

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 960 959**

51 Int. Cl.:

C01B 33/18 (2006.01)

C01B 33/193 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2020** **PCT/EP2020/067464**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2020** **WO20260262**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2020** **E 20734019 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2023** **EP 3990389**

54 Título: **Sílice precipitada y proceso para su fabricación**

30 Prioridad:

27.06.2019 EP 19305861

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.03.2024

73 Titular/es:

RHODIA OPERATIONS (100.0%)
9 rue des Cuirassiers, Immeuble Silex 2 Solvay
69003 Lyon, FR

72 Inventor/es:

GARBAY, PASCALINE;
COLBEAU-JUSTIN, FRÉDÉRIC y
BERTRY, LAURE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 960 959 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

Sílice precipitada y proceso para su fabricación

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a sílice precipitada modificada químicamente y a un proceso para su fabricación.

10 **Técnica anterior**

Se conoce el uso de sílice precipitada como carga de refuerzo en composiciones poliméricas. También se conoce la modificación química de la superficie de sílice precipitada con compuestos de organosilicio para mejorar la compatibilidad de la sílice precipitada con la matriz polimérica. La modificación química se realiza, en general, en la sílice precipitada al final del proceso de precipitación de sílice y frecuentemente como una etapa adicional después del secado.

Ahora se ha descubierto que una sílice precipitada modificada químicamente, capaz de proporcionar composiciones que tienen buenas propiedades de disipación de calor, se puede obtener por modificación durante la reacción de precipitación de sílice usando alquilsiliconatos de metal alcalino. La presencia de alquilsiliconatos de metal alcalino en el medio de reacción durante etapas específicas del proceso de precipitación de sílice permite la formación de sílice químicamente modificada con grupos alquilo. La modificación química de la sílice tiene lugar durante el proceso de precipitación, sin la necesidad de etapa de modificación posterior.

El uso de alquilsiliconatos de metal alcalino en la preparación de sílice precipitada modificada se ha desvelado, por ejemplo, en el documento de patente WO 2018/019373, que desvela un proceso que comprende la reacción de un ácido, un compuesto seleccionado de una sílice precipitada y/o material precursor de $[\text{SiO}_{4/2}]$ y un organosiliconato, en donde la reacción de modificación tiene lugar durante o directamente después de la reacción para producir la sílice precipitada. La sílice precipitada obtenida del proceso tiene un bajo contenido de sales y encuentra uso como carga de refuerzo en una composición de elastómero de silicona, en tóneres o reveladores.

Ahora se ha descubierto que si el proceso de precipitación comprende una etapa realizada a pH bajo que va seguido por una realizada a mayor pH durante la que se añade metilsiliconato de metal alcalino al medio de reacción, la sílice precipitada que se obtiene es capaz de mejorar las propiedades de disipación de calor de composiciones elastoméricas y/o el comportamiento de curado de las mismas. Los neumáticos que comprenden dichas composiciones elastoméricas se caracterizan, entre otras cosas, por resistencia a la rodadura reducida.

35 **Sumario de la invención**

Un primer objetivo de la presente invención es proporcionar una sílice precipitada modificada químicamente novedosa que se puede usar, por ejemplo, como carga de refuerzo en composiciones poliméricas. Un segundo objetivo de la invención es proporcionar un proceso para la fabricación de la sílice precipitada modificada químicamente.

La sílice precipitada inventiva se caracteriza, entre otras cosas, por la presencia de grupos metilo covalentemente unidos a la sílice. La sílice inventiva se define con detalle en la descripción que sigue y en las reivindicaciones y los ejemplos.

45 **Descripción de la invención**

La sílice precipitada de la invención comprende unidades de fórmula $[\text{SiO}_{4/2}]$ y unidades de fórmula $[(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}]$ y se caracteriza por el hecho de que en el espectro de RMN ^{13}C de la sílice precipitada están presentes dos picos de resonancia asignados al grupo metilo: un primero en la región entre -2,0 y -5,0 ppm y un segundo en la región entre -5,5 y -9,0 ppm y la relación (intensidad del segundo pico)/(intensidad del primer pico) es mayor que 0,40.

La expresión "pico de resonancia entre -X y -Y ppm" se usa en el presente documento para indicar que el valor del máximo del pico de resonancia está presente en el área del espectro de RMN ^{13}C entre -X y -Y ppm cuando la escala de desplazamiento químico se calibra con las resonancias de adamantano (a 38,5 ppm y 29,4 ppm).

Se observa que las resonancias asignadas a los grupos metilo en la sílice inventiva están desplazadas con respecto a las resonancias de los mismos grupos metilo del metilsiliconato de metal alcalino usados en la preparación de la sílice precipitada. Por ejemplo, cuando el metilsiliconato de metal alcalino es metilsiliconato de potasio, la resonancia del metilo individual a -1,1 ppm se divide en un primer pico entre -2,0 y -5,5 ppm y un segundo pico entre -5,5 y -9,0 ppm. El primer pico puede estar entre -3,0 y -5,0 ppm. El segundo pico puede estar entre -6,5 y -8,5 ppm.

La relación (intensidad del segundo pico)/(intensidad del primer pico) es mayor que 0,40. La relación (intensidad del segundo pico)/(intensidad del primer pico) es preferentemente igual o superior a 0,45, incluso igual o superior a 0,50, todavía igual a o superior a 0,52.

La relación (intensidad del segundo pico)/(intensidad del primer pico) puede ser de hasta 5,00.

5 La relación (intensidad del segundo pico)/(intensidad del primer pico) puede estar entre 0,40 y 5,00, incluso entre 0,45 y 3,00, entre 0,45 y 2,00, todavía entre 0,45 y 1,60, entre 0,50 y 1,60.

La sílice inventiva comprende grupos metilo unidos químicamente a al menos una porción de los átomos de Si en la estructura de sílice.

10 En la presente memoria descriptiva, los términos "sílice" y "sílice precipitada" se usan como sinónimos. La expresión "sílice precipitada" define una sílice amorfa que se produce por la acidificación de disoluciones de silicato de sodio, seguido por filtración del precipitado y secado en ausencia de cualquier etapa en donde el agua se extrae del precipitado usando un disolvente orgánico, por ejemplo, un alcohol, o un fluido supercrítico.

15 La sílice precipitada de la invención tiene un contenido de carbono de al menos 0,2 % en peso, normalmente desde 0,2 % en peso hasta 10,0 % en peso. En todo el presente texto, el contenido de carbono se define como la cantidad de carbono en peso con respecto al peso total de la sílice. El contenido de carbono representa la cantidad de restos metilo unidos químicamente a la sílice precipitada. El contenido de carbono es normalmente inferior al 10,0 % en peso, y puede ser incluso inferior al 5,0 % en peso. Ventajosamente, el contenido de carbono es desde el 0,2 % en peso hasta el 5,0 % en peso, incluso desde el 0,3 hasta el 4,0 % en peso. El contenido de carbono puede ser desde el 0,2 % en peso hasta el 3,5 % en peso, incluso desde el 0,3 hasta el 3,0 % en peso, preferentemente desde el 0,3 hasta el 2,0 % en peso.

25 Las expresiones % p y % en peso se usan como sinónimos.

30 En general, la sílice precipitada según la invención tiene un área superficial CTAB de entre 40 y 600 m²/g. El área superficial CTAB puede ser al menos 50 m²/g, al menos 60 m²/g, al menos 80 m²/g, incluso al menos 120 m²/g, al menos 160 m²/g, al menos 205 m²/g, al menos 210 m²/g. El área superficial CTAB puede ser como máximo 450 m²/g, como máximo 380 m²/g, incluso como máximo 300 m²/g. El área superficial CTAB puede estar en particular entre 50 y 450 m²/g, especialmente entre 60 y 380 m²/g, por ejemplo, entre 80 y 300 m²/g.

En una realización, la sílice precipitada inventiva se caracteriza por:

- 35 • un área superficial CTAB entre 40 m²/g y 600 m²/g, preferentemente entre 50 m²/g y 380 m²/g, más preferentemente entre 60 m²/g y 300 m²/g; y
- un contenido de carbono desde el 0,2 % en peso hasta el 3,5 % en peso, preferentemente desde el 0,3 % en peso hasta el 3,0 % en peso.

40 Una característica adicional de la sílice inventiva es la gran mediana del tamaño de partículas (diámetro de partículas) d₅₀ para un valor de área superficial CTAB dada. En particular, se ha descubierto que la mediana del tamaño de partículas de la sílice inventiva, a un área superficial CTAB dada, es superior al valor medido en sílices precipitadas modificadas orgánicamente conocidas.

45 Se ha descubierto que la mediana del tamaño de partículas d₅₀ y el área superficial CTAB de la sílice inventiva son tal que:

$$|d_{50}| > 164,5 - 0,3 \cdot |CTAB| \quad (I).$$

50 En la ecuación (I), |CTAB| representa el valor numérico del área superficial CTAB expresado en m²/g. |CTAB| es un número adimensional. Como un ejemplo, si el valor medido de CTAB es 200 m²/g, |CTAB| es 200.

55 En la ecuación (I), |d₅₀| representa el valor numérico de la mediana del tamaño de partículas d₅₀ medido por sedimentación centrífuga y expresado en nm. Como un ejemplo, si el valor de d₅₀ medido por sedimentación centrífuga es 100 nm, |d₅₀| es 100. d₅₀ representa el diámetro por debajo (y por encima) del cual se encuentra el 50 % de la masa total de agregados. Por lo tanto, d₅₀ representa la mediana del tamaño de partículas de una distribución dada, en donde el término "tamaño" en este contexto debe entenderse como "diámetro". |d₅₀| es un número adimensional.

60 La sílice precipitada según la invención tiene normalmente un área superficial BET entre 45 m²/g y 650 m²/g, en particular entre 70 m²/g y 500 m²/g, incluso entre 90 y 400 m²/g, por ejemplo, entre 90 y 370 m²/g. El área superficial BET se puede determinar según el método de Brunauer - Emmett - Teller como se detalló en la norma NF ISO 5794-1, Apéndice E (junio de 2010).

La sílice precipitada según la invención tiene una densidad de carga, medida según la norma ISO 787/11, de como máximo 0,50 g/cm³, preferentemente de 0,15 a 0,50 g/cm³, en particular entre 0,15 y 0,40 g/cm³.

La sílice precipitada inventiva se puede obtener ventajosamente por un proceso que comprende la reacción de un silicato con un ácido para producir una suspensión de sílice precipitada, comprendiendo dicha reacción al menos una etapa en donde al menos un metilsiliconato de metal alcalino se proporciona al medio de reacción después de que haya tenido lugar el 50 % de la reacción de precipitación.

Por lo tanto, un segundo objeto de la invención es un proceso de preparación de la sílice precipitada inventiva.

El término "silicato" se usa en el presente documento para referirse a uno o más de un silicato que se puede añadir durante el transcurso del proceso inventivo. El término "silicato" se usa en el presente documento para referirse a un compuesto seleccionado del grupo que consiste en los silicatos de metal alcalino. Ventajosamente, se selecciona del grupo que consiste en silicato de sodio y potasio. El silicato puede estar en cualquier forma conocida, tal como metasilicato o disilicato.

En el caso en el que se use silicato de sodio, este último tiene, en general, una relación ponderal SiO₂/Na₂O entre 2,0 y 4,0, en particular entre 2,4 y 3,9, por ejemplo, entre 3,1 y 3,8.

El silicato, se proporciona, en general como una disolución que tiene normalmente una concentración entre 3,9 % en peso y 25,0 % en peso, por ejemplo, entre 5,6 % en peso y 23,0 % en peso, en particular entre 5,6 % en peso y 20,7 % en peso. En todo el texto, la concentración de silicato en una disolución se expresa en términos de la cantidad en peso de SiO₂.

El término "ácido" se usa en el presente documento para referirse a uno o más de un ácido que se puede añadir durante el transcurso del proceso inventivo. Cualquier ácido se puede usar en el proceso. En general, se hace uso de un ácido mineral, tal como ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido clorhídrico, o de un ácido orgánico, tal como ácido acético, ácido fórmico o carbónico ácido. Se prefiere ácido sulfúrico.

El ácido puede ser dosificado en el medio de reacción en forma diluida o concentrada. Se puede usar el mismo ácido en diferentes concentraciones en diferentes etapas del proceso.

En una realización preferida del proceso, se usan ácido sulfúrico y silicato de sodio en todas las etapas del proceso.

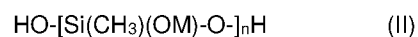
El proceso inventivo se caracteriza por el hecho de que el al menos un metilsiliconato de metal alcalino se añade al medio de reacción después de que haya tenido lugar el 50% de la reacción de precipitación.

La expresión "después de que haya tenido lugar el 50% de la reacción de precipitación" se usa en el presente documento para indicar cualquier etapa del proceso en la que la cantidad de SiO₂ que se ha generado hasta dicha etapa es superior al 50 % en peso de la cantidad final de SiO₂ producida en el proceso.

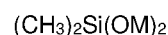
Dependiendo del proceso, el porcentaje de precipitación de sílice se puede monitorizar de diferentes maneras. En una variante del proceso, la formación del 50 % en peso de la cantidad total de sílice corresponde a la adición al medio de reacción del 50% de la cantidad total de silicato a añadir durante el proceso.

En una variante alternativa, la formación del 50 % en peso de la cantidad total de sílice se logra cuando la relación de neutralización para el medio de reacción alcanza el 50 %. El término "relación de neutralización" se define como la relación entre el número de moles de H⁺ generados por el ácido añadido al medio de reacción y el número de moles de metal alcalino que derivan del silicato en el medio de reacción.

Ejemplos notables de metilsiliconatos de metal alcalino adecuados son aquellos de la fórmula general (II):



o (III):



en donde n es un número entero desde 1 hasta 6, especialmente desde 1 hasta 3, preferentemente 1;

y M es un metal alcalino, preferentemente sodio o potasio.

Preferentemente, el metilsiliconato de metal alcalino se selecciona de metilsiliconato de sodio o potasio.

El proceso inventivo comprende las etapas de:

(i) proporcionar una disolución de partida con un pH entre 2,0 y 5,0, preferentemente entre 2,5 y 5,0;

(ii) añadir simultáneamente silicato y un ácido a dicha disolución de partida, de forma que el pH del medio de reacción resultante se mantenga entre 2,0 y 5,0;

(iii) detener la adición del ácido, mientras que continúa la adición del silicato al medio de reacción hasta que se obtiene un valor de pH del medio de reacción entre 7,0 y 10,0;

(iv) añadir simultáneamente silicato y ácido al medio de reacción obtenido en (iii), de forma que el pH se mantenga entre 7,0 y 10,0; y

(v) detener la adición del silicato mientras continúa la adición del ácido al medio de reacción hasta que se alcanza un valor de pH del medio de reacción inferior a 6,0 y se obtiene una suspensión de sílice, caracterizado por que se dosifica al menos un metilsiliconato de metal alcalino en el medio de reacción en la etapa (iv) o (v); y en donde la etapa (v) comprende una primera fase en donde el ácido y el metilsiliconato de metal alcalino se dosifican simultáneamente en el medio de reacción a un pH entre 7,0 y 10,0 seguido por una segunda fase en donde la adición del metilsiliconato de metal alcalino se detiene mientras continúa la adición del ácido y se deja que el pH del medio de reacción se reduzca por debajo de 6,0.

La adición del metilsiliconato de metal alcalino tiene lugar después de que se haya añadido el 50 % de la cantidad total de silicato al medio de reacción. La cantidad total de silicato para obtener una cantidad final dada de sílice puede ser determinada por el experto en la técnica al principio del proceso, según conocimiento general común.

En una primera realización del proceso, la adición de la totalidad del metilsiliconato de metal alcalino tiene lugar durante la etapa (iv).

En una segunda realización del proceso, la adición de la totalidad del metilsiliconato de metal alcalino tiene lugar durante la etapa (v).

El proceso puede comprender etapas adicionales, en particular etapas en donde el pH se varía adicionalmente mediante la adición de silicato y/o ácido al medio de reacción.

Sin desear quedar ligado a teoría, se cree que combinación de una primera fase de precipitación realizada a un pH entre 2,5 y 5,0 con la adición del metilsiliconato de metal alcalino después de que haya tenido lugar el 50 % de la reacción de precipitación permite la incorporación de los restos metilo del alquilsiliconato de metal alcalino en diferentes partes de la estructura de la sílice precipitada, como se muestra por la existencia de diferentes grupos metilo en el espectro de RMN del producto.

En todas las realizaciones de proceso expuestas brevemente anteriormente e independientemente de la etapa de adición del al menos un metilsiliconato de metal alcalino, la cantidad acumulada de dicho compuesto dosificado en el medio de reacción es al menos del 0,5 % en peso, normalmente al menos del 1,0 % en peso, incluso al menos del 5,0 % en peso. La cantidad total del al menos un metilsiliconato de metal alcalino no supera normalmente el 10,0 % en peso. Intervalos adecuados son, en general, desde el 1,0 hasta el 10,0 % en peso, desde el 2,0 hasta el 10,0 % en peso, incluso desde el 2,0 hasta el 8,0 % en peso. La cantidad de metilsiliconato de metal alcalino se calcula con respecto a la concentración de sílice en la disolución de partida (calculada como la suma de la cantidad inicial de silicato y la cantidad inicial de metilsiliconato de metal alcalino).

La cantidad acumulada de dicho compuesto dosificado en el medio de reacción es tal que el contenido de carbono en la sílice precipitada es al menos del 0,2 % en peso, normalmente desde el 0,2 hasta el 10,0 % en peso. La tasa de adición de metilsiliconato de metal alcalino se puede adaptar para obtener el contenido deseado de restos metilo en la sílice precipitada por medios conocidos por el experto en la técnica.

El recipiente de reacción en el que se realiza toda la reacción del silicato con el ácido está equipado normalmente con equipo de agitación y calentamiento adecuado.

Toda la reacción del silicato con el ácido se realiza, en general, a una temperatura entre 40 y 96 °C, en particular entre 80 y 95 °C. Según una variante de la invención, toda la reacción del silicato con el ácido se realiza a temperatura constante, normalmente entre 40 y 96 °C, en particular entre 80 y 95 °C.

Según otra variante de la invención, la temperatura al final de la reacción es superior a la temperatura al comienzo de la reacción:

Por lo tanto, la temperatura al comienzo de la reacción se mantiene preferentemente entre 40 y 80 °C y a continuación se incrementa la temperatura, preferentemente hasta un valor entre 80 y 96 °C, valor al que se mantiene hasta el final de la reacción.

Al final de las etapas que se acaban de describir para cada una de las realizaciones de proceso, se obtiene una suspensión de sílice precipitada, que posteriormente se somete a una etapa de separación (separación líquido/sólido). Por lo tanto, el proceso, en todas sus realizaciones, comprende normalmente una etapa adicional de filtrado de la suspensión de sílice precipitada y secado de la sílice precipitada. El proceso no comprende ninguna etapa en la que se extraiga agua del precipitado usando un disolvente orgánico, por ejemplo, un alcohol, o un fluido supercrítico.

La separación comprende normalmente una filtración, seguida de lavado, si fuera necesario. La filtración se realiza según cualquier método adecuado, por ejemplo, por medio de un filtro de banda, un filtro rotativo, por ejemplo, un filtro a vacío, o, preferentemente una prensa de filtro.

La torta de filtración se somete entonces a una operación de licuefacción. El término "licuefacción" está previsto en el presente documento para indicar un proceso en donde un sólido, concretamente la torta de filtración, se convierte en una masa de tipo fluido. Después de la etapa de licuefacción, la torta de filtración está en una forma fluida similar a un líquido y la sílice precipitada está en suspensión.

La etapa de licuefacción puede comprender un tratamiento mecánico que da como resultado una reducción de la granulometría de la sílice en suspensión. Dicho tratamiento mecánico se puede llevar a cabo haciendo pasar la torta de filtración a través de una mezcladora de alto cizallamiento, un molino de tipo coloidal o un molino de bolas. Opcionalmente, la etapa de licuefacción se puede llevar a cabo sometiendo la torta de filtración a una acción química, por ejemplo, mediante la adición de agua o un ácido. Se pueden llevar a cabo tanto tratamientos mecánicos como químicos. La suspensión de sílice precipitada que se obtiene después de la etapa de licuefacción se seca posteriormente.

El secado se puede realizar según medios conocidos en la técnica. Preferentemente, el secado se realiza por atomización. Para este fin, se puede hacer uso de cualquier tipo de atomizador adecuado, en particular un atomizador de secado de turbina, boquilla, de líquido a presión o de dos fluidos.

Cuando la operación de secado se realiza usando un atomizador de secado de boquilla, la sílice precipitada que se puede entonces obtener está normalmente en forma de perlas sustancialmente esféricas. Después de esta operación de secado, opcionalmente es posible realizar una etapa de molienda o micronización en el producto recuperado; la sílice precipitada que se puede obtener está entonces, en general, en forma de un polvo.

Finalmente, el producto secado, triturado o micronizado como se indica previamente se puede someter opcionalmente a una etapa de aglomeración, que consiste, por ejemplo, en compresión directa, granulación en húmedo (es decir, con uso de un aglutinante, tal como agua, suspensión de sílice, etc.), extrusión o, preferentemente, compactación en seco. La sílice precipitada que entonces se puede obtener por esta etapa de aglomeración está, en general, en forma de gránulos.

La sílice precipitada inventiva se puede usar en varias aplicaciones, tales como la fabricación de materiales térmicamente aislantes. La sílice precipitada inventiva también se puede usar en la preparación de materiales compuestos de resorcinol-formaldehído/sílice, como absorbente o como aditivo en hormigón o papel.

La sílice precipitada inventiva puede encontrar una aplicación particularmente ventajosa como carga en composiciones poliméricas.

Por lo tanto, un objeto adicional de la presente invención es una composición que comprende la sílice precipitada inventiva. La composición comprende ventajosamente la sílice precipitada inventiva y al menos un polímero. El al menos un polímero se puede seleccionar entre los polímeros termoestables y los polímeros termoplásticos. Ejemplos no limitantes notables de los polímeros termoestables incluyen resinas termoestables, tales como resinas epoxi, resinas de poliéster insaturado, resinas de éster vinílico, resinas fenólicas, resinas de epoxiacrilato, resinas de acrilato de uretano, resinas fenoxi, resinas alquídicas, resinas de uretano, resinas de maleimida y resinas de cianato.

Ejemplos no limitantes notables de polímeros termoplásticos adecuados incluyen polímeros basados en estireno, tales como poliestireno, copolímeros de éste de ácido (met)acrílico/estireno, copolímeros de acrilonitrilo/estireno, copolímeros de estireno/anhídrido maleico, ABS, ASA y AES; polímeros acrílicos, tales como poli(metacrilato de metilo); policarbonatos; poliamidas; poliésteres, tales como poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno); éteres de polifenileno; polisulfonas; poliariétercetona; poli(sulfuro de fenileno); poliuretanos termoplásticos; poliolefinas, tales como polietileno, polipropileno, polibuteno, poli-4-metilpenteno, copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de etileno/ α -olefinas; copolímeros de α -olefinas y diversos monómeros, tales como copolímeros de etileno/acetato de vinilo, copolímeros de etileno/éster de ácido (met)acrílico, copolímeros de etileno/anhídrido maleico, copolímeros de etileno/ácido acrílico; poliésteres alifáticos, tales como ácido poliláctico, policaprolactona y copolímeros de glicol alifático/ácido dicarboxílico alifático.

La sílice inventiva se puede emplear ventajosamente como carga de refuerzo en composiciones elastoméricas. Por consiguiente, un objeto preferido de la invención es una composición que comprende la sílice inventiva y uno o más

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

Por ejemplo, se puede hacer uso de elastómeros que derivan de monómeros alifáticos o aromáticos, que comprenden al menos una insaturación, tal como, en particular, etileno, propileno, butadieno, isopreno, estireno, acrilonitrilo, isobutileno o acetato de vinilo, poli(acrilato de butilo), o sus mezclas. También se puede hacer mención de elastómeros funcionalizados, que son elastómeros funcionalizados por grupos químicos situado a lo largo de la cadena macromolecular y/o en uno o más de sus extremos (por ejemplo, por grupos funcionales capaces de reaccionar con la superficie de la sílice), y polímeros halogenados.

Ejemplos no limitantes notables de elastómeros adecuados son elastómeros de dieno. Entre los elastómeros de dieno se puede hacer mención, por ejemplo, de polibutadienos (BR), poliisoprenos (IR), copolímeros de butadieno, copolímeros de isopreno, o sus mezclas, y en particular copolímeros de estireno/butadieno (SBR, en particular ESBR (emulsión) o SSBR (disolución)), copolímeros de isopreno/butadieno (BIR), copolímeros de isopreno/estireno (SIR), copolímeros de isopreno/butadieno/estireno (SBIR), terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), y también los polímeros funcionalizados asociados (que presentan, por ejemplo, grupos polares laterales o grupos polares en el extremo de cadena, que pueden interactuar con la sílice).

También se puede hacer mención de caucho natural (NR) y caucho natural epoxidado (ENR).

Las composiciones de polímero pueden estar vulcanizadas con azufre o reticuladas, en particular con peróxidos u otros sistemas de reticulación (por ejemplo, diaminas o resinas fenólicas).

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

Ejemplos no limitantes notables de agentes de acoplamiento son, por ejemplo, polisulfuros de silano "simétricos" o "asimétricos"; se puede hacer mención más particularmente de polisulfuros de bis(alcoxil (C1-C4)alquil (C1-C4)sililalquilo (C1-C4)) (en particular disulfuros, trisulfuros o tetrasulfuros), tales como, por ejemplo, polisulfuros de bis(3-(trimetoxisilil)propilo) o polisulfuros de bis(3-(triethoxisilil)propilo), tales como tetrasulfuro de triethoxisililpropilo. También se puede hacer mención de tetrasulfuro de monoetoxidimetilsililpropilo. También se puede hacer mención de silanos que comprenden grupos funcionales tiol enmascarados o libres o grupos tioéster, tales como 3-octandiol-1-propiltriethoxisilano.

La proporción en peso de la sílice inventiva en la composición de polímero puede variar dentro de un intervalo bastante amplio. Normalmente representa desde el 10 % hasta el 200 %, en particular desde el 20 % hasta el 160 % de la cantidad en peso del (de los) polímero(s). En una realización, la sílice precipitada inventiva puede representar desde el 20 % hasta el 80 %, por ejemplo, desde el 30 % hasta el 70 %, de la cantidad en peso del (de los) polímero(s). En una realización alternativa, puede representar desde el 80 % hasta el 140 %, por ejemplo, desde el 90 % hasta el 120 %, de la cantidad en peso del (de los) polímero(s).

Un objeto específico de la presente invención es una composición que comprende la sílice precipitada inventiva, normalmente en una cantidad desde el 20 % hasta el 160 % de la cantidad en peso del (de los) polímero(s), y al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en los elastómeros de dieno que se detallaron anteriormente, caucho natural y caucho natural epoxidado.

La sílice según la invención puede constituir ventajosamente toda la carga inorgánica de refuerzo e incluso toda la carga de refuerzo de la composición de polímero.

Las composiciones que comprenden la sílice precipitada de la invención se pueden usar para la fabricación de varios artículos. Los ejemplos no limitantes de artículos acabados que comprenden la sílice precipitada inventiva y las composiciones descritas anteriormente son, por ejemplo, suelas de calzado, revestimientos de suelos, barreras al gas, materiales ignífugos y también componentes de ingeniería, como rodillos para teleféricos, juntas para electrodomésticos, juntas para tuberías de líquido o gas, juntas para sistemas de frenado, tuberías (flexibles), revestimientos (en particular revestimientos de cables), cables, soportes de motores, separadores de baterías, cintas transportadoras o correas de transmisión. Las composiciones inventivas se pueden usar ventajosamente en la fabricación de neumáticos y componentes de neumáticos.

Un objeto adicional de la invención es un neumático y componente de neumático que comprende la sílice precipitada inventiva.

En caso de que la divulgación de cualquier patente, solicitud de patente y publicación que se incorpore en este documento como referencia entre en conflicto con la descripción de la presente solicitud en la medida en que pueda hacer que un término no quede claro, la presente descripción prevalecerá.

La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos, cuyo fin es simplemente ilustrativo y no pretende limitar el alcance de la invención.

EJEMPLOS

MÉTODOS ANALÍTICOS

Las propiedades fisicoquímicas de la sílice precipitada de la invención se determinaron usando los métodos descritos a continuación.

Área superficial CTAB

El área superficial CTAB se determinó según la norma NF ISO 5794-1, Apéndice G (junio de 2010).

Determinación del contenido de carbono total

El contenido de carbono total se midió usando un analizador de carbono/azufre, tal como Horiba EMIA 320 V2. El principio del analizador de carbono/azufre se basa en la combustión de una muestra sólida en una corriente de oxígeno en un horno de inducción (ajustado a aproximadamente 170 mA) y en presencia de aceleradores de la combustión (aproximadamente 2 g de tungsteno (en particular Lecocel 763-266), aproximadamente 1 g de hierro y aproximadamente 0,25 g de estaño). El carbono presente en la muestra a analizar (peso de aproximadamente 0,2 g) se combina con el oxígeno para formar CO₂, CO. Estos gases son analizados posteriormente por un detector de infrarrojos. La humedad de la muestra y el agua producida durante estas reacciones de oxidación se retiran pasando por un cartucho que comprende un agente deshidratante (perclorato de magnesio) con el fin de no interferir con la medición de infrarrojos.

El resultado se expresa como el porcentaje en peso de carbono elemental con respecto al peso total de la muestra de sílice.

Espectroscopía de RMN ¹³C

El producto se caracterizó por espectroscopía de RMN ¹³C MAS 1D en un espectrómetro Bruker Avance solid 300 que funcionaba a 7,04 T. Se usó una sonda comercial de alta velocidad de 4 mm (DVT4) con una frecuencia de giro de 10 KHz en polarización cruzada con un impulso de 90°, un tiempo de contacto de 3 ms y un tiempo de recirculación de 5 s y 10000-20000 transitorios. El área del espectro analizada para la identificación de las resonancias de metilo era desde -15 hasta 10 ppm.

El calibrado se hizo con respecto a adamantano, que se caracteriza por dos desplazamientos químicos a 38,5 ppm y 29,4 ppm.

El análisis de datos se realizó usando el software integrado TOPSPIN 4.0.6. Se seleccionaron manualmente las señales más intensas en el espectro entre -2,0 y -5,0 ppm y entre -5,5 y -9,0 ppm y se determinó la intensidad de cada pico.

Determinación del área superficial BET

Se determinó el área superficial BET según el método de Brunauer - Emmett - Teller como se detalló en la norma NF ISO 5794-1, Apéndice E (junio de 2010) con los siguientes ajustes: la muestra se precalentó a 200 °C ± 10 °C; la presión parcial usada para la medición P/P⁰ fue entre 0,05 y 0,3.

Determinación de la distribución del tamaño de partículas y tamaño de partículas por sedimentación centrífuga en una centrifuga de disco (CPS)

Se determinaron valores de d50 por sedimentación centrífuga en una centrifuga de disco usando un fotosedimentómetro centrífugo tipo "CPS DC 24000UHR", comercializado por la empresa CPS Instruments. Este instrumento está equipado con software operativo suministrado con el dispositivo (versión del software operativo 11g).

Se emplearon el mismo método y las mismas herramientas descritas en el documento de patente WO2018/202752A1 (párrafos [00155]-[00178]) para la determinación de d50 de la sílice inventiva.

EJEMPLOS**Ejemplo 1**

En un reactor de acero inoxidable de 25 l se introdujeron: 16,7 l de agua purificada, 260,2 g de Na_2SO_4 (sólido). La disolución se agitó y calentó hasta alcanzar 92 °C. Toda la reacción se llevó a cabo a esta temperatura. Se dosificó una disolución al 7,7 % en peso de ácido sulfúrico en el reactor hasta que el pH del medio alcanzó un valor de 3,8.

Entonces, se introdujo una disolución de silicato de sodio (relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,46$; concentración de $\text{SiO}_2 = 19,5$ % en peso, usada durante todo el proceso) durante un periodo de 15 min a un caudal de 112 g/min simultáneamente con una disolución al 7,7 % en peso de ácido sulfúrico. El caudal de la disolución de ácido sulfúrico se reguló de manera que el pH del medio de reacción se mantuviera a un valor de 4,1. Después de esta etapa se introdujo la disolución de silicato de sodio al mismo caudal durante 10 minutos adicionales, el pH se mantuvo constante a 4,1 usando 95 % en peso de ácido sulfúrico.

La introducción de ácido se detuvo mientras que la adición del silicato se mantuvo a un caudal de 123 g/min hasta que el medio de reacción alcanzó un valor de pH de 8,0.

Se dosificó simultáneamente durante un periodo de 8 min en el reactor silicato de sodio a un caudal de 178 g/min y una disolución al 95 % en peso de ácido sulfúrico. El caudal de la disolución de ácido sulfúrico se reguló de manera que el pH del medio de reacción se mantuviera a un valor de 8,0. Entonces se dosificó 331 g de una disolución de metilsiliconato de potasio (SILRES® BS 16, Wacker Chemie AG; 50 % en peso) en el medio de reacción durante un periodo de 10 min mientras se mantuvo constante el caudal de silicato de sodio. El pH se mantuvo a pH de 8,0 usando 95 % en peso de ácido sulfúrico.

Al final de la adición simultánea, el pH del medio de reacción se llevó a 4,8 con ácido sulfúrico al 95 % en peso. La mezcla de reacción se dejó reposar durante 5 minutos.

La suspensión de sílice así obtenida se filtró y se lavó en una prensa de filtro. La torta de filtración así obtenida se disgregó mecánicamente mientras se añadió agua para alcanzar un contenido de sólidos del 15,4 % en peso. El pH de la suspensión de sílice resultante se llevó a 6,2 con la adición de disolución al 7,7 % en peso de ácido sulfúrico. La suspensión resultante se secó por medio de un atomizador de secado de boquilla para obtener sílice precipitada S1. Las propiedades de la sílice precipitada S1 se informan en la Tabla 1.

Ejemplo 2

En un reactor de acero inoxidable de 25 l se introdujeron: 15,7 l de agua purificada y 244,4 g de Na_2SO_4 (sólido). La disolución se agitó y calentó hasta alcanzar 92 °C. Toda la reacción se llevó a cabo a esta temperatura. Se dosificó una disolución al 7,7 % en peso de ácido sulfúrico en el reactor hasta que el pH del medio alcanzó un valor de 3,8.

Entonces, se introdujo una disolución de silicato de sodio (relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,46$; concentración de $\text{SiO}_2 = 19,5$ % en peso, usada durante todo el proceso) durante un periodo de 15 min a un caudal de 105 g/min simultáneamente con una disolución al 7,7 % en peso de ácido sulfúrico. El caudal de la disolución de ácido sulfúrico se reguló de manera que el pH del medio de reacción se mantuviera a un valor de 4,1. Después de esta etapa se introdujo la disolución de silicato de sodio al mismo caudal durante 10 minutos adicionales, el pH se mantuvo constante a 4,1 usando 95 % en peso de ácido sulfúrico.

La introducción de ácido se detuvo mientras que la adición del silicato se mantuvo a un caudal de 123 g/min hasta que el medio de reacción alcanzó un valor de pH de 8,0.

Se dosificó simultáneamente durante un periodo de 18 min silicato de sodio a un caudal de 167 g/min y disolución al 95 % en peso de ácido sulfúrico. El caudal de la disolución de ácido sulfúrico se reguló de manera que el pH del medio de reacción se mantuviera a un valor de 8,0. Entonces se dosificó 368 g de una disolución de metilsiliconato de potasio (SILRES® BS 16, Wacker Chemie AG; 50 % en peso) en el medio de reacción durante el periodo de 10 min. El pH se mantuvo a valor de pH de 8,0 usando 95 % en peso de ácido sulfúrico.

Al final de la adición simultánea, el pH del medio de reacción se llevó a 4,8 con ácido sulfúrico al 95 % en peso. La mezcla de reacción se dejó reposar durante 5 minutos.

La suspensión de sílice así obtenida se filtró y se lavó en una prensa de filtro. La torta de filtración así obtenida se disgregó mecánicamente mientras se añadió una disolución de aluminato de sodio (concentración de Al_2O_3 : 12 % en peso) para obtener una concentración de Al/SiO_2 de 3000 ppm. El pH de la suspensión de sílice resultante se llevó a 6,2 mediante la adición de disolución al 7,7 % en peso de ácido sulfúrico. La suspensión resultante se secó por medio de un atomizador de secado de boquilla para obtener sílice precipitada S2. Las propiedades de la sílice precipitada S2 se informan en la Tabla 1.

Ejemplo 3

En un reactor de acero inoxidable de 25 l se introdujeron: 16,7 l de agua purificada y 260,2 g de Na_2SO_4 (sólido). La disolución se agitó y calentó hasta alcanzar 92 °C. Toda la reacción se llevó a cabo a esta temperatura. Se dosificó una disolución al 7,7 % en peso de ácido sulfúrico en el reactor hasta que el pH del medio alcanzó un valor de 3,8.

Entonces, se introdujo una disolución de silicato de sodio (relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,46$; concentración de $\text{SiO}_2 = 19,5$ % en peso, usada durante todo el proceso) durante un periodo de 15 min a un caudal de 112 g/min simultáneamente con una disolución al 7,7 % en peso de ácido sulfúrico. El caudal de la disolución de ácido sulfúrico se reguló de manera que el pH del medio de reacción se mantuviera a un valor de 4,1. Después de esta etapa se introdujo la disolución de silicato de sodio al mismo caudal durante 10 minutos adicionales, el pH se mantuvo constante a 4,1 usando 95 % en peso de ácido sulfúrico.

La introducción de ácido se detuvo mientras que la adición del silicato se mantuvo a un caudal de 123 g/min hasta que el medio de reacción alcanzó un valor de pH de 8,0.

Se dosificó simultáneamente durante un periodo de 8 min silicato de sodio a un caudal de 178 g/min y una disolución al 95 % en peso de ácido sulfúrico. El caudal de la disolución de ácido sulfúrico se reguló de manera que el pH del medio de reacción se mantuviera a un valor de 8,0. Entonces se dosificó 993 g de una disolución de metilsiliconato de potasio (SILRES® BS 16, Wacker Chemie AG; 50 % en peso) en el medio de reacción durante el periodo de 10 min mientras se mantuvo constante el caudal de silicato de sodio. El pH se mantuvo al valor de 8,0 usando 95 % en peso de ácido sulfúrico.

Al final de la adición simultánea, el pH del medio de reacción se llevó a 4,8 con ácido sulfúrico al 95 % en peso. La mezcla de reacción se dejó reposar durante 5 minutos.

La suspensión de sílice así obtenida se filtró y se lavó en una prensa de filtro. La torta de filtración así obtenida se disgregó mecánicamente mientras se añadió agua para alcanzar un contenido de sólidos del 15,4 % en peso. El pH de la suspensión de sílice resultante se llevó a 6,2 mediante la adición de disolución al 7,7 % en peso de ácido sulfúrico. La suspensión resultante se secó por medio de un atomizador de secado de boquilla para obtener sílice precipitada S3. Las propiedades de la sílice precipitada S3 se informan en la Tabla 1.

Tabla 1

Sílice	CTAB (m ² /g)	BET (m ² /g)	d50 CPS (nm)	Contenido de carbono (% en peso)	Resonancias de metilo (ppm)	Relación de intensidad
S1	184	213	130	0,4	- 4,6/ -7,4	0,85
S2	178	204	117	0,5	- 4,3/-7,2	1,37
S3	168	223	125	1,2	-4,7/-7,1	0,52
CS1	199	221	99	0	-	-
Sílice comparativa CS1: una muestra de Zeosil® Premium 200MP (disponible de Solvay SA).						

Ejemplo 4 - Ejemplo comparativo 1

Se evaluó la sílice S1 en una matriz SBR/BR. Las composiciones, expresadas como partes en peso por 100 partes de elastómeros (phr), se describen en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Composición	Comp. Ej. 1	Ejemplo 4
sSBR(1)	110,0	110,0
BR(2)	20,0	20,0
CS1	85,0	
S1		85,0
N234	3,0	3,0
TESPD (3)	7,7	7,2
Resina (4)	20,0	20,0
6-PPD (5)	2,5	2,5
Ácido esteárico	2,0	2,0
ZnO	1,2	1,2
DPG (6)	2,1	2,1
CBS (7)	2,3	2,3
Azufre	1,7	1,7
(1) SBR en disolución extendida con aceite, Buna VSL4526-2HM de Lanxess con 45 % de unidades de vinilo; 26 % de unidades de estireno; Tg de -30 °C, 37,5 phr de TDAE		
(2) BR, Buna CB 25 de Lanxess		
(3) Bis[3-(trietoxisilil)propil]disulfuro, LuvomaxxTESPD de Lehmann&Voss&Co		
(4) Silvares TR5147, Arizona Chemical		
(5) N-(1,3-Dimetilbutil)-N-fenil-para-fenilendiamina, Santoflex 6-PPD de Flexsys		
(6) Difenilguanidina, Rhenogran DPG-80 de RheinChemie		
(7) N-Ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida, Rhenogran CBS-80 de Rhein Chemie		

El proceso para la preparación de las composiciones de caucho se llevó a cabo en dos fases de preparación sucesivas: una primera fase de trabajo termomecánico a alta temperatura, seguido por una segunda fase de trabajo mecánico a temperaturas inferiores a 110 °C para introducir el sistema de vulcanización.

La primera fase se llevó a cabo usando un dispositivo de mezcla, de tipo mezcladora interna, de la marca Brabender (capacidad de 380 ml). En un primer pase de la primera fase, los elastómeros y la carga de refuerzo (introducción en plazos) se mezclaron con el agente de acoplamiento, la resina, la DPG y el ácido esteárico. La duración fue aproximadamente 3 a 4 min30 y la temperatura de caída fue aproximadamente 140-150 °C. Después de enfriar la mezcla (temperatura inferior a 100 °C), un segundo pase hizo posible incorporar el óxido de cinc y los agentes protectores/antioxidantes y proseguir la sialinización. La duración de este pase fue 4 minutos y las temperaturas de caída de aproximadamente 150-160 °C.

Después de enfriar la mezcla (temperatura inferior a 100 °C), se añadió el sistema de vulcanización (azufre y aceleradores, tales como CBS) durante la segunda fase. Se llevó a cabo en un molino abierto, precalentado hasta 50 °C. La duración de esta fase fue entre 2 y 6 minutos.

Posteriormente, cada mezcla final se calandró en forma de placas con un espesor de 2-3 mm.

Propiedades mecánicas de los vulcanizados

Las mediciones se llevaron a cabo en composiciones vulcanizadas curadas 1 hora a 160 °C.

Se llevó a cabo la medición de dureza Shore A en los vulcanizados según la norma ASTM D 2240. El valor dado se midió en 3 segundos.

Se llevaron a cabo pruebas de tracción uniaxial según las instrucciones de la norma NF ISO 37 con especímenes de prueba de tipo H2 a una tasa de 500 mm/min en un dispositivo Instron 5564. El x % de módulo, correspondiente al

esfuerzo medido a x % de deformación por tracción, y la resistencia a la tracción se expresan en MPa; la elongación en el punto de rotura se expresa en MPa.

Los valores del factor de pérdida ($\tan \delta$) y la amplitud del módulo elástico en cizallamiento dinámico ($\Delta G'$) se registraron en muestras vulcanizadas (espécimen de sección transversal paralelepípeda de 8 mm² y de altura 7 mm). La muestra se sometió a una deformación por cizallamiento sinusoidal alterno doble a una temperatura de 40 °C y a una frecuencia de 10 Hz. Los procesos de barrido de amplitud de deformación se realizaron según un ciclo de ida y vuelta, avanzando hacia el exterior desde el 0,1 % hasta el 50 % y volviendo después desde el 50 % hasta el 0,1 %. Los valores informados en la Tabla 3 se obtienen del barrido de amplitud de deformación de retorno y se refieren al máximo valor del factor de pérdida ($\tan \delta$ máx).

Tabla 3

		Comp. Ej. 1	Ejemplo 4
Shore A	pts	61	60
Módulo 100	MPa	2,7	2,6
Módulo 300	MPa	13,3	12,7
Resistencia a la tracción	MPa	20,3	20,6
Elongación en el punto de rotura	%	405	426
$\Delta G'$	MPa	1,8	1,4
$\tan \delta$ máx	nu	0,266	0,234

La composición que contiene la sílice inventiva presenta valores de disipación de energía significativamente reducidos ($\Delta G'$ y $\tan \delta$ máx) y propiedades mecánicas similares con respecto a la composición que contiene una sílice precipitada según el estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Sílice precipitada que comprende unidades de la fórmula $[\text{SiO}_{4/2}]$ y unidades de la fórmula $[(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}]$ y caracterizada por que en el espectro de RMN ^{13}C la sílice precipitada presenta dos picos de resonancia asignados al grupo metilo: un primero en la región entre -2,0 y -5,0 ppm y un segundo en la región entre -5,5 y -9,0 ppm y por que la relación (intensidad del segundo pico)/(intensidad del primer pico) es mayor que 0,40.
- 10 2. Sílice precipitada de la reivindicación 1, en donde la relación (intensidad del segundo pico)/(intensidad del primer pico) está entre 0,50 y 1,60.
3. Sílice precipitada de la reivindicación 1 o 2 que tiene un contenido de carbono de desde el 0,2 % en peso hasta el 10,0 % en peso con respecto al peso total de sílice.
- 15 4. La sílice precipitada de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por un área superficial CTAB en el intervalo desde 40 hasta 600 m^2/g , preferentemente desde 50 hasta 450 m^2/g .
- 20 5. La sílice precipitada de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por: un área superficial CTAB entre 50 m^2/g y 380 m^2/g y un contenido de carbono desde el 0,2 % en peso hasta el 3,5 % en peso, preferentemente desde el 0,3 % en peso hasta el 3,0 % en peso.
- 25 6. La sílice precipitada de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la mediana del tamaño de partículas d50 y el área superficial CTAB de la sílice inventiva son tales que:
 $|\text{d}50| > 164,5 - 0,3 * |\text{CTAB}|$
 en donde $|\text{CTAB}|$ representa el valor numérico del área superficial CTAB expresada en m^2/g y $|\text{d}50|$ representa el valor numérico de la mediana del tamaño de partículas d50 medida por sedimentación centrífuga y expresada en nm.
- 30 7. Un proceso de preparación de la sílice precipitada de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende las etapas de:
 - (i) proporcionar una disolución de partida con un pH entre 2,0 y 5,0, preferentemente entre 2,5 y 5,0;
 - (ii) añadir simultáneamente silicato y un ácido a dicha disolución de partida, de forma que el pH del medio de reacción resultante se mantenga entre 2,0 y 5,0;
 - (iii) detener la adición del ácido, mientras que continúa la adición del silicato al medio de reacción hasta que se obtiene un valor de pH del medio de reacción entre 7,0 y 10,0;
 - 35 (iv) añadir simultáneamente silicato y ácido al medio de reacción obtenido en (iii), de forma que el pH se mantenga entre 7,0 y 10,0; y
 - (v) detener la adición del silicato mientras continúa la adición del ácido al medio de reacción hasta que se alcanza un valor de pH del medio de reacción inferior a 6,0 y se obtiene una suspensión de sílice;
 - 40 en donde al menos un metilsiliconato de metal alcalino se dosifica en el medio de reacción en la etapa (iv) o (v); y
 - en donde la etapa (v) comprende una primera fase en donde el ácido y el metilsiliconato de metal alcalino se dosifican simultáneamente en el medio de reacción a un pH entre 7,0 y 10,0 seguido por una segunda fase en donde la adición del metilsiliconato de metal alcalino se detiene mientras continúa la adición del ácido y se deja que el pH del medio de reacción se reduzca por debajo 6,0.
- 45 8. El proceso de la reivindicación 7, en donde el al menos un metilsiliconato de metal alcalino es metilsiliconato de sodio o potasio.
- 50 9. Una composición que comprende la sílice precipitada de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y al menos un polímero, seleccionado preferentemente del grupo de elastómeros.
10. Un artículo que comprende la sílice precipitada de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o la composición de la reivindicación 9.
- 55 11. El artículo de la reivindicación 10 en forma de suela de calzado, revestimiento de suelos, barrera al gas, rodillos para teleféricos, junta para electrodomésticos, juntas para tuberías de líquido o gas, junta para sistemas de frenado, tuberías, revestimientos, en particular revestimientos de cables, cables, soporte de motor, separador de batería, cinta transportadora, correa de transmisión, neumático.
- 60 12. El artículo de la reivindicación 10 que es un material de aislamiento térmico, un material compuesto de resorcinol-formaldehído/sílice, hormigón o papel.
13. Un neumático o elemento de neumático que comprende la sílice precipitada de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o la composición de la reivindicación 9.