



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 141 488**

51 Int. Cl.:
C01B 33/193 (2006.01)
C09C 1/30 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **96910063 .5**
96 Fecha de presentación : **28.03.1996**
97 Número de publicación de la solicitud: **0767758**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.1997**

54 Título: **Nuevo procedimiento de preparación de sílice precipitada, nuevas sílices precipitadas que contienen zinc y su utilización como refuerzo de elastómeros.**

30 Prioridad: **29.03.1995 FR 95 03676**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.03.2000**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **15.04.2010**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **15.04.2010**

73 Titular/es: **RHODIA CHIMIE**
25, quai Paul Doumer
92408 Courbevoie Cédex, FR

72 Inventor/es: **Bomal, Yves;**
Chevallier, Yvonick y
Prat, Evelyne

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 141 488 T5

ES 2 141 488 T5

DESCRIPCIÓN

Nuevo procedimiento de preparación de sílice precipitada, nuevas sílices precipitadas que contienen zinc y su utilización como refuerzo de elastómeros.

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

Se sabe que la sílice precipitada se utiliza desde hace mucho como carga blanca de refuerzo en los elastómeros.

10 Sin embargo, como cualquier carga de refuerzo, es conveniente que, por una parte pueda manipularse, por otra parte y sobre todo, incorporarse fácilmente en las mezclas.

15 Se sabe, de forma general, que para obtener las propiedades de refuerzo óptimas conferidas a una carga, conviene que ésta última esté presente en la matriz elastómera en una forma final que esté al mismo tiempo dividida lo más finamente posible y repartida de la forma más homogénea posible. Ahora bien, tales condiciones solo pueden efectuarse en la medida en que, por una parte, la carga presente una muy buena aptitud para incorporarse a la matriz durante la mezcla con el elastómero (incorporabilidad de la carga) y a desagregarse o desaglomerarse en forma de un polvo muy fino (desagregación de la carga), y donde, por otra parte, el polvo resultante del proceso de desagregación antes mencionado pueda a su vez, dispersarse perfectamente y de forma homogénea en el elastómero (dispersión del polvo).

20 Además, por razones de afinidades recíprocas, las partículas de sílice tienen una molesta tendencia de aglomerarse entre ellas en la matriz elastómera. Estas interacciones sílice/sílice tienen como consecuencia nefasta limitar las propiedades de refuerzo a un nivel sensiblemente inferior al que teóricamente sería posible alcanzar si todas las interacciones sílice/elastómero susceptibles de crearse durante la operación de mezcla, se hubieran obtenido efectivamente (siendo este número teórico de interacciones sílice/elastómero, como es bien sabido, directamente proporcional a la superficie externa, de la sílice utilizada).

25 Además, tales interacciones sílice/sílice tienden, en estado crudo, a aumentar la rigidez y la consistencia de las mezclas, convirtiendo así su utilización más difícil.

30 Aparece el problema de disponer de cargas que, pudiendo tener un tamaño relativamente grande, mejoren las propiedades reológicas de los elastómeros y presenten ventajosamente una buena aptitud para la dispersión en los elastómeros.

35 La presente invención tiene como meta obviar los inconvenientes citados anteriormente y resolver el problema ya mencionado.

Más exactamente, tiene particularmente como objetivo proponer un nuevo procedimiento de preparación de sílice precipitada teniendo, de forma ventajosa, una buena aptitud para la dispersión (y para la desaglomeración) y propiedades de refuerzo muy satisfactorias, en particular las que, utilizadas en concepto de carga de refuerzo para elastómeros, proporcionan a estos últimos excelentes propiedades reológicas al tiempo que les proporcionan buenas propiedades mecánicas.

45 En la exposición que sigue, la superficie específica BET está determinada según el método de BRUNAUER - EMMET -TELLER descrita en "The Journal of the American Chemical Society", Vol. 60, pág. 309, febrero 1938 y correspondiente a la norma NFT 45007 (noviembre 1987).

50 La superficie específica CTAB es la superficie externa determinada según la norma NFT 45007 (noviembre 1987) (5.12).

La captación de aceite DOP está determinada según la norma NFT 30-022 (marzo 1953) utilizando ftalato de dioctilo.

55 La densidad de llenado en estado apisonado (DRT) se mide según la norma NFT-030100.

El pH se mide según la norma ISO 787/9 (pH de una suspensión al 5% en agua).

60 Finalmente se especifica que los volúmenes de poros dados se miden por porosimetría de mercurio, siendo calculados los diámetros de los poros por la relación de WASHBURN con un ángulo de contacto teta igual a 130° y una tensión superficial gama igual a 484 dinas/cm (porosímetro MICROMERITICS 9300).

La capacidad para la dispersión y la desaglomeración de los sílices puede ser cuantificada por medio de un ensayo específico de desaglomeración.

65 El ensayo de desaglomeración se lleva a cabo según el siguiente protocolo:

la cohesión de los aglomerados se aprecia por una medida granulométrica (por difracción láser), efectuada sobre una suspensión de sílice previamente desaglomerada por ultrasonido; se mide así la capacidad para la desaglomeración

ES 2 141 488 T5

de la sílice (ruptura de los objetos de 0,1 a algunas decenas de micrómetros). La desaglomeración por ultrasonido se lleva a cabo con ayuda de un sonicador VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), equipado con una sonda de diámetro 19 mm. La medida granulométrica se realiza por difracción láser en un granulómetro SYMPATEC.

5 Se pesan en un pildorero (altura: 6 cm y diámetro: 4 cm) 2 gramos de sílice y se completa hasta 50 gramos añadiendo agua desmineralizada: así se realiza una suspensión acuosa al 4% de sílice que se homogeneiza durante 2 minutos con agitación magnética. Después se procede a la desaglomeración por ultrasonido de la siguiente manera: con la sonda sumergida en una longitud de 4 cm, se regula la potencia de salida de forma de obtener una desviación de la aguja del cuadrante de potencia que indica 20% (lo que corresponde a una energía disipada por la contera de la sonda de 120 Wat/cm²). La desaglomeración se lleva a cabo durante 420 segundos. Luego se lleva a cabo la medida granulométrica después de haber introducido en la cuba del granulómetro un volumen (expresado en ml) conocido de la suspensión homogeneizada.

15 El valor del diámetro mediano \varnothing_{50} que se obtiene es tanto más pequeño cuanto la sílice presenta una gran capacidad para la desaglomeración. Igualmente se determina la relación (10 x volumen de suspensión introducida (en ml))/densidad óptica de la suspensión detectada por el granulómetro (esta densidad óptica es del orden de 20). Esta relación es indicadora del porcentaje de finos, es decir del porcentaje de partículas inferiores a 0,1 μm que no son detectadas por el granulómetro. Esta relación llamada factor de desaglomeración a los ultrasonidos (F_D) es tanto más elevada cuanto la sílice presenta una gran capacidad para la desaglomeración.

20 El objetivo de la invención es un procedimiento de preparación de sílice precipitada según la reivindicación 1.

25 Se ha encontrado así que la introducción de zinc, y esto según un método particular, combinado a una concentración pequeña de silicato (expresado en SiO_2) y en electrólito en el material inicial y a una proporción apropiada de residuo seco de la suspensión a secar constituía una condición importante para conferir a los productos obtenidos sus excelentes propiedades, particularmente propiedades de refuerzo muy satisfactorias (en particular a nivel de la reología de los elastómeros) y preferentemente una excelente capacidad para la dispersión.

30 Hay que señalar, de forma general, que el procedimiento implicado es un procedimiento de síntesis de sílice de precipitación, es decir que se hace actuar, en condiciones muy particulares, un agente acidificante sobre un silicato.

La elección del agente acidificante y del silicato se hace de una manera bien conocida.

35 Se puede recordar que generalmente se utiliza como agente acidificante un ácido mineral fuerte tal como ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido clorhídrico, o un ácido orgánico tal como el ácido acético, ácido fórmico o ácido carbónico.

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

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

45 Por otra parte, se puede utilizar como silicato cualquier forma corriente de silicatos tal como metasilicatos, disilicatos y ventajosamente un silicato de metal alcalino, particularmente el silicato de sodio o de potasio.

El silicato puede presentar una concentración expresada en sílice comprendida entre 40 y 330 g/l, por ejemplo entre 60 y 300 g/l, en particular entre 60 y 250 g/l.

50 De forma general, se emplea como agente acidificante, el ácido sulfúrico, y, como silicato, el silicato de sodio.

En el caso en que se utilice el silicato de sodio, este presenta, en general, una relación ponderal $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ comprendida entre 2 y 4, por ejemplo entre 3,0 y 3,7.

55 En lo que concierne más particularmente el procedimiento de preparación de la invención, la precipitación se hace de una forma específica según las siguientes etapas.

60 Para empezar se forma un material que contenga silicato así como un electrólito (etapa (i)). La cantidad de silicato presente en el material inicial no representa ventajosamente más que una parte de la cantidad total de silicato utilizado en la reacción.

65 El término electrólito se entiende aquí en su aceptación normal, es decir que significa cualquier sustancia iónica o molecular que, cuando está en solución, se descompone o se disocia para formar iones o partículas cargadas. Se puede mencionar como electrólito una sal del grupo de las sales de metales alcalinos y alcalino-térreos, en particular la sal del metal de silicato de partida y del agente acidificante, por ejemplo el sulfato de sodio en el caso de la reacción de un silicato de sodio con ácido sulfúrico.

ES 2 141 488 T5

Según una característica del procedimiento de preparación según la invención, la concentración en electrólito en el material inicial es superior a 0 g/l e inferior a 17 g/l, de preferencia inferior a 14 g/l.

5 Según otra característica del procedimiento de preparación según la invención, la concentración en silicato en el material inicial es (superior a 0 g/l e) inferior a 100 g de SiO₂ por litro. De preferencia, esta concentración es inferior a 90 g/l, particularmente a 85 g/l. En ciertos casos puede ser inferior a 80 g/l.

10 La segunda etapa consiste en añadir el agente acidificante en el material inicial de la composición descrita más arriba (etapa (ii)).

Esta adición que produce una bajada correlativa del pH del medio de reacción se lleva a cabo cuando se alcanza un valor del pH de al menos alrededor de 7, generalmente comprendido entre 7 y 8.

15 Una vez que se alcanza el valor deseado de pH, entonces se procede a una adición simultánea (etapa (iii)) de agente acidificante y de silicato.

Esta adición simultánea de preferencia se efectúa de forma tal que el valor de pH sea constantemente igual (en el intervalo +/-0,1) al alcanzado como resultado de la etapa (ii).

20 Según una característica esencial del procedimiento de preparación según la invención, este incluye una de las dos operaciones (a) o (b) mencionadas precedentemente, es decir:

25 (a) se agrega, después de la etapa (iii), al medio de reacción al menos un compuesto de zinc, después un agente básico, y, cuando la separación, puesta en marcha en el procedimiento, incluye una filtración y una disgregación de la torta resultante de esta filtración, dicha disgregación de preferencia se efectúa en presencia de al menos un compuesto de aluminio, o

30 (b) se agrega, después de la etapa (iii), al medio de reacción simultáneamente un silicato y al menos un compuesto de zinc y, cuando la separación, puesta en marcha en el procedimiento, incluye una filtración y una disgregación de la torta resultante de esta filtración, la disgregación de preferencia se efectúa en presencia de al menos un compuesto de aluminio.

35 En una primera variante del procedimiento de preparación según la invención (es decir cuando este incluye la operación (a)), se realiza ventajosamente, después de haber llevado a cabo la precipitación según las etapas (i), (ii) y (iii) descritas precedentemente, las siguientes etapas sucesivas:

(iv) se agrega al medio de reacción (es decir a la suspensión o papilla de reacción obtenida) al menos un compuesto de zinc,

40 (v) se agrega al medio de reacción un agente básico, de preferencia hasta la obtención de un valor de pH del medio de reacción comprendido entre 7,4 y 10, en particular entre 7,8 y 9,

45 (vi) se agrega al medio de reacción el agente acidificante, de preferencia hasta obtener un valor de pH del medio de reacción de al menos 7, en particular comprendido entre 7 y 8,5, por ejemplo entre 7 y 8.

Puede ser entonces ventajoso de efectuar, después de la adición simultánea de la etapa (iii), una maduración del medio de reacción, pudiendo durar esta maduración, por ejemplo, de 1 a 60 minutos, en particular de 3 a 30 minutos.

50 En esta primera variante, puede ser deseable, entre la etapa (iii) y la etapa (iv), y particularmente antes de dicha maduración eventual, agregar al medio de reacción una cantidad suplementaria de agente acidificante. Esta adición se hace generalmente hasta la obtención de un valor de pH del medio de reacción comprendido entre 3 y 6,5, en particular entre 4 y 6.

55 El agente acidificante utilizado durante esta adición es generalmente idéntico al empleado durante las etapas (ii), (iii) y (vi) de la primera variante del procedimiento de preparación según la invención.

Una maduración del medio de reacción se efectúa normalmente entre la etapa (v) y la etapa (vi), por ejemplo durante 2 a 60 minutos, en particular durante 5 a 45 minutos.

60 Igualmente, una maduración del medio de reacción se efectúa lo más frecuente después de la etapa (vi), por ejemplo durante 2 a 60 minutos, en particular durante 5 a 30 minutos.

65 El agente básico utilizado durante la etapa (iv) puede ser una solución de amoníaco o, de preferencia, una solución de hidróxido de sodio (o sosa).

En una segunda variante del procedimiento de preparación según la invención (es decir cuando este engloba la operación (b)), se realiza, después de las etapas (i), (ii) y (iii) descritas precedentemente, una etapa (iv) que consiste en agregar al medio de reacción simultáneamente un silicato y al menos un compuesto de zinc.

ES 2 141 488 T5

Entonces puede ser ventajoso realizar, después de la adición simultánea de la etapa (iv), una maduración del medio de reacción, pudiendo esta maduración durar por ejemplo de 2 a 60 minutos, en particular de 5 a 30 minutos.

5 En esta segunda variante, puede ser deseable, después de la etapa (iv), y particularmente después de esa eventual maduración, de agregar al medio de reacción una cantidad suplementaria de agente acidificante. Esta adición generalmente se hace hasta la obtención de un valor de pH del medio de reacción de al menos 7, en particular comprendido entre 7 y 8,5, por ejemplo entre 7 y 8.

10 El agente acidificante utilizado durante esta adición generalmente es idéntico al empleado durante las etapas (ii) y (iii) de la segunda variante del procedimiento de preparación según la invención.

Una maduración del medio de reacción habitualmente se realiza después de esta adición de agente acidificante, por ejemplo durante 1 a 60 minutos, en particular durante 3 a 30 minutos.

15 El compuesto de zinc empleado en el procedimiento de preparación según la invención es en general una sal orgánica o inorgánica de zinc.

20 Como ejemplos de sal orgánica, se pueden citar particularmente las sales de ácidos carboxílicos o policarboxílicos, como las sales de ácido acético, cítrico, tartárico u oxálico.

Como ejemplos de sal inorgánica, se pueden citar particularmente halogenuros y oxihalogenuros (como cloruros, oxiclорuros), nitratos, fosfatos, sulfatos y oxisulfatos.

25 En la práctica, el compuesto del zinc puede utilizarse en forma de una solución, en general acuosa.

De preferencia, se emplea como ejemplo de compuesto de zinc un sulfato de zinc.

La temperatura del medio de reacción generalmente está comprendida entre 70 y 98°C.

30 Según una variante de la invención, la reacción se realiza a una temperatura constante comprendida entre 75 y 96°C.

35 Según otra variante (preferida) de la invención, la temperatura del fin de reacción es más elevada que la temperatura del inicio de la reacción: así, se mantiene la temperatura al principio de la reacción de preferencia entre 70 y 96°C, después se aumenta la temperatura en pocos minutos, de preferencia hasta un valor comprendido entre 80 y 98°C, valor al cual se mantiene hasta el final de la reacción; las operaciones (a) o (b) de costumbre se llevan a cabo a este valor constante de temperatura.

40 Se obtiene, como resultado de las etapas que se han descrito, una papilla de sílice, que se separa después (separación líquido - sólido).

45 En la primera variante del procedimiento de preparación según la invención (es decir cuando éste incluye la operación (a)), esta separación implica, en general, una filtración (seguida de un lavado si fuese necesario) y una disgregación, siendo dicha disgregación efectuada de preferencia en presencia de al menos un compuesto de aluminio y, de preferencia, en presencia de un agente acidificante tal como se ha descrito precedentemente (en este último caso, el compuesto de aluminio y el agente acidificante son añadidos ventajosamente de forma simultánea).

50 La operación de disgregación, que puede efectuarse por ejemplo por peso de la pasta de la torta de filtración en un molino de tipo coloidal o de bolas, permite particularmente de disminuir la viscosidad de la suspensión que se va a secar ulteriormente.

55 En una segunda variante del procedimiento de preparación según la invención (es decir cuando éste incluye la operación (b)), la separación implica también, en general, una filtración (seguida de un lavado si fuese necesario) y una disgregación, siendo dicha disgregación efectuada de preferencia en presencia de al menos un compuesto de aluminio y, en general, en presencia de un agente acidificante tal como se ha descrito precedentemente (en este último caso, el compuesto de aluminio y el agente acidificante son añadidos ventajosamente de forma simultánea).

60 El compuesto de aluminio consiste, en general, en un aluminato de metal alcalino, particularmente de potasio o, de forma muy preferida, de sodio.

De preferencia, la cantidad de compuesto de zinc utilizado en el procedimiento de preparación según la invención es tal que la sílice precipitada preparada contiene entre 1 y 5%, en particular entre 1,5 y 4%, por ejemplo entre 1,5 y 2,5% en peso de zinc.

65 La separación utilizada en el procedimiento de preparación según el invento implica generalmente una filtración efectuada por medio de cualquier método conveniente, por ejemplo por medio de un filtro de banda, un filtro rotatorio bajo vacío o, de preferencia un filtro prensa.

ES 2 141 488 T5

La suspensión de sílice precipitada recuperada así (torta de filtración) se seca después.

5 Según una característica del procedimiento de preparación según la invención, esta suspensión debe presentar inmediatamente antes del secado una proporción de residuo seco máximo del 24% en peso, de preferencia como máximo del 22% en peso.

Este secado puede hacerse según cualquier medio ya conocido.

10 El secado se hace, de preferencia por atomización.

En este caso, se puede utilizar cualquier tipo de atomizador conveniente, particularmente un atomizador de turbinas, de boquillas, a presión líquida o de dos fluidos.

15 Según una forma de realización de la invención, la suspensión a secar presenta una proporción de residuo seco superior a 15% en peso, de preferencia superior a 17% en peso y, por ejemplo, superior a 20% en peso. El secado se efectúa entonces de preferencia por medio de un atomizador de boquillas.

20 La sílice precipitada susceptible de obtenerse según este modo de realización de la invención y de preferencia utilizando un filtro prensa se presenta ventajosamente en forma de bolas sensiblemente esféricas, de preferencia de un tamaño medio de al menos 80 μm .

Es a destacar que igualmente se puede, después de la filtración, en una etapa ulterior del procedimiento, volver a añadir a la torta de filtración materia seca, por ejemplo sílice en forma pulverulenta.

25 Al final del secado, se puede proceder a una etapa de trituración del producto recuperado, particularmente sobre el producto obtenido por secado de suspensión que presenta una proporción de materia seca superior a 15% en peso. La sílice precipitada que es entonces susceptible de obtenerse se presenta generalmente en forma de polvo, de preferencia de tamaño medio de al menos 15 μm , en particular comprendido entre 15 y 60 μm , por ejemplo entre 20 y 45 μm .

30 Los productos triturados con la granulometría deseada pueden separarse de los productos finales no conformes mediante por ejemplo de tamices vibradores con el tamaño de mallas apropiado, y los productos no conformes así recuperados ser reenviados al triturador.

35 Así mismo, según otra forma de realización de la invención, la suspensión a secar presenta una proporción de residuo seco de como máximo 15% en peso. El secado en general se efectúa por medio de un atomizador de turbinas. La sílice precipitada en tal caso es susceptible de obtenerse según este modo de realización de la invención y de preferencia utilizando un filtro rotatorio bajo vacío generalmente se presenta en forma de polvo, de preferencia de tamaño medio de al menos 15 μm , en particular comprendida entre 30 y 150 μm , por ejemplo entre 45 y 120 μm .

40 Por último, el producto secado (particularmente a partir de una suspensión que contenga una proporción de residuo seco de como máximo 15% en peso) o triturado puede, según otro modo de realización de la invención, someterse a una etapa de aglomeración.

45 Por aglomeración se entiende aquí cualquier procedimiento que permita unir entre ellos objetos finamente divididos para llevarlos a la forma de objetos de tamaño más grande y mejor resistencia mecánica.

Estos procedimientos son sobre todo compresión directa, granulación vía húmeda (es decir utilizando un aglutinante tal como agua, suspensión de sílice, ...) extrusión y, de preferencia, compactación en seco.

50 Cuando se pone en práctica esta última técnica, se puede revelar ventajoso, antes del procedimiento de compactación, desairear (operación también llamada pre-densificación o desgasificación) los productos pulverulentos con el fin de eliminar el aire incluido en ellos y asegurar una compactación más regular.

55 La sílice precipitada susceptible de obtenerse según este modo de realización de la invención se presenta ventajosamente en forma de granulados, de preferencia de tamaño de al menos 1 mm, en particular comprendido entre 1 y 10 mm.

60 Al final de la etapa de aglomeración, los productos pueden calibrarse a un tamaño deseado, por ejemplo por tamizado, y después acondicionados para su futura utilización.

Los polvos, igual que las bolas, de sílice precipitada obtenidos por el procedimiento según la invención ofrecen así la ventaja, entre otros, de acceder de forma sencilla, eficaz y económica a granulados tales como los citados anteriormente, particularmente por operaciones clásicas de conformación, tales como por ejemplo una granulación o una compactación, sin que estos últimos produzcan degradaciones susceptibles de ocultar, incluso anular, las buenas propiedades intrínsecas ligadas a estos polvos o estas bolas, como puede ser el caso en la técnica anterior utilizando los polvos clásicos.

ES 2 141 488 T5

Las sílices precipitadas obtenidas por el procedimiento según la invención tienen, de forma ventajosa, una buena capacidad para la dispersión (y la desaglomeración) y las propiedades de refuerzo muy satisfactorias, en particular que, utilizadas en concepto de carga de refuerzo para elastómeros, proporciona a estos últimos excelentes propiedades reológicas dándoles al mismo tiempo buenas propiedades mecánicas.

5

La sílice precipitada, obtenida por el procedimiento según la invención se caracteriza porque presenta:

- una superficie específica CTAB comprendida entre 90 y 250 m²/g, por ejemplo entre 120 y 230 m²/g,
- 10 - una superficie específica BET comprendida entre 90 y 250 m²/g, por ejemplo entre 120 y 240 m²/g,
- una captación de aceite DOP inferior a 300 ml/100 g, de preferencia comprendida entre 200 y 295 ml/100 g,
- 15 - un contenido de zinc comprendido entre 1 y 5% en peso, de preferencia entre 1,5 y 4% en peso,

y porque el número N de moléculas de ácido esteárico consumidas por nm² de superficie de sílice, cuando se hace reaccionar el ácido esteárico con la susodicha sílice en xileno durante 2 horas a 120°C, es al menos 1, de preferencia al menos 1,2, en particular de al menos 1,5.

20

La sílice obtenida por el procedimiento según la invención presenta de forma preferida un contenido de zinc comprendido entre 1,5 y 4% en peso; este contenido puede estar comprendido particularmente entre 1,5 y 2,5% en peso.

25 Una de las características esenciales de la sílice precipitada obtenida por el procedimiento según la invención es su consumo, en medio modelo (xileno), de un ingrediente de vulcanización del caucho (ácido esteárico).

30 La Solicitante también ha comprobado de esta forma que las sílices precipitadas obtenidas por el procedimiento según la invención presentan un número N particular, en combinación con las otras características mencionadas en la presente exposición, permitan otorgar particularmente a los elastómeros excelentes propiedades reológicas dándoles al mismo tiempo propiedades mecánicas satisfactorias.

35 Para determinar esta característica (número N), se hace reaccionar ácido esteárico en presencia de sílice en xileno, durante 2 horas a 120°C. Después, por espectrometría infrarroja (IR) se valora la cantidad de ácido esteárico que queda en el xileno después de la reacción; se puede entonces deducir la cantidad de ácido esteárico que ha sido consumida por la sílice, y así pues el número N de moléculas de ácido esteárico consumidas por nm² de superficie de la sílice.

A continuación se ha descrito con más precisión el modo operatorio utilizado para determinar esta característica.

40 Se añaden 60,2 g (sean 70 ml) de xileno en un matraz que contenga 3,17 g de ácido esteárico. Se tapa el matraz, luego se coloca con agitación magnética durante algunos minutos.

Después se añaden 12,04 g de sílice.

45 Se coloca el matraz en un baño de aceite a 120°C, a reflujo (adaptando un refrigerante). Se pone después el matraz con agitación magnética durante 105 min. Se detiene la agitación y todavía se deja el matraz en el baño de aceite durante 15 min. La duración total de la reacción a 120°C es pues de 2 horas.

Se retira el refrigerante y se saca el matraz del baño de aceite.

50

Se filtra el contenido del matraz sobre un sistema de microfiltración (conjunto MILLIPORE con filtros de membranas DURAPORE de poli(fluoruro de vinilideno) (tamaño de poros: 0,45 μm)).

Después se diluyen, en 10 g de xileno, 10 g del filtrado obtenido: se obtiene una solución S.

55

Paralelamente, se preparan soluciones patrón de ácido esteárico en xileno (teniendo un porcentaje de ácido esteárico inferior al 2% en peso) y se realizan los espectros IR (de 400 a 4000 cm⁻¹) de cada una. El pico característico del ácido esteárico se sitúa a 1710 cm⁻¹. La amplitud de este pico asociado al porcentaje de ácido esteárico de la solución permite trazar la recta del porcentaje de ácido esteárico de la solución en función de la absorbancia IR a 1710 cm⁻¹; por regresión lineal, se obtiene la ecuación de la recta patrón.

60

Igualmente, se efectúa el espectro IR de la solución S. El valor del pico característico del ácido esteárico referido a la ecuación de la recta del patrón permite determinar el porcentaje de ácido esteárico presente en la solución S; teniendo en cuenta la masa de xileno añadida durante la dilución, se obtiene el porcentaje de ácido esteárico del filtrado de la reacción. El porcentaje y así pues la cantidad de ácido esteárico consumido por la sílice en el transcurso de la reacción se deducen del porcentaje de ácido esteárico inicial y del porcentaje de ácido esteárico después de la reacción (siendo éste el porcentaje de ácido esteárico del filtrado). Se determina entonces el número N de moléculas de ácido esteárico consumidas por nm² de superficie de la sílice.

65

ES 2 141 488 T5

El zinc contenido en la sílice precipitada obtenida por el procedimiento según la invención no está, de forma preferida, en forma cristalizada, se presenta más bien en forma amorfa (esto puede ser determinado por difracción de rayos X).

5 Según una variante (preferida) de la invención, la sílice precipitada obtenida presenta:

- una superficie específica CTAB comprendida entre 90 y 185 m²/g, en particular 120 y 185 m²/g, por ejemplo entre 140 y 180 m²/g,
- 10 - un diámetro mediano (\varnothing_{50}), después de desaglomeración con ultrasonidos, inferior a 4 μm , de preferencia inferior a 3 μm ,
- un factor de desaglomeración con ultrasonidos (F_D) superior a 6 ml, de preferencia a 10 ml.

15 El diámetro mediano (\varnothing_{50}), después de desaglomeración con ultrasonidos, de la sílice precipitada obtenida según esta variante de la invención puede ser inferior a 2,8 μm , por ejemplo inferior a 2,5 μm .

20 El factor de desaglomeración con ultrasonidos (F_D) de la sílice precipitada obtenida según esta variante de la invención puede ser superior a 11 ml, por ejemplo superior a 14 ml.

La superficie específica BET de la sílice precipitada obtenida según esta variante de la invención está comprendida, en general, entre 90 y 195 m²/g, en particular entre 120 y 195 m²/g, por ejemplo entre 150 y 190 m²/g.

25 Según otra variante de la invención, la sílice precipitada obtenida presenta:

- una superficie específica CTAB superior a 185 m²/g e inferior a 220 m²/g,
- 30 - un diámetro mediano (\varnothing_{50}), después de desaglomeración con ultrasonidos, inferior a 7 μm , de preferencia inferior a 5,5 μm .

35 El diámetro mediano (\varnothing_{50}), después de desaglomeración con ultrasonidos, de la sílice precipitada obtenida según esta variante de la invención puede ser inferior a 4 μm .

El factor de desaglomeración con ultrasonidos (F_D) de la sílice precipitada obtenida según esta variante de la invención puede ser superior a 6 ml.

40 La superficie específica BET de la sílice precipitada obtenida según esta variante de la invención puede estar comprendida, en general, entre 185 y 230 m²/g.

45 Según un modo particular de realizar la invención, una de las características de la sílice obtenida puede igualmente estar en la distribución, o repartición, del volumen de poros, y particularmente en la distribución del volumen de poros que es generado por los poros de diámetros inferiores o iguales a 400 Å. Este último volumen corresponde al volumen de poros útil de cargas que se emplean en el refuerzo de los elastómeros. El análisis de los programas muestra entonces que la sílice obtenida según una forma particular de la invención posee una distribución de poros tal que el volumen de poros formado por los poros cuyo diámetro está comprendido entre 175 y 275 Å representa al menos 50%, por ejemplo al menos 60%, del volumen de poros formado por los poros de diámetros inferiores o iguales a 400 Å.

50 Según una variante preferida de la invención, la sílice obtenida posee una relación superficie específica BET/superficie específica CTAB comprendida entre 1,0 y 1,2 es decir que presenta de preferencia una pequeña microporosidad.

55 El pH de la sílice obtenida está, en general, está comprendido entre 8,0 y 9,0, por ejemplo entre 8,3 y 8,9.

Las sílices obtenidas pueden presentarse en forma de polvo, de bolas sensiblemente esféricas o, eventualmente, de gránulos y están particularmente caracterizadas porque, incluso teniendo un tamaño relativamente grande, presentan propiedades de refuerzo muy satisfactorias y, de preferencia, una excelente capacidad para la dispersión y la desaglomeración. Así también pueden presentar una capacidad para la dispersión y la desaglomeración ventajosamente superior, a una superficie específica idéntica o aproximada y a tamaño idéntico o parecido, a la de los sílices de la técnica anterior.

60 Los polvos de sílice obtenida según la invención presentan de preferencia un tamaño medio de al menos 15 μm ; este está comprendido por ejemplo entre 15 y 60 μm (particularmente entre 20 y 45 μm) o entre 30 y 150 μm (particularmente entre 45 y 120 μm).

Dichos polvos de sílice poseen, de forma preferida, una captación de aceite DOP comprendida entre 240 y 290 ml/100 g.

ES 2 141 488 T5

La densidad de llenado en estado apisonado (DRT) de dichos polvos es, en general, de al menos 0,17, y, por ejemplo comprendida entre 0,2 y 0,3.

5 Generalmente dichos polvos presentan un volumen de poros total de al menos 2,5 cm³/g, y, más particularmente, comprendido entre 3 y 5 cm³/g.

Particularmente permiten de obtener un muy buen compromiso de funcionamiento/propiedades mecánicas en estado vulcanizado.

10 También constituyen precursores privilegiados para la síntesis de granulados tal como los descritos anteriormente.

Las bolas sensiblemente esféricas obtenidas según la invención presentan preferentemente un tamaño medio de al menos 80 μm.

15 Según algunas variantes de la invención, este tamaño medio de las bolas es de al menos 100 μm, por ejemplo de al menos 150 μm; en general como máximo 300 μm y se sitúa de preferencia entre 100 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 correspondiente a un retenido acumulado de 50%.

20 Estas poseen, de manera preferida, una captación de aceite DOP comprendida entre 240 y 290 ml/100 g.

La densidad de llenado en estado compactado (DRT) de dichas bolas (o perlas) es, en general, de al menos 0,17, y por ejemplo comprendido entre 0,2 y 0,34.

25 Habitualmente presentan un volumen de poros total de al menos 2,5 cm³/g, y más particularmente, comprendido entre 3 y 5 cm³/g.

30 Como se indica más adelante, dicha sílice en forma de bolas sensiblemente esféricas, ventajosamente macizas, homogéneas, producen poco polvo y con buen deslizamiento, presenta de preferencia una buena capacidad para la desaglomeración y la dispersión. Además, presenta buenas propiedades de refuerzo.

Las dimensiones de los granulados obtenidos según la invención son preferentemente de al menos 1 mm, en particular comprendidas entre 1 y 10 mm, según el eje de su dimensión más grande (longitud).

35 Estos poseen, de forma preferida, una captación de aceite DOP comprendida entre 200 y 260 ml/100 g.

40 Dichos granulados pueden presentarse en las formas más diversas. Como ejemplo, se pueden citar particularmente las formas esférica, cilíndrica, paralelepípedica, de pastilla, de plaqueta, de bola, de extruido con sección circular o polilobada.

La densidad de llenado en estado aglomerado (DRT) de dichos granulados en general es de al menos 0,27 y puede llegar hasta 0,37.

45 Generalmente presentan un volumen de poros total de al menos 1 cm³/g, y, más particularmente, entre 1,5 y 2 cm³/g.

50 Las sílices preparadas por el procedimiento según la invención tienen una aplicación particularmente interesante en el refuerzo de los elastómeros, naturales o sintéticos. Dichas sílices proporcionan a estos elastómeros excelentes propiedades reológicas proporcionándole al mismo tiempo buenas propiedades mecánicas y, en general, una buena resistencia a la abrasión. Además, estos elastómeros están entonces de preferencia sometidos a un calentamiento reducido.

55 Las sílices preparadas por el procedimiento según la invención son utilizables para mejorar las propiedades reológicas (ilustradas, por ejemplo, por la consistencia MOONEY, la pareja mini) de los elastómeros.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención aunque sin limitar su alcance.

60

65

ES 2 141 488 T5

Ejemplo 1

(Comparativo)

5 Se prepara una sílice (referencia A1) conforme al ejemplo 12 de la solicitud de patente europea EP-A-0520862 (n° de depósito 92401677.7).

Las características de la sílice obtenida A1 en forma de bolas sensiblemente esféricas son las siguientes:

10	- superficie específica CTAB	160 m ² /g
	- superficie específica BET	170 m ² /g
15	- captación de aceite DOP	276 ml/100 g
	- contenido ponderal de zinc	<0,005%
	- volumen de poros V1 representado por los poros de $d \leq 400 \text{ \AA}$	0,90 cm ³ /g
20	- volumen de poros V2 representado por los poros $175 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$	0,55 cm ³ /g
	- relación V2/V1	61%
25	- pH	6,5
	- tamaño medio de las partículas	260 μm

30 El número N de moléculas de ácido esteárico consumidas por nm² de superficie de sílice, cuando se hace reaccionar ácido esteárico con sílice A1 en el xileno durante 2 horas a 120°C (conforme al modo operatorio expuesto en la descripción) es igual a 0,5.

Se somete la sílice A1 al ensayo de desaglomeración tal como se definió precedentemente en la descripción.

35 Después de desaglomeración con ultrasonidos, presenta un diámetro mediano (ϕ_{50}) de 4,3 μm y un factor de desaglomeración con ultrasonidos (F_D) de 6,5 ml.

Ejemplo 2

40 En un reactor de acero inoxidable dotado de un sistema de agitación por hélices y de un calentador de doble camisa, se introducen:

- 624 litros de agua
- 45 - 11,2 kg de Na₂SO₄
- 310 litros de silicato de sodio acuoso, que presente una relación ponderal SiO₂/Na₂O igual a 3,45 y una densidad a 20°C igual a 1,230.

50 La concentración de silicato expresado en SiO₂ en el material inicial es en tal caso de 79 g/l. La mezcla se lleva entonces a una temperatura de 80°C mientras se mantiene en agitación. Se introduce entonces, a un caudal de 7,0 l/min, ácido sulfúrico diluido de densidad a 20°C igual a 1,050 hasta obtener en el medio de reacción un valor de pH (medido a su temperatura) igual a 8,0. La temperatura de la reacción es 80°C durante los 30 primeros minutos; se lleva 55 después de 80 a 94°C en alrededor de 15 minutos, después se mantiene a 94°C hasta el final de la reacción.

60 Después se introduce conjuntamente, durante 30 minutos, en el medio de reacción silicato de sodio acuoso del tipo descrito antes, a un caudal de 2,4 l/min, y de ácido sulfúrico también del tipo antes descrito, a un caudal regulado de forma que se mantenga el pH a un valor constante igual a 8,0 0,1 durante el período de introducción.

Después de esta adición simultánea, se introduce después durante 12 minutos a un caudal de 9,3 l/min, una solución acuosa que contenga 85 g/l de sulfato de zinc. Al final de esta adición, se introduce en el medio de reacción una solución acuosa que contiene 180 g/l de sosa, hasta que el pH del medio de reacción sea igual a 8,0.

65 Después se detiene la introducción de sosa y se mantiene el medio de reacción bajo agitación durante 10 minutos.

Después se introduce ácido sulfúrico del tipo antes descrito, hasta que el pH del medio de reacción sea igual a 7,1.

ES 2 141 488 T5

A continuación se detiene la introducción de ácido y se procede a una maduración del medio de reacción durante 5 minutos a una temperatura de 94°C.

La duración total de la reacción es 128 minutos.

Se obtiene así una papilla o suspensión de sílice precipitada que a continuación se filtra y lava por medio de un filtro prensa.

La torta obtenida se fluidifica después por acción mecánica y química (adición simultánea de ácido sulfúrico y de una cantidad de aluminato de sodio correspondiente a una relación ponderal Al/SiO₂ de 0,20%). Después de esta operación de disgregación, la papilla resultante, de pH igual a 8,4 y de pérdida al fuego igual a 78,0% (así pues un índice de residuo seco del 22,0% en peso), se atomiza por medio de un atomizador de boquillas.

Las características de la sílice obtenida P1 en forma de bolas sensiblemente esféricas son entonces las siguientes:

- superficie específica CTAB	151 m ² /g
- superficie específica BET	158 m ² /g
- captación de aceite DOP	262 ml/100 g
- contenido ponderal de zinc	1,80%
- volumen de poros V1 representado por los poros de $d \leq 400 \text{ \AA}$	0,92 cm ³ /g
- volumen de poros V2 representado por los poros $175 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$	0,47 cm ³ /g
- relación V2/V1	51%
- pH	8,5
- tamaño medio de las partículas	260 μm

El número N de moléculas de ácido esteárico consumidas por nm² de superficie de sílice, cuando se hace reaccionar ácido esteárico con dicha sílice P1 en el xileno durante 2 horas a 120°C (conforme al modo operatorio expuesto en la descripción) es igual a 1,2.

Se somete la sílice P1 al ensayo de desaglomeración tal como se definió precedentemente en la descripción.

Después la desaglomeración con ultrasonidos, presenta un diámetro mediano (\varnothing_{50}) de 2,2 μm y un factor de desaglomeración con ultrasonidos (F_D) de 14,1 ml.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la utilización y el comportamiento de una sílice obtenida según la invención y de una sílice no conforme a la invención en una formulación para caucho industrial.

Se utiliza la formulación siguiente (las partes están expresadas en peso):

- Caucho SBR ⁽¹⁾	50
- Caucho KBR01 ⁽²⁾	25
- Caucho natural SMR5L	25
- Sílice	51
- ZnO activo ⁽³⁾	1,82
- Acido esteárico	0,35
- 6 PPD ⁽⁴⁾	1,45
- CBS ⁽⁵⁾	1,1
- DPG ⁽⁶⁾	1,4
- Azufre ⁽⁷⁾	0,9
- Silano X50S ⁽⁸⁾	8,13

ES 2 141 488 T5

- (1) Copolímero de estireno-butadieno solución tipo Buna VSL 1955 S25
- (2) Polibutadieno
- 5 (3) Oxido de zinc calidad caucho
- (4) N-(dimetil-1,3-butil)-N'-fenil-p-fenilendiamina
- 10 (5) N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida
- (6) Difenil-guanidina
- (7) Agente vulcanizante
- 15 (8) Agente de acoplamiento sílice/caucho (producto comercializado por la Compañía DEGUSSA)

Las formulaciones se preparan de la siguiente manera:

20 En un mezclador interno (tipo BANBURY), se introduce en este orden y en los tiempos y temperaturas de la mezcla indicados entre paréntesis:

- el SBR, el KBR01 y el caucho natural (t_0) (60°C)
- 25 - el X50S y los 2/3 del sílice ($t_0 + 1$ min) (80°C)
- el ZnO, el ácido esteárico, el 6PPD y 1/3 del sílice ($t_0 + 2$ min) (100°C)

30 La descarga del mezclador (caída de la mezcla) se hace cuando la temperatura de la cámara alcanza 165°C (es decir, aproximadamente $t_0 + 5$ min 15 segundos). La mezcla se introduce en un mezclador de rodillos, mantenido a 30°C, para ser calandrado. Sobre este mezclador, se introduce el CBS, el DGP y el azufre.

Después de homogeneización y tres pasos por el fino, la mezcla final es calandrada en forma de hojas de 2,5 a 3 mm de espesor.

35 Los resultados de los ensayos son los siguientes:

1- *Propiedades reológicas*

Las medidas se realizan sobre las formulaciones en estado crudo.

40 Los resultados están expuestos en la tabla I a continuación. Se ha indicado el equipo utilizado para realizar las medidas.

45 TABLA I

	A1	P1
50 Consistencia MOONEY ⁽¹⁾	105	92
55 Par mini (ln.1b) ⁽²⁾	25,0	20,8

(1) Viscosímetro MOONEY MV 2000E (medida de Mooney Large (1+4) a 100°C)

(2) Reómetro MONSANTO 100 S

60 La formulación obtenida a partir de la sílice obtenida según la invención conduce a los valores más pequeños.

Esto traduce una mayor facilidad de utilización de las mezclas preparadas a partir de las sílices obtenidas según la invención, en particular a nivel de las operaciones de extrusión y de calandrado a menudo efectuados durante la confección de composiciones elastómeras (menor gasto de energía para utilizar la mezcla, mayor facilidad de inyección durante la mezcladura, menor hinchamiento en molde durante la extrusión, menor retracción en el calandrado, ...).

ES 2 141 488 T5

2- Propiedades mecánicas

Las medidas se realizan sobre las formulaciones vulcanizadas.

5 La vulcanización se realiza llevando las formulaciones a 150°C durante 40 minutos.

Se han utilizado las siguientes normas:

10 (i) *ensayos de tracción* (resistencia a la rotura, alargamiento a la rotura)

NFT 46-002 o ISO 37-1977

15 (ii) *ensayos de resistencia a la abrasión*

DIN 53-516

Los resultados obtenidos se exponen en la tabla II a continuación.

20

TABLA II

25

	A1	P1
Resistencia a la rotura (MPa)	18,6	20,2
Alargamiento a la rotura (%)	456	521
Resistencia a la abrasión (mm ³) ⁽¹⁾	52	51

30

35

(1) el valor medido es la pérdida a la abrasión: cuanto más baja sea, mejor es la resistencia a la abrasión.

40

Estos últimos resultados muestran el buen efecto de refuerzo aportado por la sílice obtenida según la invención.

45 Así, mientras se alcanzan cualidades reológicas particularmente mejores, la sílice obtenida según la invención proporciona propiedades mecánicas al menos sensiblemente equivalentes, incluso mejores que las obtenidas con la sílice de la técnica anterior.

El gran poder reforzante de la sílice obtenida según la invención está confirmado por los altos valores obtenidos para la resistencia a la ruptura y el alargamiento en la ruptura.

50

Además, se señala que la sílice obtenida según la invención presenta un comportamiento satisfactorio a nivel de la resistencia a la abrasión.

55 3- Propiedades dinámicas

Las medidas se realizan sobre las formulaciones vulcanizadas.

60 La vulcanización se obtiene llevando las formulaciones hasta 150°C durante 40 minutos. Los resultados (mostrando la tendencia al recalentamiento) están incluidos en la tabla III a continuación (cuanto más pequeño es el valor, menor es la tendencia al recalentamiento). Se ha indicado el equipo utilizado para realizar la medida.

65

ES 2 141 488 T5

TABLA III

	A1	P1
Tangente delta 70°C ⁽¹⁾	0,140	0,125

(1) Visco-elastocímetro INSTRON

La tendencia al recalentamiento obtenido a partir de la sílice obtenida según la invención es bastante débil.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de preparación de sílice precipitada destinada a ser utilizada como carga reforzante para elastómeros del tipo que comprende hacer reaccionar un silicato con un agente acidificante con lo que se obtiene una suspensión de sílice precipitada, después separar y secar esta suspensión, en la cual se efectúa la precipitación de la siguiente forma:

10 (i) se forma un material inicial que contenga un silicato y un electrólito, siendo la concentración de silicato (expresado en SiO_2) en dicho material inicial inferior a 100 g/l y siendo la concentración en electrólito en el material inicial inferior a 17 g/l,

(ii) se añade el agente acidificante a dicho material inicial hasta la obtención de un valor del pH del medio de reacción de al menos alrededor de 7,

15 (iii) se añade al medio de reacción simultáneamente el agente acidificante y un silicato,

y en el cual se seca una suspensión que presenta un porcentaje de residuo seco de como máximo 24% en peso,

20 **caracterizado** porque dicho procedimiento comprende una de las dos siguientes operaciones (a) o (b):

(a) se añade, después de la etapa (iii), al medio de reacción al menos un compuesto de zinc, después un agente básico, y, cuando dicha separación implica una filtración y una disgregación de la torta resultante de esta filtración, dicha disgregación de preferencia se realiza en presencia de al menos un compuesto de aluminio,

25 (b) después de la etapa de (iii) se añade al medio de reacción simultáneamente un silicato y al menos un compuesto de zinc y, cuando dicha separación implica una filtración y una disgregación de la torta resultante de esta filtración, la disgregación de preferencia se efectúa en presencia de al menos un compuesto de aluminio.

30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende hacer reaccionar un silicato con un agente acidificante con lo que se obtiene una suspensión de sílice precipitada, después separar y secar esta suspensión, en el cual:

- se efectúa la precipitación de la siguiente manera:

35 (i) se forma un material inicial que incluye un silicato y un electrólito, siendo la concentración en silicato (expresado en SiO_2) en dicho material inicial siendo inferior a 100 g/l y siendo la concentración de electrólito en el material inicial inferior a 17 g/l,

40 (ii) se añade el agente acidificante a dicho material inicial hasta la obtención de un valor del pH del medio de reacción de al menos alrededor de 7,

(iii) se añade al medio de reacción simultáneamente el agente acidificante y un silicato,

45 - después, se efectúan las siguientes etapas sucesivas:

(iv) se añade al medio de reacción al menos un compuesto de zinc,

50 (v) se añade al medio de reacción un agente básico, de preferencia hasta la obtención de un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 7,4 y 10, en particular entre 7,8 y 9,

(vi) se añade al medio de reacción agente acidificante, de preferencia hasta obtener un valor del pH del medio de reacción al de menos 7, en particular comprendido entre 7 y 8,5,

55 - la separación implica una filtración y una disgregación de la torta resultante de la filtración, siendo efectuada la disgregación en presencia de al menos un compuesto de aluminio,

60 - se seca una suspensión que presenta un porcentaje de materia seca como máximo 24% en peso.

65 3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque, entre la etapa (iii) y la etapa (iv), se añade al medio de reacción agente acidificante, de preferencia hasta la obtención de un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 3 y 6,5.

ES 2 141 488 T5

4. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende hacer reaccionar un silicato con un agente acidificante con lo que se obtiene una suspensión de sílice precipitada, después separar y secar esta suspensión, en el cual se efectúa la precipitación de la siguiente manera:

- 5 (i) se forma un material inicial que implica un silicato y un electrólito, siendo la concentración en silicato (expresado en SiO_2) en dicho material inicial inferior a 100 g/l y siendo la concentración de electrólito en el dicho material inicial inferior a 17 g/l,
- 10 (ii) se añade el agente acidificante a dicho material inicial hasta obtener un valor del pH del medio de reacción al menos alrededor de 7,
- (iii) se añade al medio de reacción simultáneamente el agente acidificante y un silicato,
- 15 (iv) se añade al medio de reacción simultáneamente un silicato y al menos un compuesto de zinc,
- y en el cual se seca una suspensión que presenta una proporción de materia seca de como máximo 24%.

20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque, después de la etapa (iv), se añade al medio de reacción agente acidificante.

25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 y 5, **caracterizado** porque la separación incluye una filtración y una disgregación de la torta resultante de la filtración, siendo realizada la disgregación en presencia de al menos un compuesto de aluminio.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la cantidad del compuesto de zinc utilizado es tal que la sílice precipitada preparada contiene entre 1 y 5% en peso de zinc.

30 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el compuesto de zinc es una sal orgánica o inorgánica de zinc, siendo escogida la sal orgánica de preferencia entre sales de ácidos carboxílicos o policarboxílicos, y siendo escogida la sal inorgánica de preferencia entre halogenuros, oxihalogenuros, nitratos, fosfatos, sulfatos y oxisulfatos.

35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el compuesto de zinc es un sulfato de zinc.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el compuesto de aluminio es un aluminato de metal alcalino.

40 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque el compuesto de aluminio es un aluminato de sodio.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque dicha separación comprende una filtración realizada por medio de un filtro prensa.

45 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque dicho secado se realiza por atomización.

50 14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque se seca una suspensión que presenta una proporción de residuo seco superior a 15% en peso, de preferencia superior a 17% en peso.

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado** porque dicho secado se realiza por medio de un atomizador de boquillas.

55 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 15, **caracterizado** porque el producto secado se muele a continuación.

17. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado** porque el producto molido se aglomera a continuación.

60 18. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque se seca una suspensión que presenta una proporción de residuo seco como máximo 15% en peso.

65 19. Procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado** porque el producto secado se aglomera a continuación.