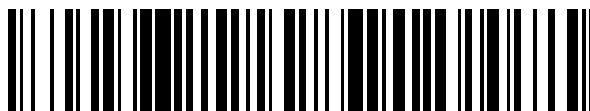


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 091**

51 Int. Cl.:

C01B 33/193 (2006.01)

C01B 33/12 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 5/092 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2013** **PCT/EP2013/068108**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014** **WO14033303**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2013** **E 13759478 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2019** **EP 2890639**

54 Título: **Nuevo procedimiento de preparación de sílices precipitadas**

30 Prioridad:

31.08.2012 FR 1202350

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

19.03.2020

73 Titular/es:

RHODIA OPERATIONS (100.0%)
25, Rue de Clichy
75009 Paris 09, FR

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 749 091 T3

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

DESCRIPCIÓN

Nuevo procedimiento de preparación de sílices precipitadas

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

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

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

20 El documento FR2886285A1 describe la utilización de ácido carboxílico durante la preparación de sílice precipitada, en particular con captación en agua reducida, utilizable especialmente como carga de refuerzo, en matrices de siliconas. El documento EP735088A1 describe un procedimiento para la preparación de una sílice precipitada "dopada" con aluminio.

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

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

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

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

- después de la operación de disgregación, se procede preferentemente a una etapa de secado (generalmente por atomización),

35 Caracterizado por que se añade a la torta de filtración ácido succínico después de la adición del compuesto de aluminio.

40 Según la invención, ventajosamente, el ácido succínico se utiliza, de manera preferida, sin adición suplementaria de otro ácido (poli)carboxílico.

La operación de disgregación es una operación de fluidificación o licuefacción, en la que la torta de filtración se hace líquida, encontrándose la sílice precipitada en suspensión.

45 En la invención, esta operación se realiza sometiendo la torta de filtración a una acción química por adición de un compuesto del aluminio, por ejemplo aluminato de sodio, preferentemente acoplada a una acción mecánica (por ejemplo mediante su paso a una bandeja agitada de forma continua o por un triturador de tipo coloidal) que induce habitualmente a una reducción granulométrica de la sílice en suspensión.

50 En una primera variante, durante la operación de disgregación, el compuesto de aluminio se añade a la torta de filtración previamente a la adición del ácido succínico.

En una segunda variante (preferida), el ácido succínico se añade después de la operación de disgregación, es decir a la torta de filtración disgregada.

55 La mezcla entonces obtenida (suspensión de sílice precipitada) se seca después (generalmente por atomización).

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

El ácido policarboxílico utilizado en el procedimiento según la invención es el ácido succínico.

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

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

5 El ácido succínico puede emplearse en forma de solución acuosa.

Preferentemente, el compuesto del aluminio se selecciona entre los aluminatos de metal alcalino. En particular, el compuesto del aluminio es el aluminato de sodio.

10 Según la invención, la cantidad de compuesto del aluminio (en particular el aluminato de sodio) utilizado es generalmente tal que la relación compuesto del aluminio/cantidad de sílice expresada en SiO_2 contenida en la torta de filtración está comprendida entre el 0,20 y el 0,50% en peso, preferentemente entre el 0,25 y el 0,45% en peso.

15 La cantidad de ácido policarboxílico empleada es generalmente tal que la relación ácido policarboxílico/cantidad de sílice expresada en SiO_2 contenida en la torta de filtración (en el momento de la adición del ácido policarboxílico) está comprendida entre el 0,75 y el 2% en peso, preferentemente entre el 1 y el 1,75% en peso, en particular entre el 1,1 y el 1,5% en peso.

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

Después, se seca, la sílice precipitada así obtenida después de la adición del ácido succínico a la suspensión de sílice obtenida después de la operación de disgregación. Este secado puede llevarse a cabo mediante cualquier medio conocido en sí mismo.

25 Preferiblemente, el secado se lleva a cabo por atomización. Para este fin, se puede utilizar cualquier tipo de atomizador conveniente, especialmente un atomizador de turbinas, de conductos, de presión líquida o de dos fluidos. En general, cuando la filtración se efectúa con la ayuda de un filtro prensa, se utiliza un atomizador de conductos y, cuando la filtración se efectúa con la ayuda de un filtro al vacío, se utiliza un atomizador de turbinas.

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

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

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

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

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

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

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

(i) se forma un pie de cuba inicial que comprende al menos una parte de la cantidad total del silicato introducido en la reacción y un electrolito, siendo la concentración de silicato (expresada en SiO_2) en dicho pie de cuba inicial inferior a 100 g/l y, preferentemente, siendo la concentración de electrolito en dicho pie de cuba inicial inferior a 19 g/l,

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

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

- se filtra la suspensión de sílice obtenida,

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

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

10 caracterizándose dicho procedimiento por que se añade ácido succínico a la torta de filtración, bien durante la operación de disgregación después de la adición del compuesto de aluminio, o bien después de la operación de disgregación y antes de la etapa de secado.

15 Lo que se indica en el texto anterior a propósito de la operación de disgregación, de la adición del ácido succínico y de las dos variantes del procedimiento se aplica al presente procedimiento según la invención.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

45 En lo que se refiere al electrolito contenido en el pie de cuba inicial (etapa (i)), este término se entiende aquí en su acepción normal, es decir que significa toda sustancia iónica o molecular que, cuando está en solución, se descompone o se disocia para formar iones o partículas cargadas; se puede citar como electrolito una sal del grupo de los metales alcalinos y alcalinotérreos, especialmente la sal de metal de silicato inicial y del agente acidificante, por ejemplo el cloruro de sodio en el caso de la reacción de un silicato de sodio con ácido clorhídrico o, preferentemente, el sulfato de sodio en el caso de la reacción de un silicato de sodio con ácido sulfúrico.

50 Según una característica de este procedimiento de preparación, la concentración de electrolito en el pie de cuba es inferior a 19 g/l, en particular inferior a 18 g/l, particularmente inferior a 17 g/l, por ejemplo inferior a 15 g/l (siendo al mismo tiempo lo más frecuentemente superior a 6 g/l).

55 Según otra característica de este procedimiento, la concentración de silicato (expresada en SiO_2) en el pie de cuba inicial es inferior a 100 g/l. Preferentemente, esta concentración es inferior a 80 g/l, especialmente a 70 g/l. En particular, cuando el ácido utilizado para la neutralización presenta una concentración elevada, especialmente superior al 70%, conviene entonces trabajar con un pie de cuba inicial de silicato cuya concentración en SiO_2 es inferior a 80 g/l.

60 La adición de agente acidificante en la etapa (ii) provoca una disminución correlativa del pH del medio de reacción y se hace hasta que se alcance un valor del pH del medio de reacción de al menos 7, en particular comprendido entre 7 y 8,5, por ejemplo comprendido entre 7,5 y 8,5.

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

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

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

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

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

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

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

- 30 La torta de filtración se somete entonces a una operación de disgregación que comprende la adición de un compuesto del aluminio.

- 35 Conforme al texto anterior, se añade ácido succínico a la torta de filtración disgregada, durante la operación de disgregación después de la adición del compuesto de aluminio o después de la operación de disgregación y antes de la etapa de secado. Según la variante preferida, el ácido succínico se añade a la torta de filtración disgregada después de la operación de disgregación.

Después, se seca la torta de filtración así obtenida.

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

- 45 Este secado puede hacerse según cualquier medio conocido en sí mismo. Preferentemente, el secado se hace por atomización. Para este fin, se puede utilizar cualquier tipo de atomizador conveniente, en particular un atomizador de turbinas, de conductos, de presión líquida o de dos fluidos. En general, cuando la filtración se efectúa con la ayuda de un filtro prensa, se utiliza un atomizador de conductos y, cuando la filtración se efectúa con la ayuda de un filtro al vacío, se utiliza un atomizador de turbinas.

- 50 Cuando el secado se efectúa con la ayuda de un atomizador de conductos, la sílice precipitada susceptible entonces de obtenerse se presenta habitualmente en forma de bolas sustancialmente esféricas. Al final de este secado, se puede proceder eventualmente a una etapa de trituración sobre el producto recuperado; la sílice precipitada susceptible entonces de obtenerse se presenta generalmente en forma de un polvo.

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

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

65

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

5 Las sílices precipitadas obtenidas o susceptibles de obtenerse por el procedimiento según la invención presentan en general en su superficie unas moléculas del ácido policarboxílico empleado y/o de carboxilato que corresponde al ácido policarboxílico empleado.

10 La sílice precipitada obtenida por el procedimiento según la invención tiene características particulares, se puede utilizar especialmente como carga alternativa para las composiciones poliméricas que les proporciona, de manera ventajosa, una reducción de su viscosidad y una mejora de sus propiedades dinámicas, conservando al mismo tiempo sus propiedades mecánicas.

15 A continuación en el texto, la superficie específica BET se determina según el método de BRUNAUER – EMMET – 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 anexo D (junio de 2010). La superficie específica CTAB es la superficie externa, que puede determinarse según la norma NF ISO 5794-1 anexo G (junio de 2010).

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

25 El carbono contenido en la muestra a analizar (masa de aproximadamente 0,2 gramos) se combina con el oxígeno para formar CO₂, CO. Se analizan después estos gases de descomposición por un detector infrarrojo.

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

El resultado se expresa en porcentaje másico en elemento carbono.

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

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

45 - el polvo se analiza tal cual en una cuba de 40 mm de diámetro con una película de polipropileno de 6 µm, bajo atmósfera de helio, a un diámetro de irradiación de 37 mm, y la cantidad de sílice analizada es de 9 cm³. La medición del contenido de aluminio, que necesita como máximo 5 minutos, se obtiene a partir de la línea Kα (ángulo 2θ = 145°, cristal PE002, colimador 550 µm, detector de flujo gaseoso, tubo de rodio, 32 kV y 125 mA). La intensidad de esta línea es proporcional al contenido de aluminio. Se puede utilizar un calibrado previamente realizado mediante otro método de medición, tal como el ICP-AES ("Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy").

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

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

60 El análisis infrarrojo en superficie (por transmisión) se realiza en un espectrómetro Bruker Equinox 55 sobre una pastilla de producto puro. La pastilla se obtiene después de la trituration de la sílice tal cual en un mortero de ágata y de la formación de la pastilla a 2 T/cm² durante 10 segundos. El diámetro de la pastilla es de 17 mm. El peso de la pastilla está entre 10 y 20 mg. La pastilla así obtenida se coloca en el recinto bajo vacío secundario (10⁻⁷ mbars) del espectrómetro durante una hora a temperatura ambiente antes del análisis por transmisión. La adquisición tiene lugar bajo vacío secundario (condiciones de adquisición: de 400 cm⁻¹ a 6000 cm⁻¹; número de escaneos: 100; resolución: 2 cm⁻¹).

65 El análisis por ATR-diamant, realizado sobre un espectrómetro Bruker Tensor 27, consiste en depositar sobre el diamante una punta de espátula de sílice previamente triturada en un mortero de ágata, después ejercer una

presión. El espectro infrarrojo se registra sobre el espectrómetro en 20 exploraciones, de 650 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . La resolución es de 4 cm^{-1} .

La relación marcada con (R) se determina mediante la relación siguiente:

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

en la que:

10 - N es el número de función carboxílica del ácido policarboxílico (por ejemplo, N es igual a 2 en el caso del ácido succínico),

- (C) y (Al) son los contenidos tales como se han definido anteriormente,

15 - C_T es el contenido de carbono del ácido policarboxílico,

- M_{Al} es la masa molecular del aluminio,

- M_{Ac} es la masa molecular del ácido policarboxílico.

20 El componente dispersivo de la energía de superficie Y_s^d se determina por cromatografía gaseosa inversa. Es generalmente necesaria la trituración de la sílice cuando se presenta en forma de granulados, seguida por un tamizado, por ejemplo a $106\text{ }\mu\text{m}$ – $250\text{ }\mu\text{m}$.

25 La técnica utilizada para calcular el componente dispersivo de la energía de superficie Y_s^d es la cromatografía gaseosa inversa en dilución infinita (CGI-DI), a 110°C utilizando una serie de alcanos (normales) que van de 6 a 10 átomos de carbono, una técnica basada en la cromatografía gaseosa, pero en la que se invierten el papel de la fase móvil y de la fase estacionaria (llenado). Aquí, la fase estacionaria en la columna se sustituye por el material (sólido) a analizar, en este caso la sílice precipitada. Con respecto a la fase móvil, ésta está constituida por el gas vector (helio) y unas moléculas "sondas" seleccionadas en función de su capacidad de interacción. Las mediciones se reaslizan sucesivamente con cada molécula sonda. Para cada medición, cada molécula sonda se inyecta en la columna, en una cantidad muy pequeña (dilución infinita), mezclada con metano. El metano se utiliza para determinar el t_0 , el tiempo muerto de la columna.

35 La sustracción de este tiempo muerto t_0 al tiempo de retención de la sonda inyectada conduce al tiempo de retención neto (t_N) de esta.

40 Estas condiciones de realización, específicas de la dilución infinita, hacen que estos tiempos de retención reflejen únicamente la interactividad de la muestra frente a estas moléculas. Físicamente, t_N corresponde al tiempo medio que la molécula sonda ha pasado en contacto con la fase estacionaria (sólido analizado). Para cada molécula sonda inyectada, se miden tres tiempos de retención netos t_N . El valor medio y la desviación estándar correspondientes se utilizan para determinar los volúmenes de retención específica (V_g^0) apoyándose en la relación siguiente (fórmula [1]).

$$V_g^0 = \frac{D_c t_N}{M_s} \cdot \frac{273,15}{T} \quad \text{fórmula [1]}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

20 La coordinación del aluminio se determina por RMN sólido del aluminio.

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

30 - secado preliminar: 8 horas, a 150°C;

- hidratación: 24 horas, a 20°C, y bajo una humedad relativa del 70%.

El protocolo experimental utilizado consiste en, sucesivamente:

35 - pesar de manera exacta aproximadamente 2 gramos de la sílice a ensayar;

- secar durante 8 horas la sílice así pesada en una estufa ajustada a una temperatura de 105°C;

40 - determinar la masa m de la sílice obtenida al final de este secado;

- disponer durante 24 horas, a 20°C, la sílice seca en un recipiente cerrado, tal como un desecador, que contiene una mezcla agua/glicerina, de manera que la humedad relativa del medio cerrado sea del 70%;

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

50 Los volúmenes porosos y diámetros de poros se miden por porosimetría de mercurio (Hg), con la ayuda de un porosímetro MICROMERITICS Autopore 9520, y se calculan por la relación de WASHBURN con un ángulo de contacto theta igual a 130° y una tensión superficial gamma igual a 484 Dynes/cm (norma DIN 66133). La preparación de cada muestra se lleva a cabo de la siguiente manera: cada muestra se seca previamente durante 2 horas en estufa a 200°C.

55 La capacidad de dispersión y desaglomeración de las sílices se puede cuantificar mediante el ensayo específico de desaglomeración siguiente.

- Se efectúa una medición granulométrica (por difracción láser), sobre una suspensión de sílice previamente desaglomerada por ultra-sonificación; se mide así la capacidad de desaglomeración de la sílice (ruptura de los objetos de 0,1 a algunas decenas de micrones). La desaglomeración bajo ultrasonidos se efectúa con la ayuda de un sonificador VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), equipado de una sonda de 19 mm de diámetro. La medición granulométrica se efectúa por difracción láser sobre un granulómetro SYMPATEC HELIOS/BF (equipado de una lente óptica de tipo R3 (0,9 – 175 μm)), utilizando la teoría de Fraunhofer.
- Se introducen 2 gramos (+/- 0,1 gramo) de sílice en un vaso de precipitado de 50 ml (altura: 7,5 cm y diámetro: 4,5 cm, y se completa hasta 50 gramos por adición de 48 gramos (+/- 0,1 gramo) de agua permutada. Se obtiene así una suspensión acuosa al 4% de sílice.
- Se procede después a la desaglomeración bajo ultrasonidos de la siguiente manera: se pulsa el botón "TIMER" del sonificador y se ajusta el tiempo a 5 minutos y 30 segundos. Se ajusta la amplitud de la sonda (que corresponde a la potencia nominal) al 80%, y después la sonda de ultrasonidos se sumerge sobre 5 centímetros en la suspensión de sílice contenida en el vaso de precipitado. Se enciende entonces la sonda de ultrasonido y se efectúa la desaglomeración durante 5 minutos y 30 segundos al 80% de amplitud de la sonda.
- Se realiza después la medición granulométrica introduciendo en la cuba del granulómetro un volumen V (expresado en ml) de la suspensión, siendo este volumen V tal que se alcanza en el granulómetro un 8% de densidad óptica.
- El diámetro medio $\varnothing_{50}$, después de la desaglomeración con ultrasonidos, es tal que el 50% de las partículas en volumen tienen un tamaño inferior a $\varnothing_{50}$ y el 50% tienen un tamaño superior a $\varnothing_{50}$. El valor del diámetro medio $\varnothing_{50}$ que se obtiene es aún menor a medida que la sílice aumenta la capacidad de desaglomeración.
- Se puede también determinar la relación ($10 \times V/\text{densidad óptica}$ de la suspensión detectada por el granulómetro), correspondiendo esta densidad óptica al valor real detectado por el granulómetro durante la introducción de la sílice.
- Esta relación (factor de desaglomeración F_D) es indicativa del porcentaje de partículas de tamaño inferior a 0,1 μm , que no se detectan por el granulómetro. Esta relación es tanto más elevada cuando la sílice presenta una capacidad desaglomeración elevada.
- El pH se mide según el método siguiente, que se deriva de la norma ISO 787/9 (pH de una suspensión al 5% en agua):
- Instrumental:
- pHmetro calibrado (precisión de lectura al 1/100^{és})
 - electrodo de vidrio combinado
 - vaso de precipitado de 200 ml
 - probeta de 100 ml
 - balanza de precisión a 0,01 g
- Modo de realización:
- Se pesan 5 gramos de sílice a aproximadamente 0,01 gramo en el vaso de precipitado de 200 ml. Se añaden después al polvo de sílice 95 ml de agua medidos en la probeta graduada. La suspensión así obtenida se agita energéticamente (agitación magnética) durante 10 minutos. Se efectúa entonces la medición del pH.
- La sílice precipitada obtenida por el procedimiento según la invención se caracteriza por que posee:
- una superficie específica BET comprendida entre 45 y 550 m^2/g , especialmente entre 70 y 370 m^2/g , en particular entre 80 y 300 m^2/g ,
 - un contenido (C) de ácido policarboxílico + carboxilato correspondiente, expresado en carbono total, de al menos un 0,15% en peso, en particular de al menos un 0,20% en peso,
 - un contenido de aluminio (Al) de al menos un 0,20% en peso, especialmente de al menos un 0,25% en peso.
- La sílice precipitada obtenida por el procedimiento según la invención puede presentar especialmente una superficie específica BET comprendida entre 100 y 240 m^2/g , en particular entre 120 y 190 m^2/g , por ejemplo entre 130 y 170 m^2/g .

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

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

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

En general, la sílice precipitada obtenida por el procedimiento según la invención presenta en su superficie unas moléculas de ácido succínico y/o de carboxilato que corresponden al ácido succínico.

Por ejemplo, puede presentar en su superficie unas moléculas de ácido succínico en forma ácida y/o en forma carboxilato.

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

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

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

Preferentemente, la sílice precipitada obtenida por el procedimiento según la invención presenta un componente dispersivo de la energía de superficie Y_s^d inferior a 43 mJ/m^2 , en particular inferior a 42 mJ/m^2 .

Puede presentar un componente dispersivo de la energía de superficie Y_s^d de al menos 40 mJ/m^2 , e inferior a 43 mJ/m^2 , en particular comprendida estrictamente entre 40 y 43 mJ/m^2 , por ejemplo comprendida estrictamente entre 40 y 42 mJ/m^2 .

De manera preferida, presenta un componente dispersivo de la energía de superficie Y_s^d inferior a 40 mJ/m^2 , en particular inferior a 35 mJ/m^2 .

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

La sílice precipitada obtenida por el procedimiento según la invención puede presentar una captación de agua superior al 6%, en particular superior al 7%, especialmente superior al 7,5%, por ejemplo superior al 8%, incluso superior al 8,5%.

En general, la sílice precipitada obtenida por el procedimiento según la invención presenta una capacidad de dispersión (especialmente en elastómeros) y de desaglomeración elevada.

La sílice precipitada obtenida por el procedimiento según la invención puede presentar un diámetro $\varnothing_{50}$, después de la desaglomeración con ultrasonidos de como máximo 5 μm , preferentemente de como máximo 4 μm , especialmente comprendido entre 3,5 y 2,5 μm .

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

Otro parámetro de la sílice precipitada obtenida por el procedimiento según la invención puede residir en la distribución, o repartición, de su volumen poroso, y especialmente en la distribución del volumen poroso que se genera por los poros de diámetros inferiores o iguales a 400 Å. Este último volumen corresponde al volumen poroso útil de las cargas empleadas en el refuerzo de los elastómeros. En general, el análisis de los porogramas muestra que esta sílice, tanto en forma de bolas sustancialmente esféricas (microperlas), de polvo o de granulados, posee preferentemente una distribución porosa tal que el volumen poroso generado por los poros cuyos diámetros están comprendidos entre 175 y 275 Å (V2) representa al menos un 50%, especialmente al menos un 55%, especialmente entre el 55 y el 65%, por ejemplo entre el 55 y el 60% del volumen poroso generado por los poros de diámetros inferiores o iguales a 400 Å (V1). Cuando la sílice precipitada según la invención se presenta en forma de granulados, puede poseer eventualmente una distribución porosa tal que el volumen poroso generado por los poros cuyos diámetros están comprendidos entre 175 y 275 Å (V2) representa al menos un 60% del volumen poroso generado por los poros de diámetros inferiores o iguales a 400 Å (V1).

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

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

De esta manera, puede presentarse en forma de bolas sustancialmente esféricas de tamaño medio de al menos 80 μm , preferentemente de al menos 150 μm , en particular comprendido entre 150 y 270 μm ; este tamaño medio se determina según la norma NF X 11507 (diciembre de 1970) por tamizado en seco y determinación del diámetro que corresponde a un sobredimensionamiento acumulado del 50%.

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

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

De manera ventajosa, las sílices precipitadas obtenidas por el procedimiento según la invención anteriormente descrito confieren a las composiciones de polímero(s) (elastómero(s)), en las que se introducen, un compromiso de propiedades muy satisfactorio, especialmente una reducción de la viscosidad y preferentemente una mejora de sus propiedades dinámicas, conservando al mismo tiempo sus propiedades mecánicas. Permiten así, de manera ventajosa, una mejora del compromiso utilización/refuerzo/propiedades de histéresis. De manera preferida, presentan una buena capacidad de dispersión y desaglomeración en las composiciones polimérica(s) (elastomérica(s)).

Las sílices precipitadas obtenidas por el procedimiento según la invención anteriormente descrita pueden utilizarse en numerosas aplicaciones.

Pueden emplearse, por ejemplo, como soporte de catalizador, como absorbente de materias activas (en particular soporte de líquidos, especialmente utilizados en la alimentación, tales como las vitaminas (vitamina E), el cloruro de colina), en composiciones polimérica(s), especialmente elastomérica(s), de silicona(s), como agente viscosante, texturizante o anti-aglomerante, como elemento para separadores de baterías, como aditivo para dentífrico, para hormigón, o para papel.

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

Las composiciones polimérica(s) en las que se pueden emplear, especialmente como carga de refuerzo, son generalmente a base de uno o varios polímeros o copolímeros (en particular bipolímeros o terpolímeros), en particular de uno o varios elastómeros, que presentan, preferentemente, al menos una temperatura de transición vítrea comprendida entre -150 y +300°C, por ejemplo entre -150 y +20°C.

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

Por ejemplo, se pueden utilizar los polímeros o copolímeros (en particular bipolímeros o terpolímeros) que derivan de monómeros alifáticos o aromáticos, que comprenden al menos una insaturación (tales como, en particular, el etileno, el propileno, el butadieno, el isopreno, el estireno, el acrilonitrilo, el isobutileno, el acetato de vinilo), el

poliacrilato de butilo, o sus mezclas; se pueden citar también los elastómeros de siliconas, los elastómeros funcionalizados, por ejemplo por grupos químicos dispuestos a lo largo de la cadena macromolecular y/o en uno o varios de sus extremos (por ejemplo por funciones susceptibles de reaccionar con la superficie de la sílice) y los polímeros halogenados. Se pueden mencionar las poliamidas.

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

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

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

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

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

Se pueden utilizar especialmente como agentes de acoplamiento, a título de ejemplos no limitativos, unos polisulfuros de silano denominados "simétricos" o "asimétricos"; se pueden citar más particularmente los polisulfuros (en particular disulfuros, trisulfuros o tetrasulfuros) de bis-(alcoxi(C₁-C₄)-alquil(C₁-C₄)-silil-alquil(C₁-C₄)), como por ejemplo los polisulfuros de bis(3-(trimetoxisilil)propil) o los polisulfuros de bis(3-(triethoxisilil)propil), tales como el tetrasulfuro de triethoxisililpropilo. Se puede citar también el tetrasulfuro de monoethoxidimetilsililpropilo. Se puede citar también unos silanos con funciones tiol enmascarados o no.

El agente de acoplamiento puede injertarse previamente sobre el polímero.

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

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

La proporción en peso de sílice en la composición polimérica(s) puede variar en un rango bastante amplio. Representa habitualmente del 10 al 200%, en particular del 20 al 150%, especialmente del 20 al 80% (por ejemplo del 30 al 70%) o del 80 al 120% (por ejemplo del 90 al 110%), de la cantidad del o de los polímeros.

La sílice obtenida por el procedimiento 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(s).

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

Se pueden citar, como ejemplos no limitativos de artículos terminados que comprenden al menos una (en particular a base) de dichas composiciones polimérica(s) descritas anteriormente (especialmente a base de los vulcanizados mencionados anteriormente), las suelas de zapatos (preferentemente en presencia de un agente de acoplamiento (sílice/polímero), por ejemplo el tetrasulfuro de triethoxisililpropilo), los revestimientos de suelos, las barreras para los gases, los materiales ignífugos, y también las piezas técnicas tales como las ruedecillas de teleféricos, las juntas de aparatos electrodomésticos, las juntas de conductos de líquidos o de gas, las juntas de sistema de frenado, los conductos (flexibles), las fundas (especialmente las fundas de cables), los cables, los soportes de motor, los separadores de batería, las cintas transportadoras, las correas de transmisiones o, preferentemente, los neumáticos, en particular las bandas de rodamiento de neumáticos (especialmente para vehículos ligeros o para vehículos pesados (camiones por ejemplo)).

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

Ejemplos

Ejemplo 1

La suspensión de sílice precipitada utilizada es un "slurry" (pasta) de sílice, obtenido al final de la reacción de precipitación durante el procedimiento de preparación de la sílice Z1165MP.

La suspensión de sílice (1396 litros) se filtra y se lava sobre un filtro-prensa y después se somete a una compactación a una presión de 5,5 bares sobre el mismo filtro. La torta de sílice que resulta presenta un extracto seco del 23% en peso.

Previamente a la operación de disgregación, se prepara una solución de ácido succínico a 100 g/l por solubilización del ácido succínico bajo agitación en agua (a 35°C).

Se hace sufrir a la torta obtenida en la etapa de filtración, una operación de disgregación en un reactor fuertemente agitado continuo (durante aproximadamente 3 horas) con 2270 gramos de la solución de aluminato de sodio (relación ponderal Al/SiO₂ de 0,33%).

Una vez la disgregación efectuada, se añade a una parte (303 litros) de la torta disgregada, 9670 gramos de la solución de ácido succínico previamente preparada (relación ponderal ácido succínico/SiO₂ de 1,15%).

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

Temperatura de entrada media: 535°C

Temperatura de salida media: 155°C

Caudal medio: 202 l/h.

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

BET (m ² /g)	147
Contenido de ácido policarboxílico + carboxilato ® (%)	0,35
Contenido de aluminio (Al) (%)	0,30
Relación ®	1,3
CTAB (m ² /g)	151
γ _s ^d (mJ/m ²)	33,2
Captación de agua (%)	8,5
Ø ₅₀ (µm) después de la desaglomeración con ultrasonidos	2,7
Fd después de la desaglomeración con ultrasonidos	18,9
V2/V1 (%)	56
pH	5,2

Ejemplo 2 (comparativo)

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

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

Se hace sufrir a la torta obtenida en la etapa de filtración, una operación de disgregación en un reactor fuertemente agitado continuo (durante aproximadamente 90 minutos) con adición de 4400 gramos de la solución de ácido maleico a 100 g/l (relación ponderal ácido maleico/SiO₂ de 1,0%).

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

Temperatura de entrada media: 577°C

Temperatura de salida media: 157°C

Caudal medio: 220 l/h.

- 5 Las características de la sílice S1 obtenida (en forma de perlas sustancialmente esféricas) son entonces las siguientes:

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

Ejemplo 3

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

Tabla I

Composición	Control 1	Composición 1
SBR (1)	103	103
BR (1)	25	25
Sílice 1 (2)	80	
Sílice S1 (3)		80
Agente de acoplamiento (4)	6,4	6,4
Negro de carbón (N330)	3,0	3,0
Plastificante (5)	7	7
ZnO	2,5	2,5
Ácido esteárico	2	2
Antioxidante (6)	1,9	1,9
DPG (7)	1,5	1,5
CBS (8)	2	2
Azufre	1,1	1,1

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

(2) Sílice Z1165 MP de la Compañía Rhodia

(3) Sílice S1 obtenida mediante el procedimiento según la presente invención (disgregación con adición de aluminato de sodio y después adición de ácido succínico después de la disgregación (ejemplo 1 anterior))

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

(5) Nytex 4700 de la compañía Nynas

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

(7) Difenilguanidina (Rhénogran DPG-80 de la compañía RheinChemie)

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

- 15 La sílice Z1165 MP presenta las características siguientes:

BET (m ² /g)	161
Contenido de ácido policarboxílico + carboxilato (C) (%)	0,00
Contenido de aluminio (Al) (%)	0,30
Relación (R)	0
CTAB (m ² /g)	155
γ_s^d (mJ/m ²)	48,7
Captación de agua (%)	9,4

Procedimiento de preparación de las composiciones elastoméricas:

- 20 El procedimiento de preparación de las composiciones de caucho se lleva a cabo en dos fases de preparación sucesivas. Una primera fase consiste en una fase de trabajo termomecánico a alta temperatura. Está seguida de

una segunda fase de trabajo mecánico a temperaturas inferiores a 110°C. Esta fase permite la introducción del sistema de vulcanización.

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

10 Separada aquí en dos etapas, la primera fase permite incorporar, en una primera etapa, los elastómeros y después la carga de refuerzo (introducción fraccionada) con el agente de acoplamiento y el ácido esteárico. Para esta etapa, la duración está comprendida entre 4 y 10 minutos.

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

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

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

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

25 Después, se miden las propiedades mecánicas y dinámicas de las mezclas vulcanizadas a la cocción óptima (T98).

Propiedades reológicas

- Viscosidad de las mezclas crudas:

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

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

Tabla II

Composiciones		Control 1	Composición 1
ML (1+4) - 100°C	Inicial	79	71
Relajación Mooney	Inicial	0,312	0,339
ML (1+4) - 100°C	Después de 3 semanas (23 +/- 3°C)	93	77
Relajación Mooney	Después de 3 semanas (23 +/- 3°C)	0,258	0,309

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

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

45 Este tipo de comportamiento en el tiempo es muy útil para el experto en la técnica en el caso de la realización de mezclas de caucho que contiene sílice.

- Reometría de las composiciones:

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

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

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

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

- la torsión máxima (Cmax);

- la torsión delta ($\Delta C = C_{max} - C_{min}$) que refleja el porcentaje de reticulación provocado por la acción del sistema de reticulación y, si tiene lugar, de los agentes de acoplamiento;

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

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

Los resultados obtenidos se indican en la tabla III.

Tabla III

Composiciones	Control 1	Composición 1
Cmin (dN.m)	17,0	15,7
Cmax (dN.m)	56,0	61,9
Torsión Delta (dN.m)	39,0	46,2
TS2 (min)	5,8	6,2
T98 (min)	26,2	26,4

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

En particular, teniendo al mismo tiempo una viscosidad en bruto reducida, presenta un valor de torsión mínima más bajo y un valor de torsión máxima más elevado, que los de la composición de control, lo que se traduce una mayor facilidad de realización de la mezcla preparada.

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

Propiedades mecánicas de los vulcanizados:

Las mediciones se realizan sobre las composiciones vulcanizadas óptimamente (T98) por una temperatura de 160°C.

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

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

Las propiedades medidas se reúnen en la tabla IV.

Tabla IV

Composiciones	Control 1	Composición 1
Módulo al 10% (Mpa)	0,6	0,7
Módulo al 100% (Mpa)	2,1	2,4
Módulo al 300% (Mpa)	11,6	13,4
I.R.	5,6	5,7
Dureza Shore A-15s (pts)	55	55

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

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

La utilización de una sílice S1 de la presente invención (Composición 1) permite obtener un nivel de refuerzo satisfactorio con respecto a la mezcla control.

Propiedades dinámicas de los vulcanizados:

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

Los valores de factor de pérdida ($\tan \delta$) y de módulo complejo en compresión dinámica (E^*) se registran en unas muestras vulcanizadas (probeta cilíndrica de sección de 95 mm² y de altura de 14 mm). La muestra se somete al principio a una pre-deformación del 10% después a una deformación sinusoidal en compresión alterna de más o menos 2%. Las mediciones se realizan a 60°C y a una frecuencia de 10 Hz.

Los resultados, presentados en la tabla V, son el módulo complejo en compresión (E^* - 60°C - 10 Hz) y factor de pérdida ($\tan \delta$ - 60°C - 10 Hz).

Los valores del factor de pérdida ($\tan \delta$) y de amplitud de módulo elástico en cizallamiento dinámico ($\Delta G'$) se registran en unas muestras vulcanizadas (probeta paralelepípedica de sección de 8 mm² y de altura de 7 mm). La muestra se somete a una deformación sinusoidal de doble cizallamiento alterna a una temperatura de 40°C y a una frecuencia de 10 Hz. Los procesos de barrido en amplitud de deformaciones se efectúan según un ciclo ida-vuelta, que va del 0,1% al 50% y después retorno del 50% al 0,1%.

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

Tabla V

Composiciones	Control 1	Composición 1
E^* - 60°C - 10 Hz (MPa)	5,8	5,5
$\tan \delta$ - 60°C - 10 Hz	0,125	0,117
$\Delta G'$ - 40°C - 10 Hz (MPa)	1,4	1,2
$\tan \delta$ max retorno - 40°C - 10 Hz	0,190	0,179

La utilización de una sílice S1 (composición 1) permite mejorar el valor máximo del factor de pérdida y la amplitud del módulo elástico o efecto Payne con respecto a la mezcla control.

El examen de las diferentes tablas II a V muestra que la composición 1 permite obtener un buen compromiso realización / refuerzo / propiedades histeréticas con respecto a la mezcla control y en particular una ganancia consecuente de viscosidad en crudo que permanece estable al almacenamiento en el tiempo.

Ejemplo 4

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

Tabla VI

Composiciones	Control 2	Control 3	Composición 2
NR (1)	100	100	100
Sílice 1 (2)	55		
Sílice C1 (3)		55	
Sílice S1 (4)			55
Agente de acoplamiento (5)	4,4	4,4	4,4
ZnO	3	3	3
Ácido esteárico	2,5	2,5	2,5
Antioxidante 1 (6)	1,5	1,5	1,5
Antioxidante 2 (7)	1,0	1,0	1,0
Negro de carbono (N330)	3,0	3,0	3,0
CBS (8)	1,7	1,7	1,7
Azufre	1,5	1,5	1,5

(1) Caucho natural CVR CV60 (proporcionado por la compañía Safic-Alcan).

(2) Sílice Z1165MP de la Compañía Rhodia

(3) Sílice C1 (disgregación con adición de ácido maleico (ejemplo 2 - comparativo))

(4) Sílice S1 obtenida por el procedimiento según la presente invención (disgregación con adición simultánea de aluminato de sodio, después adición de ácido succínico después de la disgregación (ejemplo 1 anterior)).

- (5) TESPT (LUVOMAXX TESPT de la compañía LEHVOSS France sarl).
 (6) N-1,3-dimetilbutil-N-fenil-para-fenilendiamina (Santoflex 6-PPD de la compañía Flexsys).
 (7) 2,2,4-trimethyl-1H-quinoline (Permanax TQ de la compañía Flexsys)
 (8) N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida (Rhénogran CBS-80 de la compañía RheinChemie)

Procedimiento de preparación de las composiciones elastoméricas:

- 5 Le procedimiento de preparación de las composiciones de caucho se lleva a cabo en dos etapas de preparación sucesivas. Una primera fase consiste en una fase de trabajo termomecánico a alta temperatura. Está seguida de una segunda fase de trabajo mecánico a temperaturas inferiores a 110°C. Esta fase permite la introducción del sistema de vulcanización.
- 10 La primera fase se realiza mediante un aparato de mezclado, de tipo mezclador interno de marca Brabender (capacidad de 380 ml). El coeficiente de llenado es de 0,6. La temperatura inicial y la velocidad de los rotores se fijan cada vez a fin de alcanzar unas temperaturas de caída de mezcla próxima a 140-160°C.
- 15 Separada aquí en dos etapas, la primera fase permite incorporar en una primera etapa, los elastómeros y después la carga de refuerzo (introducción fraccionada) con el agente de acoplamiento y el ácido esteárico. Para esta etapa, la duración está comprendida entre 4 y 10 minutos.
- 20 Después del enfriamiento de la mezcla (temperatura inferior a 100°C), una segunda etapa permite incorporar el óxido de zinc y los agentes protectores/antioxidantes (6-PPD especialmente). Para esta etapa, la duración está comprendida entre 2 y 5 minutos.
- 25 Después del enfriamiento de la mezcla (temperatura inferior a 100°C), la segunda fase permite la introducción del sistema de vulcanización (azufre y aceleradores, como el CBS). Se realiza en un mezclador de cilindros, precalentado a 50°C. La duración de esta etapa está comprendida entre 2 y 6 minutos.
- Cada mezcla final se calandra después en forma de placas de grosor 2-3 mm.
- Sobre estas mezclas denominadas crudas, una evaluación de sus propiedades reológicas permite optimizar la duración y la temperatura de vulcanización.
- 30 Después, se miden las propiedades mecánicas y dinámicas de las mezclas vulcanizadas a la cocción óptima (T98).
- Propiedades reológicas
- Viscosidad de las mezclas crudas:
- 35 La consistencia Mooney se mide sobre las composiciones en estado crudo a 100°C mediante un reómetro MV 2000 así como la determinación del porcentaje de relajación de tensión Mooney según la norma NF ISO289.
- 40 El valor de torsión leído al final de 4 minutos después de un precalentamiento de un minuto (Mooney Large (1+4) - a 100°C) se indica en la tabla XII. El ensayo se realiza después de la confección de las mezclas crudas y después de un envejecimiento durante 10 días a una temperatura de 23 +/- 3°C.

Tabla VII

Composiciones		Control 2	Control 3	Composición 2
ML (1+4) - 100°C	Inicial	59	56	53
Relajación Mooney	Inicial	0,392	0,385	0,395
ML (1+4) - 100°C	Después de 11 días (23 +/- 3°C)	65	59	57
Relajación Mooney	Después de 11 días (23 +/- 3°C)	0,380	0,399	0,384

- 45 Se constata que la sílice S1 (Composición 2) permite una reducción de la viscosidad en crudo inicial, con respecto a la mezcla control 2 y a la mezcla control 3.
- Se constata también que la sílice S1 (Composición 2) que contiene ácido succínico muestra un rendimiento incrementado en término de reducción de la viscosidad en crudo con respecto a la mezcla control 2 y a la mezcla control 3.
- 50 Se observa asimismo que la utilización de la sílice S1 (Composición 2) permite conservar la ventaja en viscosidad de crudo reducida, con respecto a la mezcla control 2 y a la mezcla control 3, después de 11 días de almacenamiento.
- 55 Este tipo de comportamiento en el tiempo es muy útil para el experto en la técnica en el caso de la realización de mezcla de caucho que contiene sílice.

- Reometría de las composiciones:

5 Las mediciones se realizan sobre las composiciones en estado crudo. Se han llevado en la tabla XIII los resultados que se refieren al ensayo de reología llevado a cabo a 150°C mediante un reómetro ODR MONSANTO según la norma NF ISO 3417.

10 Según este ensayo, la composición a ensayar se coloca en la cámara de ensayo ajustada a la temperatura de 150°C durante 30 minutos, y se mide la torsión resistente, opuesta por la composición, a una oscilación de baja amplitud (3°) de un rotor bicónico incluido en la cámara de ensayo, llenando la composición completamente la cámara considerada.

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

15 - la torsión mínima (Cmin) que refleja la viscosidad de la composición a la temperatura considerada;

- la torsión máxima (Cmax);

20 - la torsión delta ($\Delta C = C_{max} - C_{min}$) que refleja el porcentaje de reticulación provocado por la acción del sistema de reticulación y, si tiene lugar, de los agentes de acoplamiento;

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

25 Los resultados obtenidos se indican en la tabla XIII.

Tabla VIII

Composiciones	Control 2	Control 3	Composición 2
Cmin (dN.m)	13,6	13,5	11,8
Cmax (dN.m)	71,6	69,4	77,3
Torsión Delta (dN.m)	58	56	66
T98 (min)	25,2	26,9	25,0

30 Se constata que la composición procedente de la invención (Composición 2) presenta un conjunto satisfactorio de propiedades reológicas.

En particular, al mismo tiempo que tiene una viscosidad de crudo reducida, presenta un valor de torsión mínimo más bajo y un valor de torsión máximo más elevado, que los de la mezcla control 2 y a la mezcla control 3, lo que refleja una mayor facilidad de realización de la mezcla preparada.

35 La utilización de la sílice S1 (Composición 2) permite reducir la viscosidad mínima (torsión mínima Cmin baja, signo de una mejora de la viscosidad en crudo) con respecto a la mezcla control 2 y a la mezcla control 3 sin penalizar el comportamiento de vulcanización.

40 Propiedades mecánicas de los vulcanizados:

Las mediciones se realizan sobre las composiciones vulcanizadas óptimamente (T98) para una temperatura de 150°C.

45 Los ensayos de tracción uniaxial se realizan conforme a las indicaciones de la norma NF ISO 37 con unas probetas de tipo H2 a una velocidad de 500 mm/min sobre un aparato INSTRON 5564. Los módulos x%, que corresponden a la tensión medida a x% de deformación en tracción, y la resistencia a la ruptura se expresan en MPa; el alargamiento a la ruptura se expresa en %.

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

Las propiedades medidas se reúnen en la tabla IX.

55 Tabla IX

Composiciones	Control 2	Control 3	Composición 2
Módulo al 10% (Mpa)	0,6	0,5	0,6
Módulo al 300% (Mpa)	12,3	12,6	14,0
Resistencia a la ruptura (Mpa)	26,0	26,8	28,8
Alargamiento a la ruptura (%)	532	521	541

I:R:	4,9	5,2	4,7
Dureza Shore A-15s (pts)	59	55	60

Se constata que la composición procedente de la invención (Composición 2) presenta un compromiso satisfactorio de propiedades mecánicas con respecto a lo que se obtiene con la mezcla control 2 y a la mezcla control 3. En particular, presenta una mejor resistencia a la ruptura y un alargamiento a la ruptura más elevado con respecto a la mezcla control 2 y a la mezcla control 3.

La composición 2 presenta así un módulo al 10% relativamente bajo y un módulo al 300% relativamente elevado.

La utilización de una sílice S1 (Composición 2) permite obtener un buen nivel de refuerzo.

Propiedades dinámicas de los vulcanizados:

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

Los valores de factor de pérdida ($\tan \delta$) y de módulo complejo en compresión dinámica (E^*) se registran en unas muestras vulcanizadas (probeta cilíndrica de sección de 95 mm² y de altura de 14 mm). La muestra se somete al principio a una predeformación del 10% después a una deformación sinusoidal en compresión alterna de más o menos al 2%. Las mediciones se realizan a 60°C y a una frecuencia de 10 Hz.

Los resultados, presentados en la tabla XV, son el módulo complejo en compresión (E^* - 60°C - 10 Hz) y factor de pérdida ($\tan \delta$ - 60°C - 10 Hz).

Los valores del factor de pérdida ($\tan \delta$) se registran en unas muestras vulcanizadas (probeta paralelepípedica de sección de 8 mm² y de altura de 7 mm). La muestra se somete a una deformación sinusoidal de doble cizallamiento alterno a una temperatura de 60°C y a una frecuencia de 10 Hz. Los procesos de barrido en amplitud de deformaciones se efectúan según un ciclo ida-vuelta, que va del 0,1% al 50% y después retorno del 50% al 0,1%.

Los resultados presentados en la tabla X, proceden del barrido en amplitud de deformaciones al retorno y se refieren al valor máximo del factor de pérdida ($\tan \delta$ max retorno - 60°C - 10 Hz).

Tabla X

Composiciones	Control 2	Control 3	Composición 2
E^* - 60°C - 10 Hz (MPa)	6,5	5,6	6,7
$\tan \delta$ - 60°C-10 Hz	0,125	0,118	0,104
$\tan \delta$ max retorno - 60°C - 10 Hz	0,138	0,135	0,128

La utilización de una sílice S1 (Composición 2) permite mejorar el valor máximo del factor de pérdida en compresión dinámico así como el factor de pérdida $\tan \delta$ max retorno con respecto a la mezcla control 2 y a la mezcla control 3.

El examen de las diferentes tablas VII a X muestra que la composición conforme a la invención (Composición 2) permite obtener un buen compromiso realización / refuerzo / propiedades histeréticas a 60°C con respecto a la mezcla control 2 y a la mezcla control 3. La viscosidad en crudo de la mezcla que comprende la sílice de la presente invención evoluciona muy poco al almacenamiento en el tiempo.

REIVINDICACIONES

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

- 5 - se hace reaccionar al menos un silicato con al menos un agente acidificante, a fin de obtener una suspensión de sílice precipitada,
- se filtra dicha suspensión de sílice precipitada, a fin de obtener una torta de filtración,
- 10 - se somete dicha torta de filtración a una operación de disgregación que comprende la adición de un compuesto del aluminio,
- después de la operación de disgregación, se procede preferentemente a una etapa de secado,
- 15 caracterizado por que se añade a la torta de filtración el ácido succínico después de la adición del compuesto del aluminio.

2. Procedimiento de preparación de una sílice precipitada según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:

- 20 - se realiza la reacción de precipitación de la manera siguiente:
 - (i) se forma un pie de cuba inicial que comprende al menos una parte de la cantidad total del silicato introducido en la reacción y un electrolito, siendo la concentración de silicato (expresada en SiO_2) en dicho pie de cuba inicial inferior a 100 g/l y, preferentemente, la concentración de electrolito en dicho pie de cuba inicial es inferior a 19 g/l,
 - 25 (ii) se añade el agente acidificante a dicho pie de cuba hasta la obtención de un valor del pH del medio de reacción de por lo menos 7,0, en particular comprendido entre 7,0 y 8,5,
 - 30 (iii) se añade al medio de reacción el agente acidificante y, llegado el caso, simultáneamente la cantidad restante del silicato,
 - se filtra la suspensión de sílice obtenida,
 - 35 - se somete la torta de filtración obtenida al final de la filtración a una operación de disgregación que comprende la adición de un compuesto del aluminio,
 - se seca la torta de filtración así obtenida, que presenta preferentemente un porcentaje de materia seca de como máximo un 25% en peso,
 - 40 caracterizándose dicho procedimiento por que se añade el ácido succínico a la torta de filtración, o bien durante la operación de disgregación después de la adición del compuesto de aluminio, o bien después de la disgregación y antes de la etapa de secado.

45 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el ácido succínico se añade después de la operación de disgregación a la torta de filtración disgregada.

50 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, en el que, durante la operación de disgregación, el compuesto de aluminio se añade a la torta de filtración previamente a la adición del ácido succínico.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que una parte o la totalidad del ácido succínico empleado está en forma de anhídrido, de éster, de sal (carboxilato) de metal alcalino o de sal (carboxilato) de amonio.

55 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto del aluminio es un aluminato de metal alcalino.

60 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la cantidad de compuesto del aluminio utilizado es tal que la relación compuesto del aluminio/cantidad de sílice expresada en SiO_2 contenida en la torta de filtración está comprendida entre el 0,20 y el 0,50% en peso, preferentemente entre el 0,25 y el 0,45% en peso.

65 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la cantidad de ácido succínico empleado es tal que la relación ácido succínico/cantidad de sílice expresada en SiO_2 contenida en la torta de filtración está comprendida entre el 0,75 y el 2% en peso, preferentemente entre el 1 y el 1,75% en peso, en particular entre el 1,1 y el 1,5 % en peso.