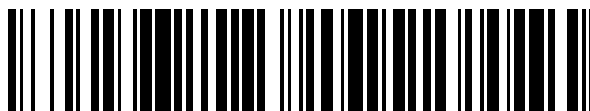


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 120**

51 Int. Cl.:
C01B 33/12 (2006.01)
C01B 33/143 (2006.01)
C01B 33/18 (2006.01)
C01B 33/187 (2006.01)
C01B 33/193 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08854777 .3**
96 Fecha de presentación: **24.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2219996**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2010**

54 Título: **Nuevo ácido silícico de precipitación para el espesamiento y generación de un comportamiento tixotrópico en sistemas líquidos**

30 Prioridad:
26.11.2007 US 944851

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.04.2012

73 Titular/es:
Evonik Degussa GmbH
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:
PANZ, Christian;
MEIER, Karl;
TOTH, James J.;
ROMAINE, Matthew;
SCHOLZ, Mario y
TITZ, Guido

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 378 120 T3

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

DESCRIPCIÓN

Nuevo ácido silícico de precipitación para el espesamiento y generación de un comportamiento tixotrópico en sistemas líquidos

5

SECTOR TÉCNICO

La presente invención se refiere a un nuevo ácido silícico de precipitación para el espesamiento y la provisión de tixotropía en sistemas líquidos y a un procedimiento para su preparación. El nuevo ácido silícico de precipitación muestra una eficacia superior en el espesamiento y generación de tixotropía en comparación con las calidades existentes de ácido silícico de precipitación. El nuevo ácido silícico de precipitación funciona bien como agente tixotrópico en sistemas líquidos no polares o moderadamente polares tales como sistemas de resinas de poliéster insaturadas (sistemas de resinas UPE).

10

15 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Es bien conocido que ácido silícico preparado por vía pirógena hidrófilo y ácido silícico de precipitación actúan de modo espesante en sistemas líquidos y generan una tixotropía. Los efectos reológicos se basan en la formación de enlaces por puentes de hidrógeno entre grupos silanol en partículas de ácido silícico contiguas. El ácido silícico hidrófilo tiene el mayor efecto espesante y de tixotropía en líquidos no polares, es decir líquidos con una pequeña cantidad de enlaces por puentes de hidrógeno inherentes. Los enlaces por puentes de hidrógeno inherentes de un medio líquido pueden perturbar la formación de enlaces por puentes de hidrógeno entre grupos silanol del ácido silícico y reducir el efecto de espesamiento. En sistemas moderadamente polares tales como algunas resinas epoxídicas, el efecto de espesamiento sigue siendo todavía considerablemente intenso. En sistemas muy polares tales como alcoholes de bajo peso molecular, el ácido silícico hidrófilo es, sin embargo, muy ineficaz en el espesamiento y generación de tixotropía. Ejemplos de sistemas líquidos en los que el ácido silícico hidrófilo se puede utilizar de la mejor manera son hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, disolventes clorados, fluorocarbonos, aceites minerales, terpenos, resinas alquídicas modificadas con aceite, resinas epoxídicas, ésteres de elevado peso molecular, éteres de elevado peso molecular, ésteres de glicoléter, poliésteres insaturados, siliconas, aceites vegetales y resinas vinílicas. En algunos casos, el ácido silícico hidrófilo podría utilizarse probablemente también en sistemas con una polaridad todavía más elevada tales como alcoholes de elevado peso molecular, aldehídos de elevado peso molecular, resinas alquídicas, amidas de elevado peso molecular, aminas de elevado peso molecular, glicoléteres, poliuretanos, ésteres vinílicos y tioles.

20

25

30

35

Los sistemas de resinas de poliéster insaturadas son uno de los sistemas de resinas líquidos más habituales e importantes que son espesados con ácido silícico hidrófilo. Composiciones de poliésteres insaturadas, en las que se trata de policondensados a base de glicoles y ácidos dibásicos, se emplean en numerosas aplicaciones. Estas resinas de poliésteres insaturados muestran un comportamiento esencialmente newtoniano, es decir, su viscosidad no depende de la cizalla. En muchas de las aplicaciones de resinas de este tipo, la resina no debe escurrir de superficies verticales antes del endurecimiento y debe poseer otras propiedades con un carácter tixotrópico aceptable, lo que significa que la resina debería presentar, en el caso de una baja cizalla, una elevada viscosidad y en el caso de una elevada cizalla, una viscosidad mucho menor y, además no debe escurrir de superficies verticales antes del endurecimiento.

40

45

Resinas de poliésteres tixotrópicas y revestimientos de gel encuentran una amplia aplicación en la industria marina como materiales sintéticos reforzados con fibras de vidrio para la construcción de barcos. Otras aplicaciones típicas de resinas tixotrópicas son productos estables a la corrosión, componentes eléctricos, bañeras y duchas, molinos y el transporte. Véase "Modern Plastics Encyclopedia", 1977-1978, págs. 65-66; y 1978-1979, págs. 56-59. Estos son sectores especiales en los que deben utilizarse resinas tixotrópicas que cumplan los requisitos del carácter tixotrópico, arriba indicados (véase Connolly, "Modern Plastics Encyclopedia", 1975-1976, págs. 61-62).

50

El uso de ácido silícico preparado por vía pirógena en resinas de poliésteres insaturadas tixotrópicas (resinas de UPE) es una técnica muy antigua y muy bien conocida. A partir de al menos los primeros años de la década de 1980 se ha utilizado también ácido silícico de precipitación. En el año 1985 se concedió la patente de EE.UU. 4.497.918 a J. M. Huber Corporation para uso de combinaciones a base de ácido silícico de precipitación y ácido silícico preparado por vía pirógena en formulaciones de poliésteres insaturadas tixotrópicas. Revestimientos de gel similares para la navegación se dan a conocer en el documento US 200710001343.

55

En comparación con el ácido silícico de precipitación típico, el ácido silícico preparado por vía pirógena es más eficaz

60

5 en el aumento de la viscosidad y es más tixotrópico, proporciona una mejor estabilidad en suspensión en resinas de baja viscosidad y conduce a una mejor claridad. A las ventajas del ácido silícico de precipitación en comparación con ácido silícico preparado por vía pirógena pertenecen, entre otras, una dispersión más rápida e independiente de la cizalla, costes menores, una mejor nivelación del revestimiento o de la fundición, una menor porosidad en revestimientos de gel y, en algunos casos, una menor deriva de la viscosidad. Como consecuencia de ello, en numerosos casos se utiliza una mezcla de ácido silícico preparado por vía pirógena y ácido silícico de precipitación con el fin de conservar las ventajas de los dos tipos de ácido silícico. Sin embargo, para el fabricante de poliésteres insaturados esto resulta a menudo inaceptable, dado que los dos tipos de ácido silícico diferentes deben ser adquiridos en el comercio y almacenados, lo cual hace necesarios dos dispositivos de almacenamiento distintos. Además de ello, sigue siendo todavía necesario utilizar ácido silícico preparado por vía pirógena al menos en parte, que es mucho más caro que el ácido silícico de precipitación.

15 A partir del documento EP 1561727 se conocen ácidos silícicos de precipitación con un elevado valor del pH y un valor d_{50} para aplicaciones como desespumantes con una densidad de grupos silanol optimizada. Además, a partir del documento DE 102005005046 se conocen ácidos silícicos de precipitación con una densidad de grupos silanol menor que $2,5 \text{ SiOH/nm}^2$ y un valor del pH de 3-7.

20 Por lo tanto, de manera recopilatoria se puede establecer que existe una gran demanda de nuevos materiales de carga para sistemas líquidos, preferiblemente sistemas no polares y moderadamente polares, de manera particularmente preferida formulaciones de UPE, que sean adecuados para reducir los costes, mejorar las propiedades técnicas de aplicación y simplificar el procedimiento de producción.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

25 Una misión en la que se fundamenta la presente invención consistía en la provisión de nuevos materiales de carga para sistemas líquidos, preferiblemente sistemas no polares y moderadamente polares, de manera particularmente preferida formulaciones de UPE, a partir de los cuales se eliminan por completo o al menos en parte los inconvenientes arriba mencionados de las composiciones del estado conocido de la técnica.

30 Otra misión consistía en la provisión de un procedimiento para la producción de materiales de carga de este tipo. Otra misión consistía en la provisión de nuevas composiciones líquidas, preferiblemente sistemas no polares y moderadamente polares, de manera particularmente preferida formulaciones de UPE.

35 Otras misiones que no están explícitamente recogidas resultan sin más de la descripción, las reivindicaciones y los Ejemplos de la presente invención.

En el transcurso de trabajos propios se encontró entonces, sorprendentemente, que estos problemas pueden resolverse mediante el ácido silícico de precipitación seguidamente descrito, con

40 - un valor d_{50} de 150 a 2000 nm
 - un valor d_{90} de 500 a 7000 nm
 - una densidad de grupos silanol de $2,5$ a 8 OH/nm^2
 - y una densidad en estado apisonado modificada menor que 70 g/l .

45 Ventajas adicionales y otras características de la presente invención se presentan en parte en la siguiente descripción y, en parte, resultan para el experto medio en la materia del estudio de las siguientes realizaciones o pueden aprenderse de la ejecución de la presente invención. Las ventajas de la presente invención pueden realizarse y obtenerse tal como se recoge, en particular, en las reivindicaciones adjuntas. Como se puede reconocer, la presente invención puede adoptar otras y diferentes formas de realización y sus particularidades pueden modificarse desde un punto de vista evidente distinto, sin abandonar el alcance de protección de la presente invención. La descripción se ha de considerar como explicativa y no como limitativa.

50

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 muestra un molino de chorros opuestos en lecho fluido.

5 La Figura 2 muestra un molino de chorros opuestos en lecho fluido con clasificador de aire dinámico integrado.

La Figura 3 muestra un clasificador de aire dinámico integrado.

La Figura 4 muestra un molino de chorros opuestos en lecho fluido con clasificador de aire dinámico integrado.

10

La Figura 5 muestra un clasificador de aire dinámico integrado.

La Figura 6 muestra la determinación de la relación de extinción $\text{SiOH}_{\text{aislado}}$.

15 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Una primera forma de realización de la presente invención es un ácido silícico de precipitación, con

- un valor d_{50} de 150 a 2000 nm,
- un valor d_{90} de 500 a 7000 nm,
- una densidad de grupos silanol de 2,5 a 8 OH/nm² y
- una densidad en estado apisonado modificada menor que 70 g/l.

20

El valor d_{50} comprende todos los valores y los subvalores situados entre ellos, en particular incluidos 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800 y 1900 nm. El valor d_{90} comprende todos los valores y los subvalores situados entre ellos, en particular incluidos 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000, 5500, 6000 y 6500 nm. La densidad de grupos silanol comprende todos los valores y subvalores situados entre ellos, en particular incluidos 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, 3,0, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7 y 7,5 OH/nm². La densidad en estado apisonado modificada comprende todos los valores y los subvalores situados entre ellos, en particular incluidos 0, 0,5, 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 g/l.

30

La presente invención proporciona también un ácido silícico de precipitación que, junto a los parámetros arriba indicados, presenta, independientemente uno de otro, uno o varios de los siguientes parámetros físico-químicos:

- una superficie según BET de 100 a 350 m²/g,
- una pérdida por secado de 1,5 a 8% en peso,
- una pérdida por calcinación de 1,5 a 9% en peso y
- una relación de extinción $\text{SiOH}_{\text{aislado}}$ menor o igual a 0,8.

35

La superficie según BET comprende todos los valores y los subvalores situados entre ellos, en particular incluidos 120, 140, 150, 160, 180, 200, 220, 240, 250, 260, 280, 300, 320 y 340 m²/g. La pérdida por secado comprende todos los valores y los subvalores situados entre ellos, en particular incluidos 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7 y 7,5% en peso. La pérdida por calcinación comprende todos los valores y los subvalores situados entre ellos, en particular incluidos 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7, 7,5, 8 y 8,5% en peso. La relación de extinción $\text{SiOH}_{\text{aislado}}$ comprende todos los valores y los subvalores situados entre ellos, en particular incluidos 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7.

40

La presente invención proporciona también un ácido silícico de precipitación que, junto a los parámetros arriba indicados, presenta una superficie dotada de al menos un catión divalente, por ejemplo Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} y Zn^{2+} , y/o un catión trivalente, por ejemplo Al^{3+} , y/o eventualmente tratada con una base para el ajuste del valor del pH, por ejemplo NH_3 , NaOH o $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En una forma de realización especial, el ácido silícico de precipitación puede estar tratado con un agente que contiene un catión divalente y una base.

50

La presente invención proporciona, además, un procedimiento para la preparación de ácido silícico de precipitación de acuerdo con la invención, en el que un ácido silícico de precipitación con

- un índice Sears de 10 a 30 ml((5 g)
- una superficie según BET de 100 a 350 m²/g,
- una pérdida por secado de 2 a 8% en peso,
- una pérdida por calcinación de 2 a 9% en peso,
- un valor del pH de 4 a 9 y
- un valor DBP de 230 a 400 g/100 g, preferiblemente de 250 a 350 g/100 g,

55

se muele utilizando un sistema de molienda (sistemas de aparatos de molienda), de manera particularmente preferida un sistema de molienda que comprende un molino de chorros, y al mismo tiempo se clasifica y que se

60

5 caracteriza porque el molino del sistema de molienda es hecho funcionar en la fase de molienda con un medio de accionamiento del grupo consistente en gas y/o vapor, preferiblemente vapor de agua, y/o un gas con contenido en vapor de agua, y porque el recinto de molienda se calienta en la fase de calentamiento, es decir, antes de la puesta en funcionamiento propiamente dicha con el medio de accionamiento, de modo que la temperatura en el recinto de molienda y/o en la salida del molino es superior al punto de rocío del vapor y/o del medio de accionamiento, y porque el ácido silícico molido se clasifica hasta un valor d_{50} de 150 - 2000 nm y un valor d_{90} de 500 - 7000 nm.

10 El índice Sears comprende todos los valores y los subvalores situados entre ellos, en particular incluidos 15, 20 y 25 ml/(5 g). La superficie según BET comprende todos los valores y los subvalores situados entre ellos, en particular incluidos 120, 140, 150, 160, 180, 200, 220, 240, 250, 260, 280, 300, 320 y 340 m^2/g . La pérdida por secado comprende todos los valores y los subvalores situados entre ellos, en particular incluidos 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7 y 7,5% en peso. La pérdida por calcinación comprende todos los valores y los subvalores situados entre ellos, en particular incluidos 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7, 7,5, 8 y 8,5% en peso. El valor del pH comprende todos los valores y los subvalores situados entre ellos, en particular incluidos 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7, 7,5, 8 y 8,5.

15 El valor DBP comprende todos los valores y los subvalores situados entre ellos, en particular incluidos 250, 260, 280, 300, 320, 340, 350, 360, 380 g/100 g.

20 El valor d_{50} comprende todos los valores y los subvalores situados entre ellos, en particular incluidos 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800 y 1900 nm. El valor d_{90} comprende todos los valores y los subvalores situados entre ellos, en particular incluidos 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000, 5500, 6000 y 6500 nm.

25 La presente invención proporciona también un procedimiento para el espesamiento de composiciones líquidas, preferiblemente sistemas no polares y moderadamente polares, de manera particularmente preferida formulaciones de UPE, caracterizado porque se reúne al menos un ácido silícico de precipitación de acuerdo con la invención con al menos un polímero.

30 La presente invención proporciona también sistemas líquidos, preferiblemente composiciones de polímeros no polares que contienen al menos un ácido silícico de precipitación de acuerdo con la invención. Ejemplos de composiciones líquidas son pegamentos no polares, plastisoles, resinas epoxídicas, resinas vinílicas y, de manera muy particularmente preferida, resinas de poliésteres insaturadas.

35 La presente invención proporciona, además, productos/objetos que están revestidos con composiciones líquidas, preferiblemente sistemas no polares y moderadamente polares, de manera particularmente preferida formulaciones de UPE de la presente invención, y procedimientos para el revestimiento de objetos con composiciones de UPE de acuerdo con la invención.

40 El ácido silícico de precipitación de acuerdo con la invención muestra varias ventajas en comparación con el ácido silícico que es conocido por el estado de la técnica. En comparación con ácido silícico de precipitación utilizado habitualmente en formulaciones de UPE tal como Sipernat 22 LS de Evonik Degussa GmbH, el ácido silícico de acuerdo con la invención muestra una estabilidad a la sedimentación considerablemente mejorada y un comportamiento en espesamiento considerablemente mejorado. Sin comprometerse a una teoría determinada se supone que la responsable de estos efectos es la combinación especial de una estructura suelta en combinación con la elevada densidad de grupos silanol. Se supone que las partículas pequeñas, es decir, el valor d_{50} y el valor d_{90} provocan la estabilidad de la dispersión, mientras que la elevada densidad de grupos silanol conduce a buenas propiedades de espesamiento y a una buena reología.

45 Otra ventaja consiste en que los nuevos ácidos silícicos permiten la generación de una elevada tixotropía en formulaciones líquidas no polares y moderadamente polares sin un simultáneo aumento demasiado elevado de la viscosidad. En particular, se supone que la baja densidad en estado apisonado modificada de los ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la invención es importante para una muy buena tixotropía. En este caso, se ha de tener en cuenta que con la expresión "densidad en estado apisonado modificada" se quiere dar a entender la densidad en estado apisonado medida en material no compactado. Con el fin de poder determinar esta magnitud también en materiales precompactados ya mediante el envasado y el almacenamiento, se ha de llevar a cabo una preparación de la muestra tal como se describe en el apartado "Determinación de la densidad en estado apisonado modificada". Los ácidos silícicos de acuerdo con la invención tienen una baja densidad en estado apisonado modificada, es decir, una "estructura suelta".

60 Otra ventaja del ácido silícico de precipitación de acuerdo con la invención consiste en que las composiciones de polímeros que contienen al ácido silícico presentan propiedades de ventilación mejoradas.

Mediante la dotación de la superficie del ácido silícico con cationes polivalentes y/o NH_3 se pueden obtener una viscosidad y tixotropía extraordinarias de la composición de UPE. Sin desear estar comprometido a una teoría determinada, se supone que los cationes polivalentes puentean grupos silanol y grupos silanolato de las partículas de ácido silícico de precipitación entre sí y con los grupos carboxilato del UPE.

Otra ventaja importante consiste en que las composiciones de UPE de acuerdo con la invención muestran una extraordinaria capacidad de rendimiento técnica de aplicación, sin que tenga que utilizarse una mezcla de ácido silícico de precipitación y ácido silícico preparado por vía pirógena. Con otras palabras, uno de los problemas clave que ha sido resuelto consiste en que ahora es posible utilizar únicamente un material de carga, es decir, el ácido silícico de precipitación arriba descrito, o al menos reducir considerablemente la cantidad de ácido silícico preparado por vía pirógena y, con ello, reducir considerablemente los costes de la formulación.

Los términos y expresiones composición de poliéster insaturada y UPE se utilizan aquí de una manera sinónima. Análogamente, se utilizan aquí de manera sinónima revestimiento o revestimientos de gel y composición o composiciones de revestimiento de gel.

En una primera forma de realización de la invención, se proporciona ácido silícico de precipitación con las siguientes propiedades físico-químicas:

Ácido silícico de precipitación como el aquí descrito con

- un valor d_{50} de 150 a 2000 nm, preferiblemente de 200 a 1500 nm, de manera particularmente preferida de 250 a 1200 nm, de manera muy particularmente preferida de 300 a 900 nm y, de manera especialmente preferida, de 350 a 600 nm;

- un valor d_{90} de 500 a 7000 nm, preferiblemente de 700 a 6500 nm, de manera particularmente preferida de 800 a 6000 nm, de manera muy particularmente preferida de 900 a 6000 nm y, de manera especialmente preferida, de 1000 a 5000 nm;

- y una densidad de grupos silanol de 2,5 a 8 OH/nm^2 , preferiblemente de 2,6 a 7 OH/nm^2 , de manera particularmente preferida de 2,7 a 6 OH/nm^2 , de manera muy particularmente preferida de 2,8 a 5,5 OH/nm^2 y, de manera especialmente preferida, de 3,1 a 5 nm;

- y una densidad en estado apisonado modificada menor que o igual a 70 g/l, preferiblemente de 1 a 60 g/l, de manera particularmente preferida de 5 a 55 g/l, de manera muy particularmente preferida de 10 a 50 g/l y, en especial, de 10 a 30 g/l. La densidad en estado apisonado modificada comprende todos los valores y los subvalores situados entre ellos, en particular incluidos 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60 y 65 g/l.

Para conseguir un buen efecto de espesamiento y una buena tixotropía se ha manifestado ventajoso que el ácido silícico de precipitación de acuerdo con la invención presente – junto al pequeño tamaño de partículas y a la baja densidad en estado apisonado modificada – una superficie según BET de 100 a 350 m^2/g y una relación de extinción $\text{SiOH}_{\text{aislado}}$ menor que o igual a 0,8.

Un parámetro que caracteriza la porosidad y, por consiguiente, las propiedades de espesamiento del ácido silícico de precipitación utilizado en el UPE, es la superficie según BET. La superficie según BET del ácido silícico utilizado en el UPE de acuerdo con la invención asciende preferiblemente a 100 hasta 350 m^2/g , de manera particularmente preferida a 100 hasta 340 m^2/g , de manera muy particularmente preferida a 120 hasta 330 m^2/g , de manera especialmente preferida a 130 hasta 300 m^2/g y de manera muy especialmente preferida a 145 hasta 280 m^2/g .

También la estructura química de la superficie del ácido silícico tiene una influencia sobre las propiedades de espesamiento. Se encontró, sorprendentemente, que el efecto de la elevada densidad de grupos silanol del ácido silícico de acuerdo con la invención se puede multiplicar cuando están presentes menos grupos silanol aislados en la superficie del ácido silícico. En una forma de realización preferida de la invención, los ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la invención se caracterizan porque en su superficie presentan una proporción particularmente baja de grupos SiOH aislados, expresada por la relación de extinción $\text{SiOH}_{\text{aislado}}$. La relación de extinción $\text{SiOH}_{\text{aislado}}$ de los ácidos silícicos de acuerdo con la invención es menor que o igual a 0,8 y se encuentra preferiblemente entre 0,01 y 0,75, de manera particularmente preferida entre 0,01 y 0,7, de manera muy particularmente preferida entre 0,01 y 0,65, de manera especialmente preferida entre 0,01 y 0,6 y, de manera muy especialmente preferida, entre 0,01 y 0,6 SiOH/nm^2 .

En una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, la superficie del ácido silícico de precipitación está dotada de un catión polivalente. Para el ajuste del valor del pH del ácido silícico de precipitación puede añadirse una base que se elige preferiblemente del grupo consistente en NH_3 , NaOH o $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En una

forma de realización especial, el ácido silícico de precipitación de acuerdo con la invención puede estar tratado con un agente que contiene un catión divalente y al menos una base.

5 El catión polivalente, preferiblemente divalente y/o trivalente, se elige del grupo de los metales alcalinotérreos o del grupo de los metales de transición, preferiblemente del grupo consistente en Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} y Al^{3+} . La dotación de la superficie del ácido silícico con cationes polivalentes tiene la ventaja técnica de que se aumenta el efecto de espesamiento del ácido silícico en la resina de poliéster insaturada.

10 El ácido silícico de acuerdo con la invención puede prepararse mediante molienda y clasificación de un ácido silícico de precipitación con

- un índice Sears de 10 a 30 ml/(5 g), preferiblemente 10 a 25 ml/(5 g),
- una superficie según BET de 100 a 350 m²/g, preferiblemente de 130 a 300 m²/g,
- una pérdida por secado de 2 a 8% en peso, preferiblemente de 2 a 7% en peso, de manera particularmente preferida de 2,5 a 6% en peso,
- 15 - una pérdida por calcinación de 2 a 9% en peso, preferiblemente de 2 a 7% en peso, de manera particularmente preferida de 2,5 a 5% en peso,
- un valor del pH de 4 a 9, preferiblemente 4 a 8, de manera particularmente preferida 5 a 8 y
- un valor DBP de 230 a 400 g/100 g, preferiblemente de 250 a 350 g/100 g,

20 utilizando un sistema de molienda (sistemas de aparatos de molienda), de manera particularmente preferida un sistema de molienda con un molino de chorros, que se caracteriza porque el molino del sistema de molienda es hecho funcionar en la fase de molienda con un medio de accionamiento del grupo consistente en gas y/o vapor, preferiblemente vapor de agua y/o un gas con contenido en valor de agua, y porque el recinto de molienda se calienta en una fase de calentamiento, es decir, antes de la puesta en funcionamiento propiamente dicha con el medio de accionamiento, de modo que la temperatura en el recinto de molienda y/o en la salida del molino es superior al punto de rocío del vapor y/o del medio de accionamiento, y porque el ácido silícico molido se clasifica hasta un valor d₅₀ de 150 - 2000 nm y un valor d₉₀ de 500 - 7000 nm.

30 Ácidos silícicos obtenibles en el comercio y adecuados como materiales de partida son Sipernat 160, Sipernat 22, Sipernat 22 S, Sipernat 22 LS de Evonik Degussa GmbH, Alemania, y un ácido silícico con la denominación YH 350 de DWS, Degussa, Wellink Silica, Nanping, China.

La elección de un ácido silícico de partida correspondiente afecta a la molienda y, por consiguiente, a las propiedades de tixotropía y viscosidad del ácido silícico obtenido.

35 De manera particularmente preferida, la molienda tiene lugar según el procedimiento descrito en el documento DE-10 2006 048 850-4 con el sistema de molienda (molino) allí descrito, utilizándose de manera especialmente preferida vapor de agua como medio de accionamiento. Procedimientos para la molienda se describen en las solicitudes de patente alemanas DE-102006024591, presentada el 26 de mayo de 2006, DE-102007004757, presentada el 31 de enero de 2007 y DE-102006048850, presentada el 16 de octubre de 2006.

40 En la Figura 1, los números de referencia son como sigue: molino de chorros (1), carcasa cilíndrica (2), cámara de molienda (3), carga del género de molienda (4), entrada de los chorros de molienda (5), orificios de caldeo o boquilla calefactora (5a), salida del producto (6), clasificador de aire (7), rueda clasificadora (8), orificio de entrada o tobera de entrada (9), chorro de molienda (10), fuente calefactora (11), fuente calefactora (12), tubo de alimentación (13), envolvente aislante de la temperatura (14), entrada (15), salida (16), centro de la cámara de molienda (17), dispositivo de reserva o de generación (18), tanque (18a) y dispositivos de conducción (19).

50 En la Figura 2, los números de referencia son como sigue: molino de chorros (1), clasificador de aire (7), rendija del clasificador (8a), boca de salida (tubo de inmersión) (20), carcasa del clasificador (21), parte superior (22) de la carcasa, parte inferior (23) de la carcasa, pestaña periférica (24), pestaña periférica (25), articulación (26), flecha (27), carcasa del recinto clasificador (28), brazos de soporte (28a), cono de extracción (29), pestaña (30), pestaña (31), disco de cubierta (32), disco de cubierta (33), paleta (34), árbol (35) de la rueda clasificadora, cojinete de giro (35a), abertura de paso del árbol (35b), placas mecanizadas superiores (36), placa mecanizada inferior (37), tramo extremo (38) de la carcasa, boca de carga de producto (39), eje de giro (40), cámara de salida (41), placa de cubierta superior (42), tapa retirable (43), brazos de soporte (44), carcasa anular cónica (45), filtro de aspiración (46), placa perforada (47), tubo de extracción de material fino (48), cono de desviación (49), espiral (50) de entrada de aire del clasificador, extracción de material tosco (51), pestaña (52), pestaña (53), zona de dispersión (54), pestaña y revestimiento (55) mecanizados (biselados) en el canto interno, tubo protector (56) intercambiable, tubo protector (57) intercambiable, salida/descarga de material fino (58).

60

ES 2 378 120 T3

En la Figura 3, los números de referencia son como sigue: rendija del clasificador (8a), boca de salida (tubo de inmersión) (20), disco de cubierta (32), disco de cubierta (33), paleta (34), abertura de paso del árbol (35b), eje de giro (40), corona de la paleta (59).

5 En la Figura 4, los números de referencia son como sigue: molino de chorros (1), clasificador de aire (7), boca de salida (tubo de inmersión) (20), carcasa del clasificador (21), parte superior (22) de la carcasa, parte inferior (23) de la carcasa, pestaña periférica (24), pestaña periférica (25), articulación (26), flecha (27), carcasa del recinto clasificador (28), brazos de soporte (28a), cono de extracción (29), pestaña (30), pestaña (31), disco de cubierta (32), disco de cubierta (33), paleta (34), árbol de la rueda clasificadora (35) cojinete de giro (35a), placas mecanizadas superiores (36), placa mecanizada inferior (37), tramo extremo (38) de la carcasa, boca de carga de producto (39), eje de giro (40), cámara de salida (41), placa de cubierta superior (42), tapa retirable (43), brazos de soporte (44), carcasa anular cónica (45), filtro de aspiración (46), placa perforada (47), tubo de extracción de material fino (48), cono de desviación (49), espiral (50) de entrada de aire del clasificador, extracción de material tosco (51), pestaña (52), pestaña (53), zona de dispersión (54), pestaña y revestimiento (55) mecanizados (biselados) en el canto interno, tubo protector (56) intercambiable, tubo protector (57) intercambiable, salida/descarga de material fino (58).

En la Figura 5, los números de referencia son como sigue: boca de salida (tubo de inmersión) (20), disco de cubierta (32), disco de cubierta (33), paleta (34), eje de giro (40), corona de la paleta (59).

20 En una forma de realización especialmente preferida, para la preparación de la molienda propiamente dicha con vapor de agua sobrecalentado, un molino de chorros opuestos en lecho fluido conforme a la Figura 1 con un clasificador de aire dinámico integrado conforme a las Figuras 2 y 3 se calienta primeramente a través de los dos orificios de caldeo o boquillas calefactoras 5a (de los que en la Figura 1 sólo se representa uno), los cuales son solicitados con aire a presión caliente, preferiblemente a 10 bar y 160°C, hasta que la temperatura de salida del
25 molino sea superior al punto de rocío del vapor de agua y/o del medio de accionamiento, de preferencia aproximadamente 105°C.

30 Para la separación del género de molienda se ha dispuesto a continuación del molino una instalación de filtración (no mostrada en la Fig. 1), cuya carcasa del filtro, asimismo para evitar la condensación, es caldeada en el tercio inferior indirectamente a través de serpentines calefactores incorporados por medio de vapor de agua saturado (preferiblemente vapor de agua saturado a 6 bar). Todas las superficies del aparato en la zona del molino, del filtro de separación así como de las tuberías de abastecimiento para vapor de agua y aire comprimido caliente están aisladas de manera particular.

35 Después de alcanzar la temperatura de caldeo deseada, se desconecta el abastecimiento de las boquillas calefactoras con aire comprimido caliente y se inicia la sollicitación de las tres boquillas de molienda con vapor de agua sobrecalentado, preferiblemente a 38 bar (abs) y 325°C.

40 Para la protección del medio de filtración empleado en el filtro de separación, así como para el ajuste de un determinado contenido en agua residual del género de molienda de preferiblemente 2 a 6%, se inyecta agua en la fase de partida y durante la molienda en el recinto de molienda del molino a través de una tobera de dos sustancias accionada con aire comprimido en función de la temperatura de salida del molino.

45 La regulación de la cantidad de carga tiene lugar en función de la corriente del motor del clasificador. La corriente regula la cantidad de carga de modo que aproximadamente el 70% de la corriente nominal no pueda ser rebasado.

50 Como órgano de carga (4) actúa en este caso una rueda celular regulada en el número de revoluciones, la cual dosifica al material de carga desde un colector de carga previa a través de una válvula de doble charnela que sirve como terminal barométrico en la cámara de molienda que se encuentra bajo sobrepresión.

55 El desmenuzamiento del material tosco tiene lugar en los chorros de vapor de agua en expansión (gas de molienda). Junto con el gas de molienda sin presión, las partículas del producto ascienden en el centro del recipiente del molino hacia la rueda clasificadora. En función del número de revoluciones ajustado del clasificador y de la cantidad de vapor de molienda, las partículas, que presentan una finura suficiente, acceden con el vapor de molienda a la salida del material fino y desde allí al sistema de separación conectado a continuación, mientras que partículas demasiado toscas pasan de nuevo a la zona de molienda y son sometidas allí a un desmenuzamiento renovado. La descarga del material fino separado del filtro de separación en el subsiguiente ensilado y envasado tiene lugar por medio de un distribuidor por rueda celular.

60 La presión de molienda del gas de molienda que reina en las boquillas de molienda, y el volumen del gas de

molienda que resulta de ello, en unión con el número de revoluciones del clasificador de ruedas de paletas dinámico, determinan la finura de la función de la granulometría así como el límite superior del grano.

En una forma de realización preferida, la molienda se lleva a cabo de la siguiente manera.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en un sistema de molienda (sistema de aparatos de molienda), preferiblemente en un sistema de molienda con un molino de chorros, de manera particularmente preferida con un molino de chorros opuestos. Para ello, un material de carga a desmenuzarse es acelerado en chorros de gas en expansión a elevada velocidad y es desmenuzado mediante choques entre partículas. Como molinos de
10 chorros se utilizan de una manera muy particularmente preferida molinos de chorros opuestos en lecho fluido o molinos de chorros en lecho estanco o molinos de chorros en espiral. En el caso del molino de chorros opuestos en lecho fluido, muy particularmente preferido, en el tercio inferior de la cámara de molienda se encuentran dos o más entradas de chorros de molienda, preferiblemente en forma de boquillas de molienda, las cuales se encuentran, preferiblemente, en un plano horizontal. Las entradas de los chorros de molienda están dispuestas de manera
15 particularmente preferida en la periferia del recipiente de molienda preferiblemente redondo, de modo que los chorros de molienda inciden todos en un punto en el interior del recipiente de molienda. De manera particularmente preferida, las entradas de los chorros de molienda están distribuidas uniformemente por la periferia del recipiente de molienda. En el caso de tres entradas de chorros de molienda, la distancia ascendería, por consiguiente, en cada caso a 120°C.

20 En una forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención, el sistema de molienda (sistema de aparatos de molienda) comprende un clasificador, preferiblemente un clasificador dinámico, de manera particularmente preferida un clasificador de ruedas de paletas dinámico, de manera especialmente preferida un clasificador conforme a las Figuras 4 y 5.

25 En una forma de realización particularmente preferida, se utiliza un clasificador de aire dinámico conforme a las Figuras 2 y 3. Este clasificador de aire dinámico contiene una rueda clasificadora y un árbol de la rueda clasificadora, así como una carcasa del clasificador, estando formada entre la rueda clasificadora y la carcasa del clasificador una rendija del clasificador y entre el árbol de la rueda clasificadora y la carcasa del clasificador una abertura de paso para el árbol, y se caracteriza porque un lavado de la rendija del clasificador y/o de la abertura de paso del árbol
30 tiene lugar con gases comprimidos de baja energía.

Mediante el empleo de un clasificador en combinación con el molino de chorros accionado bajo las condiciones de acuerdo con la invención tiene lugar una delimitación del grano superior, en donde las partículas de producto que
35 ascienden conjuntamente con los chorros de gas sin presión son conducidas desde dentro del recipiente de molienda a través del clasificador y, a continuación, el producto, que presenta una finura suficiente, es retirado del clasificador y del molino. Partículas demasiado toscas vuelven a pasar a la zona de molienda y son sometidas a un desmenuzamiento ulterior.

40 En el sistema de molienda puede disponerse a continuación del molino un clasificador como unidad separada, pero preferiblemente se utiliza un clasificador integrado.

Este proceso de molienda de acuerdo con la invención particularmente preferido comprende una fase de calentamiento antepuesta a la etapa de molienda propiamente dicha, en la que se garantiza que el recinto de
45 molienda, de manera particularmente preferida todos los componentes esenciales del molino y/o del sistema de molienda en los que se puede condensar agua y/o vapor de agua, son calentados de modo que su temperatura se encuentre por encima del punto de rocío del vapor de agua. El calentamiento puede tener lugar, en principio, mediante cualquier método de calentamiento. Preferiblemente, el calentamiento tiene lugar, sin embargo, debido a que a través del molino y/o de todo el sistema de molienda se hacen pasar gases calientes de modo que la
50 temperatura del gas en la salida del molino es mayor que el punto de rocío del vapor. En este caso, se tiene de manera particularmente preferida en cuenta que el gas caliente caldee lo suficiente preferiblemente todos los componentes esenciales del molino y/o todo el sistema de molienda que entran en contacto con el vapor de agua.

Como gas caliente puede utilizarse, en principio, cualquier gas arbitrario y/o mezclas de gases, pero preferiblemente
55 se utilizan aire caliente y/o gases de combustión y/o gases inertes. La temperatura del gas caliente se encuentra por encima del punto de rocío del vapor de agua.

El gas caliente puede introducirse, en principio, en cualquier punto deseado en el recinto de molienda. De preferencia, para ello se encuentran en el recinto de molienda entradas o bien boquillas. En el caso de estas
60 entradas o boquillas se puede tratar de las mismas entradas o boquillas a través de las cuales se hacen pasar

- también los chorros de molienda durante la fase de molienda (boquillas de molienda). Sin embargo, también es posible que en el recinto de molienda estén presentes entradas o boquillas (boquillas calefactoras) separadas, a través de las cuales se pueda introducir el gas caliente y/o la mezcla de gases en el recinto de molienda. En una forma de realización preferida, el gas calefactor o bien la mezcla de gases calefactores se introducen a través de al menos dos, preferiblemente tres entradas o boquillas dispuestas en un plano, las cuales están dispuestas en la periferia del recipiente de molienda, preferiblemente redondo, de modo que los chorros inciden todos en un punto en el interior del recipiente de molienda. De manera particularmente preferida, las entradas o boquillas están distribuidas uniformemente por la periferia del recipiente de molienda.
- 5
- 10 Durante la molienda, a través de las entradas de chorros de molienda, preferiblemente en forma de boquillas de molienda, se alivia de presión como medio de accionamiento un gas y/o un vapor, preferiblemente vapor de agua y/o una mezcla de gas y vapor de agua. Este medio de accionamiento presenta, por norma general, una velocidad del sonido esencialmente mayor que el aire (343 m/s), preferiblemente al menos 450 m/s. Ventajosamente, el medio de accionamiento comprende vapor de agua y/o gas hidrógeno y/o argón y/o helio. De manera particularmente preferida, se trata de vapor de agua sobrecalentado. Con el fin de alcanzar una molienda muy fina, se ha manifestado como particularmente ventajoso que el medio de accionamiento sea aliviado de presión en el molino con una presión de 15 a 250 bar, de manera particularmente preferida de 20 a 150 bar, de manera muy particularmente preferida de 30 a 70 bar y, de manera especialmente preferida, de 40 a 65 bar. Asimismo de manera particularmente preferida, el medio de accionamiento presenta una temperatura de 200 a 800°C, de manera particularmente preferida 250 a 600°C y, en particular, 300 a 400°C. La presión comprende todos los valores y los subvalores situados entre ellos, en particular incluidos 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220 y 240 bar. La temperatura del medio de accionamiento comprende todos los valores y los subvalores situados entre ellos, en particular incluidos 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750°C.
- 15
- 20
- 25 En el caso de vapor de agua como medio accionamiento, es decir particularmente cuando el conducto de aportación de vapor esté conectado a una fuente de vapor de agua, se manifiesta como particularmente ventajoso que las boquillas de molienda o de entrada estén conectadas a un conducto de aportación de vapor que esté equipado con arcos de dilatación.
- 30 Además, se ha manifestado ventajoso que la superficie del molino de chorros presente un valor lo más pequeño posible y/o las trayectorias de flujo estén al menos ampliamente exentas de resaltos y/o que los componentes del molino de chorros estén dispuestos para evitar acumulaciones de masa. Mediante estas medidas se puede reducir adicionalmente una deposición del género de molienda en el molino.
- 35 Con ayuda de las formas de realización preferidas y especiales descritas en lo que sigue del procedimiento de acuerdo con la invención así como de las realizaciones preferidas y particularmente adecuados de molinos de chorros así como de los dibujos y descripciones de los dibujos se explica con mayor detalle la invención únicamente a modo de ejemplo, es decir, no se ha de limitar a estos ejemplos de realización y de aplicación ni a las respectivas combinaciones de características dentro de ejemplos de realización particulares.
- 40 Características individuales que están indicadas y representadas en relación con ejemplos de realización concretos no se han de limitar a estos ejemplos de realización, ni a la combinación con las restantes características de estos ejemplos de realización, sino que pueden combinarse en el marco de las posibilidades técnicas con cualquier otra variante, aun cuando no hayan sido tratadas por separado en la presente memoria.
- 45
- 50 Números de referencia iguales en las distintas figuras y representaciones de los dibujos designan componentes iguales o similares o de acción igual o similar. Con ayuda de los diagramas en los dibujos resultan también claras aquellas características que no están provistas de números de referencia, independientemente de que dichas características sean o no descritas en lo que sigue. Por otra parte, también características que están contenidas en la presente descripción pero que no resultan visibles ni están representadas en los dibujos son comprensibles sin más para un experto en la materia.
- 55 Como ya se ha indicado arriba, en el procedimiento de acuerdo con la invención puede utilizarse un molino de chorros, preferiblemente un molino de chorros opuestos con un clasificador integrado, preferiblemente un clasificador de aire dinámico integrado, para la generación de partículas finísimas. De manera particularmente preferida, el clasificador de aire contiene una rueda clasificadora y un árbol de la rueda clasificadora, así como una carcasa del clasificador, estando formada entre la rueda clasificadora y la carcasa del clasificador una rendija del clasificador y entre el árbol de la rueda clasificadora y la carcasa del clasificador una abertura de paso para el árbol, y es accionado de modo que tiene lugar un aclarado de la rendija del clasificador y/o de la abertura de paso del árbol con gases comprimidos de baja energía.
- 60

Preferiblemente, en este caso un gas de aclarado se emplea con una presión no más de al menos aproximadamente 0,4 bar, de manera particularmente preferida no más de al menos aproximadamente 0,3 bar y, en particular no más de aproximadamente 0,2 bar por encima de la presión interna del molino. En este caso, la presión interna del molino puede encontrarse en al menos aproximadamente un intervalo de 0,1 a 0,5 bar.

Además, se prefiere que el gas de aclarado se emplee con una temperatura de aproximadamente 80 hasta aproximadamente 120°C, en particular de aproximadamente 100°C, y/o que como gas de aclarado se utilice aire comprimido de baja energía, en particular con aproximadamente 0,3 bar a aproximadamente 0,4 bar.

El número de revoluciones de un rotor clasificador del clasificador de aire y la relación de refuerzo interna pueden elegirse o ajustarse o pueden ser regulados de manera que la velocidad periférica del medio de accionamiento (B) en un tubo de inmersión o boca de salida asociado a la rueda clasificadora alcance hasta 0,8 veces la velocidad del sonido del medio de accionamiento.

Esto puede perfeccionarse debido a que el número de revoluciones de un rotor clasificador del clasificador de aire y la relación de refuerzo interna se eligen o ajustan o pueden ser regulados de modo que la velocidad periférica del medio de accionamiento (B) en el tubo de inmersión o boca de salida alcance hasta 0,7 veces y, de manera particularmente preferida, hasta 0,6 veces la velocidad de sonido del medio de accionamiento.

En particular, además puede preverse ventajosamente que el rotor del clasificador presente una altura nominal que aumente con la disminución del radio, en donde preferiblemente la superficie atravesada del rotor del clasificador se mantiene aproximadamente constante. De forma alternativa o adicional puede ser ventajoso que el rotor del clasificador presente un tubo de inmersión intercambiable y que gira conjuntamente. Todavía en otra variante, se prefiere prever una cámara de salida del género fino que presente un ensanchamiento en sección transversal en la dirección de flujo.

Además, el molino de chorros de acuerdo con la invención puede contener ventajosamente, en particular, un clasificador de aire que contiene características individuales o combinaciones de características del clasificador de aire conforme al documento EP 0 472 930 B1. Mediante esta referencia y con el fin de evitar una mera toma idéntica, se recoge aquí en todo su contenido todo el contenido de la divulgación del documento EP 0 472 930 B1. En particular, el clasificador de aire puede contener medios para la degradación de los componentes periféricos de la corriente conforme al documento EP 0 472 930 B1. En este caso, puede estar previsto, en particular, que una boca de salida asociada a la rueda clasificadora del clasificador de aire, que está configurada como tubo de inmersión, presente en la dirección de flujo un ensanchamiento en sección transversal de configuración redondeada, preferiblemente para evitar formaciones de remolinos.

Formas de realización preferidas y/o ventajosas del sistema de molienda o del molino utilizable en el procedimiento de acuerdo con la invención se deducen de las Figuras 1 a 5, así como de la descripción correspondiente, debiéndose hacer de nuevo hincapié que estas formas de realización describen con mayor detalle a la invención únicamente a modo de ejemplo, es decir, la invención no está limitada a estos ejemplos de realización y de aplicación ni a las respectivas combinaciones de características dentro de ejemplos de realización individuales.

Características individuales que se indican y/o representan en relación con ejemplos de realización concretos no están limitadas a estos ejemplos de realización ni a la combinación con las restantes características de estos ejemplos de realización, sino que pueden combinarse en el marco de las posibilidades técnicas con cualquier otra variante, aun cuando no sea tratada por separado en la presente memoria.

Símbolos de referencia iguales en las distintas figuras y representaciones de los dibujos designan componentes iguales o similares o de acción igual y similar. Con ayuda de los diagramas en los dibujos resultan también claras aquellas características que no se proveen de símbolos de referencia, independientemente de que este tipo de características se describa o no en lo que sigue. Por otra parte, también características que están contenidas en la presente memoria descriptiva pero que no se distinguen ni representan en los dibujos, resultan comprensibles sin más para un experto en la materia.

En la Figura 1 se muestra un ejemplo de realización de un molino de chorros 1 con una carcasa 2 cilíndrica que encierra una cámara de molienda 3, una carga de género de molienda 4 aproximadamente a la mitad de la altura de la cámara de molienda 3, al menos una entrada de los chorros de molienda 5 en la zona inferior de la cámara de molienda 3 y una salida de producto 6 en la zona superior de la cámara de molienda 3. Allí está dispuesto un clasificador de aire 7 con una rueda clasificadora 8 giratoria, con la cual se clasifica el género de molienda (no

mostrado), con el fin de descargar únicamente género de molienda por debajo de un determinado tamaño de grano a través de la salida de producto 6 desde la cámara de molienda 3 y aportar a otro proceso de molienda género de molienda con un tamaño de grano por encima del valor elegido.

5 La rueda clasificadora 8 puede ser una rueda clasificadora habitual en el caso de clasificadores de aire, cuyas paletas (véase posteriormente, por ejemplo en relación con la Figura 5) delimitan canales para paletas que discurren radialmente, en cuyos extremos exteriores penetra el aire de clasificación y arrastra partículas de un tamaño de grano o masa menor hacia la salida central y hacia la salida 6 del producto, mientras que partículas mayores o partículas de mayor masa son rechazadas bajo la influencia de la fuerza centrífuga. De manera particularmente
10 preferida, el clasificador de aire 7 y/o al menos su rueda clasificadora 8 están equipados con al menos una característica configurativa conforme al documento EP 0 472 930 B1.

Puede estar prevista solamente una entrada de los chorros de molienda 5, por ejemplo consistente en un único orificio de entrada orientado radialmente o tobera de entrada 9, con el fin de descomponer un único chorro de molienda 10 sobre el que inciden con elevada energía las partículas de género de molienda que acceden a la zona del chorro de molienda 10 desde la carga 4 del género de molienda y descomponer las partículas de género de molienda en partículas parciales menores, las cuales son aspiradas por la rueda clasificadora 8, y en la medida en que tengan un tamaño o masa correspondientemente menor, transportarlas hacia afuera a través de la salida de producto 6. Sin embargo, un efecto mejor se consigue con entradas de los chorros de molienda 5 enfrentadas
15 diametralmente una frente a otra por pares, las cuales forman dos chorros de molienda 10 que chocan entre sí, los cuales determinan de una forma más intensa la descomposición de las partículas que lo que es posible con un único chorro de molienda 10, en particular cuando se generan varios pares de chorros de molienda.

Preferiblemente, se utilizan dos o más entradas de chorros de molienda, preferiblemente boquillas de molienda, en particular 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ó 12 entradas de chorros de molienda que están dispuestas en el tercio inferior de la carcasa preferiblemente cilíndrica de la cámara de molienda. Estas entradas de chorros de molienda están dispuestas, distribuidas de manera ideal en un plano y uniformemente por toda la periferia del recipiente de molienda, de modo que los chorros de molienda inciden todos en un punto en el interior del recipiente de molienda. De manera particularmente preferida, las entradas o boquillas están distribuidas uniformemente por toda la periferia
25 del recipiente de molienda. En el caso de tres chorros de molienda, esto supondría un ángulo de 120° entre las respectivas entradas o boquillas. En general, se puede decir que cuanto mayor sea el recinto de molienda, tanto más entradas o boquillas de molienda se utilizan.

El recinto de molienda puede contener, en una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, adicionalmente a las entradas de los chorros de molienda, orificios de caldeo o boquillas calefactoras 5a, preferiblemente en forma de boquillas calefactoras, a través de las cuales se puede hacer pasar gas caliente a la fase de caldeo en el molino. Estas boquillas u orificios pueden estar dispuestos – como ya se ha explicado antes- en el mismo plano que los orificios de molienda o boquillas de molienda 5. Pueden contener uno, pero preferiblemente también varios, de manera particularmente preferida 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8 orificios de caldo o boquillas calefactoras 5a.
40

En una forma de realización particularmente preferida, el molino contiene dos boquillas u orificios calefactores y tres boquillas u orificios de molienda.

Además, por ejemplo la temperatura de tratamiento puede verse afectada por el empleo de una fuente calefactora 11 interna entre la carga del género de molienda 4 y la zona de los chorros de molienda 10 o de una correspondiente fuente calefactora 12 en la zona por fuera de la carga del género de molienda 4 o mediante el tratamiento de partículas de un género de molienda ya de por sí caliente, el cual accede a la carga de género de molienda 4 evitando pérdidas de calor, para lo cual un tubo de aportación 13 está rodeado por una envolvente 14 aislante de la temperatura. La fuente calefactora 11 ó 12 puede, cuando se emplea, ser arbitraria según el motivo y, por lo tanto, con capacidad de ser empleada en función de la finalidad y elegida conforme a la disponibilidad en el mercado, de modo que no son necesarias más explicaciones para ello.
45
50

Para la temperatura, en particular la temperatura del chorro de molienda o de los chorros de molienda 10 es la relevante, y la temperatura del género de molienda debería corresponder, al menos aproximadamente, a esta temperatura del chorro de molienda.
55

Para la formación de los chorros de molienda 10 incorporados a través de entradas de los chorros de molienda 5 en la cámara de molienda 3 se utiliza para ello, en el presente ejemplo de realización, vapor de agua sobrecalentado. En este caso, se ha de partir del hecho de que el contenido de calor del vapor de agua después de la tobera de entrada 9 de la entrada de los chorros de molienda 5 respectiva no es esencialmente menor que delante de esta
60

5 tobera de entrada 9. Dado que la energía necesaria para el desmenuzamiento por choque debería estar disponible primariamente como energía de flujo, la caída de presión con respecto a ella entre la entrada 15 de la tobera de entrada 9 y su salida 16 debería ser considerable (la energía de presión se transforma ampliamente en energía de flujo) y, también la caída de temperatura no será nada desconsiderable. En particular, esta caída de temperatura debe compensar el calentamiento del género de molienda en la medida que el género de molienda y el chorro de molienda 10 en la zona del centro 17 de la cámara de molienda 3 tienen la misma temperatura en el caso de al menos dos chorros de molienda 10 que chocan uno contra otro o un múltiplo de dos chorros de molienda 10.

10 La configuración y realización del tratamiento del chorro de molienda 10 a partir de vapor de agua sobrecalentado, en particular en forma de un sistema cerrado, se describe en el documento DE 198 24 062 A1. Mediante un sistema cerrado se hace posible, por ejemplo, una molienda de escoria caliente en calidad de género de molienda con un grado de acción óptimo.

15 En la Figura 1 del molino de chorros 1, representativo para cualquier aportación de un medio de accionamiento B es un dispositivo de reserva o de generación 18 el cual representa, por ejemplo, un tanque 18a, del que el medio de accionamiento B es conducido a través de dispositivos de conducción 19 hacia la entrada de los chorros de molienda 5 o de las entradas de los chorros de molienda 5 para la formación del chorro de molienda 10 o de los chorros de molienda 10.

20 Particularmente, partiendo de un molino de chorros 1 equipado con un clasificador de aire 7, en donde los respectivos ejemplos de realización en esta memoria sólo han de considerarse a título de ejemplo y no han de entenderse como limitantes, con este molino de chorros 1 con un clasificador de aire 7 dinámico integrado se lleva a cabo un procedimiento para la producción de partículas finísimas. La novedad con respecto a molinos de chorros habituales consiste, junto al hecho de que a la fase de molienda se le ha antepuesto una fase de caldeo, en que todas las partes que entran en contacto con el vapor son caldeadas hasta una temperatura por encima del punto de rocío del vapor, y en el hecho de que preferiblemente se utilice un clasificador integrado, debido a que el número de revoluciones del rotor clasificador o de la rueda clasificadora 8 del clasificador de aire 7 y la relación de refuerzo interna se eligen, ajustan o regulan preferiblemente de modo que la velocidad circunferencial de un medio de accionamiento B en un tubo de inmersión o boca de salida 20 asociado a la rueda clasificadora 8 alcanza hasta 0,8 veces, preferiblemente hasta 0,7 veces y, de manera particularmente preferida, hasta 0,6 veces la velocidad del sonido del medio de accionamiento B.

35 Haciendo referencia a la variante antes explicada con vapor de agua sobrecalentado como medio de accionamiento B o como alternativa a ello, es particularmente ventajoso utilizar como medio de accionamiento gases o vapores B que presenten un velocidad del sonido mayor y, en particular, esencialmente mayor que el aire (343 m/s). Especialmente, como medios de accionamiento se utilizan gases o vapores B que presentan una velocidad del sonido de al menos 450 m/s. Con ello, se mejora claramente la generación y el rendimiento de partículas finísimas frente a procedimientos con otros medios de accionamiento tal y como se conocen habitualmente por los conocimientos de la práctica, y con ello, el procedimiento se optimiza en su conjunto.

40 Como medio de accionamiento B se utiliza un fluido, preferiblemente el vapor de agua ya mencionado, pero también gas hidrógeno o gas helio.

45 En una forma de realización preferida, el molino de chorros 1, el cual se trata, en particular, de un molino de chorros en lecho fluido o de un molino de chorros de lecho estanco o de un molino de chorros en espiral, con el clasificador de aire 7 dinámico integrado para la generación de partículas finísimas, es configurado o realizado de manera correspondiente o es provisto de dispositivos adecuados, de modo que el número de revoluciones del rotor clasificador o de la rueda clasificadora 8 del clasificador de aire 7 y la relación de refuerzo interna se elijan o ajusten o puedan regularse o puedan controlarse de modo que la velocidad circunferencial del medio de accionamiento B en el tubo de inmersión o boca de salida 20 alcance hasta 0,8 veces, preferiblemente hasta 0,7 veces, de manera particularmente preferida, hasta 0,6 veces la velocidad del sonido del medio de accionamiento B.

55 Además, el molino de chorros 1 está equipado con una fuente tal como, por ejemplo, el dispositivo de reserva o de generación 18 para vapor de agua o vapor de agua sobrecalentado o de otro dispositivo de reserva o de generación adecuado, para un medio de accionamiento B o le está asociado una fuente de medio de accionamiento de este tipo, a partir de la cual para el funcionamiento se alimenta un medio de accionamiento B con una velocidad del sonido mayor y, en particular, esencialmente mayor que el aire (343 m/s) tal como, preferiblemente, una velocidad del aire de al menos 450 m/s. Esta fuente de medio de accionamiento, tal como, por ejemplo, el dispositivo de reserva o de generación 18 para vapor de agua o vapor de agua sobrecalentado, contiene gases o vapores B para su uso en el funcionamiento en el molino de chorros 1, a saber en particular el vapor de agua ya arriba mencionado,

representando sin embargo también gas hidrógeno o gas helio alternativas preferidas.

En particular, en el caso de utilizar vapor de agua caliente como medio de accionamiento B es ventajoso prever dispositivos de conducción 19 equipados con arcos de dilatación (no mostrados) que luego se han de designar como tubería de aportación de vapor, a las toberas de entrada o de molienda 9 es decir, preferiblemente cuando la tubería de aportación de vapor esté conectada a una fuente de vapor de agua en calidad de dispositivo de reserva o de generación 18.

Otro aspecto ventajoso en el empleo de vapor de agua como medio de accionamiento B consiste en proveer al molino de chorros 1 de una superficie lo más pequeña posible o, con otras palabras, optimizar el molino de chorros 1 en relación con una superficie lo más pequeña posible. Precisamente en relación con el vapor de agua como medio de accionamiento B, es particularmente ventajoso evitar el intercambio de calor o la pérdida de calor y, con ello, la pérdida de energía en el sistema. Para este fin sirve también la otra medida de ejecución alternativa o adicional, a saber proyectar los componentes del molino de chorros 1 para evitar acumulaciones de masa u optimizarlos en este sentido. Esto puede realizarse, por ejemplo, mediante el uso de pestañas lo más delgadas posibles en los dispositivos de conducción 19 y para la conexión de los dispositivos de conducción 19.

Una pérdida de energía y también otros perjuicios relevantes para el flujo pueden amortiguarse o evitarse adicionalmente cuando los componentes del molino de chorros 1 se proyectan o están optimizados para evitar la condensación. Para este fin, pueden estar contenidos incluso dispositivos especiales (no mostrados) para evitar la condensación. Además, es ventajoso que las trayectorias de flujo estén al menos ampliamente exentas de resaltos o estén optimizadas en este sentido. En otras palabras, con estas variantes de ejecución, individualmente o en combinaciones arbitrarias, se pone en práctica el principio de evitar lo más posible o totalmente lo que pueda volverse frío y, por lo tanto, se pueda suspender la condensación.

Además, es ventajoso y, por lo tanto, preferido que el rotor clasificador presente una altura nominal creciente con un radio decreciente, es decir que aumente hacia su eje, en donde en particular la superficie recorrida del rotor del clasificador se mantenga al menos casi constante. Primeramente o de forma alternativa puede estar prevista una cámara de salida de género fino que en la dirección de flujo presenta un ensanchamiento en sección transversal.

Una ejecución particularmente preferida consiste en el molino de chorros 1 en que el rotor clasificador 8 presenta un tubo de inmersión 20 intercambiable y que gira conjuntamente.

Seguidamente, y haciendo referencia a las Figuras 4 y 5, se explican otros detalles y variantes de ejecuciones preferidas del molino de chorros 1 y de sus componentes.

El molino de chorros 1 contiene preferiblemente, tal como se puede deducir de la representación esquemática en la Fig. 4, un clasificador de aire 7 integrado en el que, por ejemplo en tipos constructivos del molino de chorros 1 como molino de chorros en lecho fluido o como molino de chorros de lecho estanco o como molino de chorros en espiral puede tratarse de un clasificador de aire 7 dinámico el cual está ventajosamente dispuesto en el centro de la cámara de molienda 3 del molino de chorros 1. En función de la corriente en volumen de gas de molienda y del número de revoluciones del clasificador puede influirse sobre la finura del género de molienda.

En el clasificador de aire 7 del molino de chorros 1 conforme a la Fig. 4, todo el clasificador de aire 7 vertical está rodeado por una carcasa 21 del clasificador, la cual se compone esencialmente de la parte superior 22 de la carcasa y de la parte inferior 23 de la carcasa. La parte superior 22 de la carcasa y la parte inferior 23 de la carcasa están provistas en el borde superior o inferior en cada caso con una pestaña periférica 24 ó 25 orientada hacia el exterior. Las dos pestañas periféricas 24, 25 se encuentran, en el estado de montaje o de funcionamiento del clasificador de aire 8, yuxtapuestas y están fijadas entre sí por medios adecuados. Medios adecuados para la fijación son, por ejemplo, uniones de tornillo (no mostradas). Como medio de fijación liberable pueden también servir grapas (no mostradas) o similares.

En prácticamente cada uno de los puntos deseados de la periferia de las pestañas, las dos pestañas periféricas 24 y 25 están unidas entre sí mediante una articulación 26, de manera que la parte superior 22 de la carcasa, después de liberar el medio de unión de pestañas, puede ser hecha bascular con respecto a la parte inferior 23 de la carcasa hacia arriba en la dirección de la flecha 27, y la parte superior 22 de la carcasa es accesible desde abajo, así como la parte inferior 23 de la carcasa es accesible desde arriba. La parte inferior 23 de la carcasa, por su parte, está configurada en dos partes y consiste esencialmente en la carcasa 28 del recinto clasificador cilíndrica con la pestaña periférica 25 en su extremo superior abierto y un cono de descarga 29 que se estrecha cónicamente hacia abajo. El cono de descarga 29 y la carcasa 28 del recinto clasificador se encuentran en el extremo superior o inferior uno

sobre otro con pestañas 30, 31, y las dos pestañas 30, 31 del cono de descarga 29 y de la carcasa 28 del recinto clasificador están unidas entre sí, al igual que las pestañas periféricas 24, 25, mediante medios de fijación liberables (no mostrados). La carcasa 21 del clasificador, así constituida, está colgada en o de brazos de soporte 28a, de los que varios están distribuidos distanciados lo más uniformemente posible en torno a la periferia de la carcasa 21 del clasificador o compactador del clasificador de aire 7 del molino de chorros 1 y se aplican en la carcasa 28 del recinto clasificador cilíndrica.

Parte esencial de las estructuras internas de la carcasa del clasificador de aire 7 es de nuevo la rueda clasificadora 8 con un disco de cubierta 32 superior, con un disco de cubierta 33 del lado de salida inferior, axialmente separado del anterior, y con paletas 34 con un contorno adecuado dispuestas entre los bordes exteriores de los discos de cubierta 32 y 33 y fijamente unidas con éstos y distribuidas uniformemente en torno a la periferia de la rueda clasificadora 8. En el caso de este clasificador de aire 7, el accionamiento de la rueda clasificadora 8 se determina a través del disco de cubierta 32 superior, mientras que el disco de cubierta 33 inferior es el disco de cubierta del lado de salida. El apoyo de la rueda clasificadora 8 comprende un árbol 35 de la rueda clasificadora accionado forzosamente de una manera conveniente, que está conducido hacia afuera de la carcasa 21 del clasificador con el extremo superior y que con su extremo inferior porta sin posibilidad de giro a la rueda clasificadora 8 en apoyo en voladizo dentro de la carcasa 21 del clasificador. La conducción hacia fuera del árbol 35 de la rueda clasificadora de la carcasa 21 del clasificador tiene lugar en un par de placas 36, 37 mecanizadas que cierran a la carcasa 21 del clasificador en el extremo superior de un tramo extremo 38 de la carcasa que discurre en forma de tronco de cono hacia arriba, conducen al árbol 35 de la rueda clasificadora y estanqueizan este paso del árbol sin impedir los movimientos giratorios del árbol 35 de la rueda clasificadora. Convenientemente, la placa superior 36 está asociada sin posibilidad de giro en forma de pestaña al árbol 35 de la rueda clasificadora y puede estar apoyada a través de cojinetes de giro 35a de forma giratoria sobre la placa inferior 37, la cual, a su vez, está asociada a un tramo extremo 38 de la carcasa. El lado inferior del disco de cubierta 33 del lado de salida se encuentra en el plano común entre las pestañas periféricas 24 y 25 de modo que la rueda clasificadora 8 está dispuesta en su totalidad dentro de la parte superior 22 de la carcasa abatible. En la zona del tramo extremo cónico 38 de la carcasa, la parte superior 22 de la carcasa presenta, además, una boca de carga de producto 39 a modo de tubo de la carga de género de molienda 4, cuyo eje longitudinal discurre paralelo al eje de giro 40 de la rueda clasificadora 8 y a su árbol 35 de accionamiento o de la rueda clasificadora y que, alejado lo más posible de este eje de giro 40 de la rueda clasificadora 8 y de su árbol 35 de accionamiento o de la rueda clasificadora, está dispuesto apoyado radialmente hacia afuera en la parte superior 22 de la carcasa.

En una forma de realización particularmente preferida conforme a las Figuras 2 y 3, el clasificador de aire 1 dinámico integrado contiene una rueda clasificadora 8 y un árbol 35 de la rueda clasificadora, así como una carcasa del clasificador, como ya se ha explicado. En este caso, entre la rueda clasificadora 8 y la carcasa 21 del clasificador está definida una rendija del clasificador 8a, y entre el árbol de la rueda clasificadora y la carcasa 21 del clasificador está formada una abertura de paso 35b del árbol (véanse para ello las Figuras 2 y 3). En particular, partiendo del molino de chorros 1 equipado con un clasificador de aire 7 de este tipo, en donde los respectivos ejemplos de realización han de entenderse en este caso sólo a modo de ejemplo y no como limitantes, con este molino de chorros 1 con un clasificador de aire 7 dinámico integrado se lleva a cabo un procedimiento para la generación de partículas finísimas. La novedad con respecto a molinos de chorros habituales consiste en este caso, junto al hecho de que, antes de la fase de molienda, el recinto de molienda se calienta hasta una temperatura por encima del punto de rocío del vapor, estriba en que tiene lugar un aclarado de la rendija 8a del clasificador y/o de la abertura de paso 35b del árbol con gases comprimidos de baja energía. Lo particular de esta ejecución es precisamente la combinación del uso de estos gases de baja energía comprimidos con el vapor de agua sobrecalentado, rico en energía, con el que el molino es cargado a través de las entradas de los chorros de molienda, en particular boquillas de molienda o de las boquillas de molienda contenidas en el mismo. Por consiguiente, pasan a emplearse al mismo tiempo medios de elevada energía con medios de baja energía.

En la forma de realización conforme a las dos figuras 4 y 5, por una parte y 2 y 3 por otra, la carcasa 21 del clasificador aloja a la boca de salida 20 tubular dispuesta equidistante de la rueda clasificadora 8, boca que se encuentra con su extremo superior muy próxima por debajo del disco de cubierta 33 del lado de salida de la rueda clasificadora 8, pero sin estar unida con éste. En el extremo inferior de la boca de salida 20 configurada en forma de tubo está aplicada equidistante una cámara de salida 41 la cual es asimismo tubular y cuyo diámetro, sin embargo, es esencialmente mayor que el diámetro de la boca de salida 20 y, en el presente ejemplo de realización, es al menos el doble de grande que el diámetro de la boca de salida 20. En la transición entre la boca de salida 20 y la cámara de salida 41 se presenta por lo tanto un claro salto del diámetro. La boca de salida 20 está incorporada en una placa de cubierta 42 superior de la cámara de salida 41. En la parte inferior, la cámara de salida 41 está cerrada por una tapa 43 retirable. La unidad constructiva de la boca de salida 20 y de la cámara de salida 41 se mantiene en varios brazos de soporte 44, los cuales están distribuidos en forma de estrella en torno a la periferia de la unidad

constructiva, fijamente unidos con la unidad constructiva con sus extremos internos en la zona de la boca de salida 20 y fijados con sus extremos externos en la carcasa 21 del clasificador.

5 La boca de salida 20 está rodeada por una carcasa anular 45 en forma de cono, cuyo diámetro externo mayor inferior corresponde al menos aproximadamente al diámetro de la cámara de salida 41, y cuyo diámetro exterior menor superior corresponde al menos aproximadamente al diámetro de la rueda clasificadora 8. Los brazos de soporte 44 terminan en la pared cónica de la carcasa anular 45 y están fijamente unidos con esta pared la cual, a su vez, es de nuevo parte de la unidad constructiva como boca de salida 20 y cámara de salida 41.

10 Los brazos de soporte 44 y la carcasa anular 45 son partes de un dispositivo de aire de barrido (no mostrado), en donde el aire de barrido impide la incorporación de materia procedente del recinto interno de la carcasa 21 del clasificador en la rendija entre la rueda clasificadora 8 o, más exactamente, su disco de cubierta 3 inferior y la boca de salida 20. Con el fin de permitir que este aire de barrido acceda a la carcasa anular 45 y, desde allí a la rendija a mantener libre, los brazos de soporte 44 están configurados en forma de tubos, están realizados con sus tramos extremos exteriores de modo que atraviesan la pared de la carcasa 21 del clasificador y están conectados a través de un filtro de aspiración 46 a una fuente de aire de barrido (no mostrada). La carcasa anular 45 está cerrada hacia arriba por una placa perforada 47, y la propia rendija puede ser ajustada por un disco anular axialmente graduable en la zona entre la placa perforada 47 y el disco de cubierta 33 inferior de la rueda clasificadora 8.

20 La salida de la cámara de salida 41 es formada por un tubo 48 de descarga de material fino el cual está introducido desde fuera en la carcasa 21 del clasificador y está conectado en una disposición tangencial a la cámara de salida 41. El tubo 48 de descarga de material fino es componente de la salida de producto 6. Para el revestimiento de la desembocadura del tubo 48 de descarga de material fino a la cámara de salida 41 sirve un cono de desviación 49.

25 En el extremo inferior del tramo extremo 38 de la carcasa cónico están asociados al tramo extremo 38 de la carcasa, en disposición horizontal, una espiral 50 de entrada de aire de barrido y una descarga de género tosco 51. El sentido de giro de la espiral 50 de entrada de aire de barrido y el sentido de giro de la rueda clasificadora 8 son opuestos. La descarga de género tosco 51 está asociada de manera retirable al tramo extremo 38 de la carcasa, en donde al extremo inferior del tramo extremo 38 de la carcasa está asociada una pestaña 52 y, al extremo superior de la
30 descarga 51 de género tosco está asociada una pestaña 53, y ambas pestañas 52 y 53 están unidas entre sí de forma liberable de nuevo mediante medios conocidos, cuando el clasificador de aire 7 está listo para su funcionamiento.

35 La zona de proyección a proyectar está designada con 54. Una pestaña mecanizada (biselada) en el canto interno para una conducción limpia de la corriente y un revestimiento sencillo están designados con 55.

Por último, en la pared interna de la boca de salida 20 está dispuesto además, un tubo protector 56 intercambiable como parte de cierre, y un tubo protector 57 intercambiable correspondiente puede estar dispuesto junto a la pared interna de la cámara de salida 41.

40 Al comienzo de la puesta en funcionamiento del clasificador de aire 7 en el estado de funcionamiento representado se introduce, a través de una espiral 50 de entrada de aire de barrido, aire de barrido en el clasificador de aire 7 bajo una caída de presión y con una velocidad de entrada elegida de manera correspondiente para este fin. Como consecuencia de la introducción del aire de barrido por medio de una espiral, en particular en unión con la conicidad del tramo extremo 38 de la carcasa, el aire de barrido asciende en forma de espiral hacia la zona de la rueda clasificadora 8. Al mismo tiempo, el "producto" a base de partículas sólidas de diferente masa es incorporado a través de la boca de carga de producto 39 a la carcasa 21 del clasificador. Desde este producto, el material tosco, es decir la proporción de partículas con una mayor masa, accede en contra del aire de barrido a la zona de la descarga 45 51 del material tosco y queda a disposición para su tratamiento ulterior. El material fino, es decir la porción de partículas con menor masa, se mezcla con el aire de barrido, accede desde el exterior radialmente hacia adentro a través de la rueda clasificadora 8 a las bocas de salida 20, a la cámara de salida 41 y, finalmente, a través de un tubo de salida de género fino 48 a una salida de género fino 58 y desde allí a un filtro en el que se separan entre sí el medio de accionamiento en forma de un fluido tal como, por ejemplo, aire y material fino. Componentes más toscos del material fino son expulsados radialmente desde la rueda clasificadora 8 y son aportados por mezcladura al material tosco, con el fin de abandonar la carcasa 21 del clasificador con el material tosco o dejarlos circulando en la
55 carcasa 21 del clasificador hasta que se haya convertido el material fino en una granulación tal que pueda ser evacuado con el aire de barrido.

60 Como consecuencia del ensanchamiento brusco en sección transversal de la boca de salida 20 hacia la cámara de salida 41, tiene allí lugar una clara reducción de la velocidad de flujo de la mezcla de material fino y aire. Por lo tanto,

esta mezcla accederá con una velocidad de flujo muy pequeña a través de la cámara de salida 41 a través del tubo de salida de material fino 48 a la salida de material fino 58 y creará en la pared de la cámara de salida 41 sólo un desgaste en escasa medida. Por ello, el tubo protector 57 es sólo también una medida muy previsora. La elevada velocidad de flujo en la rueda clasificadora 8, por motivos de una buena técnica de separación, sigue todavía reinando en la boca de descarga o de salida 20, por lo que el tubo protector 56 es más importante que el tubo protector 57. Particularmente significativo es el salto de diámetro con un ensanchamiento del diámetro en la transición del tubo de salida 20 a la cámara de salida 41.

Por lo demás, el clasificador de aire 7, mediante la división de la carcasa 21 del clasificador del modo descrito y la asociación de los componentes del clasificador a las distintas carcasas parciales puede ser de nuevo bien mantenido, y componentes que se han convertido en defectuosos pueden ser intercambiados con relativa poca complejidad y en el espacio de cortos tiempos de mantenimiento.

Mientras que en la representación esquemática de las Figuras 4 y 2, la rueda clasificadora 8 con los dos discos de cubierta 32 y 33 y la corona de paletas 59 dispuesta entre ellos con las paletas 34 se representa todavía en una forma ya conocida y habitual con discos de cubierta 32 y 33 paralelos y de superficies paralelas, en las Figs. 5 y 3, la rueda clasificadora 8 está representada para otro ejemplo de realización del clasificador de aire 7 de un perfeccionamiento ventajoso.

Esta rueda clasificadora 8 conforme a las Figs. 5 y 3 contiene adicionalmente a la corona de paletas 59 con las paletas 34 el disco de cubierta 32 superior y el disco de cubierta 33 inferior del lado de salida distanciado axialmente del anterior, y puede girar en torno al eje de giro 40 y, con ello, en torno al eje longitudinal del clasificador de aire 7. La ampliación diametral de la rueda clasificadora 8 discurre perpendicular al eje de giro 40, es decir, con respecto al eje longitudinal del clasificador de aire 7, independientemente de que el eje de giro 40 y, con ello, el eje longitudinal mencionado se encuentre perpendicular o discurra horizontalmente. El disco de cubierta 33 inferior del lado de salida encierra concéntricamente a la boca de salida 20. Las paletas 34 están unidas con los dos discos de cubierta 33 y 32. Los dos discos de cubierta 32 y 33 están entonces configurados cónicamente, desviándose del estado conocido de la técnica, a saber preferiblemente de modo que la distancia del disco de cubierta 32 superior del disco de cubierta 33 del lado de salida desde la corona 59 de las paletas 34 se vuelva mayor hacia adentro, es decir hacia el eje de giro 40 a saber, preferiblemente de forma continua tal como, por ejemplo, de forma lineal o no lineal y, de manera particularmente preferida, de modo que la superficie de la envolvente del cilindro atravesada se mantenga al menos casi constante para cada radio entre los cantos de salida de las paletas y las bocas de salida 20. La velocidad de flujo que se vuelve menor como consecuencia del radio que disminuye en el caso de disoluciones conocidas, se mantiene al menos aproximadamente constante en esta solución.

Junto a la variante precedentemente explicada en las Figs. 5 y 3, de la configuración del disco de cubierta 32 superior y del disco de cubierta 33 inferior, también es posible que solamente uno de estos dos discos de cubierta 32 ó 33 esté configurado cónicamente de la manera indicada y que el otro disco de cubierta 33 o bien 32 sea plano, tal como es el caso en relación con el ejemplo de realización conforme a la Fig. 4 para los dos discos de cubierta 32 y 33. En particular, en este caso, la forma del disco de cubierta no de superficies paralelas puede ser tal que la superficie de la envolvente cilíndrica atravesada para cada radio entre los cantos de salida de las paletas y la boca de salida 20 se mantenga al menos casi constante.

Los parámetros de molienda y de clasificación se eligen preferiblemente de modo que el producto molido presente

- un valor d_{50} de 150 a 2000 nm, preferiblemente 200 a 1500 nm, de manera particularmente preferida 250 a 1200 nm, de manera muy particularmente preferida 300 a 900 nm y, de manera especialmente preferida, 350 a 600 nm;
- un valor d_{90} de 500 a 7000 nm, preferiblemente 700 a 6500 nm, de manera particularmente preferida 800 a 6000 nm, de manera muy particularmente preferida 900 a 6000 nm y, de manera especialmente preferida, 1000 a 5000 nm.

De manera particularmente preferida, el diámetro de las boquillas de molienda es de 2 a 11 mm, el tipo de boquilla es Laval, el número de boquillas es de 3 a 5, la presión interna del molino es 0,8 a 1,5 bar (abs), la presión de entrada del medio de molienda es 12 a 300 bar (abs), la temperatura de entrada del medio de molienda es de 190 a 600°C, la temperatura de salida del molino del medio de molienda es 105 a 250°C, el número de revoluciones del clasificador es de 100 a 6000 min^{-1} y el diámetro de la boca de salida (diámetro del tubo de inmersión) es de 100 a 500 mm.

En un procedimiento muy particularmente preferido, durante la etapa de molienda se añade una disolución de un catión polivalente, por ejemplo Al^{3+} , de manera especialmente preferida de un catión divalente, de manera muy

particularmente preferida de un catión del grupo consistente en Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} y Zn^{2+} . La adición de estos aditivos tiene lugar a través de una boquilla de dos sustancias.

5 El ácido silícico de precipitación descrito funciona como un agente tixotrópico, el cual, en el caso de la adición a sistemas líquidos, preferiblemente sistemas no polares y moderadamente polares, de manera particularmente preferida formulaciones de UPE, por lo general modificará la pendiente de la curva de reología, preferiblemente sin un empeoramiento indeseado de las propiedades de la composición endurecida.

10 Sistemas líquidos particularmente preferidos que contienen el ácido silícico de precipitación de acuerdo con la invención son, entre otros, poliésteres insaturados, revestimientos de gel, resinas estratificadas, resinas epoxídicas, plastisol de PVC, polisulfuro, resinas acrílicas, siliconas, pinturas y revestimientos, tintas, pegamentos, masas para juntas, sistemas fitoprotectores, concentrados de pinturas, cosméticos, pastas dentífricas, geles para cables y plastificantes.

15 En este caso, la cantidad de ácido silícico de precipitación en el sistema líquido de acuerdo con la invención no está limitada de manera particular y puede variarse conforme a los resultados deseados. Sin ningún compromiso, las cantidades típicas ascienden a 0,1 hasta 15% en peso, preferiblemente a 0,5 hasta 10% y, de manera particularmente preferida, a 0,5 hasta 2,5% en peso, referido al peso total de la composición líquida, incluidos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 y 15%, así como todos los valores y subvalores situados entre ellos.

20 A los productos de ácido silícico de precipitación empleados en el marco de la presente invención pertenecen materiales de dióxido de silicio sintéticos que se preparan mediante acidificación de un silicato de metal alcalino tal como silicato de sodio con un agente acidificante tal como ácido sulfúrico bajo condiciones de reacción controladas. El ácido silícico de precipitación se diferencia del ácido silícico preparado por vía pirógena, que es bien conocido en la técnica y que se prepara mediante hidrólisis de vapor de tetracloruro de silicio en una llama de hidrógeno y oxígeno a temperatura elevada. El ácido silícico preparado por vía pirógena se comercializa en el mercado bajo nombres comerciales tales como Cab-o-Sil® y Aerosil®.

30 Junto al ácido silícico de precipitación arriba descrito, los sistemas líquidos de acuerdo con la invención pueden contener, eventualmente, al menos un pigmento inorgánico y/u orgánico. Pigmentos representativos confieren a las composiciones líquidas dadas a conocer una coloración (incluida la coloración blanca o negra) y opacidad y, por norma general, se obtienen en forma de una pasta u otra dispersión del pigmento seco en un soporte compatible, por ejemplo con un contenido en pigmento seco de aproximadamente 15 a aproximadamente 40% en peso, referido al peso de la dispersión. La dispersión de pigmentos puede contener también agentes humectantes, agentes dispersantes e inhibidores en cantidades secundarias. Resinas de soporte adecuadas son, entre otras, resinas de poliéster insaturadas, resinas de poliéster saturadas, diacrilatos de uretano, acrilsiliconas u otros soportes que son habituales para el experto en la materia. La dispersión de pigmentos puede prepararse, por ejemplo, por adición del pigmento y otros componentes a la resina de soporte y subsiguiente mezcladura en un grupo de molienda. Pigmentos representativos son, entre otros, pigmentos orgánicos o inorgánicos, tratados o no tratados, y mezclas de los mismos tales como dióxido de titanio, negro de carbono, negro de óxido de hierro, azul ftalo, verde ftalo, magenta de quinacridona, naranja LF, rojo arilido, rojo de quinacridona, óxido rojo, violeta de quinacridona, amarillo pálido LF, óxido amarillo y otros pigmentos que son habituales para el experto en la materia. Pigmentos adecuados se pueden adquirir en el comercio de diferentes proveedores, incluidos Ciba Specialty Chemicals, Sun Chemical, Clariant y Cabot Corp. Los pigmentos se utilizan preferiblemente en una cantidad tan grande que resulta un revestimiento endurecido opaco con el nivel de grosor deseado, por ejemplo con pesos de dispersión de pigmentos de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 30% en peso, aproximadamente 5 hasta aproximadamente 25% en peso o aproximadamente 5 hasta aproximadamente 20%, referidos a la composición líquida.

45 Además, las composiciones líquidas pueden contener eventualmente al menos una carga extendidora tal como arcilla, harina de piedra caliza, mica, talco, trihidrato de aluminio, sulfato de bario, ácido silícico de precipitación estándar, ácido silícico preparado por vía pirógena y similares. Las cargas extendedoras pueden también contribuir en conferir el carácter tixotrópico de los revestimientos de gel de acuerdo con la invención. Aun cuando se tenga que destacar que composiciones líquidas de acuerdo con la invención que contienen un ácido silícico de precipitación con propiedades físico-químicas tales como las descritas arriba, pueden prepararse sin empeorar su capacidad de rendimiento sin cargas extendedoras adicionales, cargas adicionales de este tipo pueden no obstante agregarse a deseo. Las cantidades de cargas de este tipo no se ven sometidas a limitación alguna, si bien, por norma general, se añaden en cantidades de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 40% en peso, referido a la composición del revestimiento de gel.

60 Si en el caso de las composiciones líquidas de acuerdo con la invención se trata de composiciones de revestimiento

de gel marinas, entonces están preferiblemente lo suficientemente libres de carga extendedora atacable por el agua (por ejemplo accesible al agua y propensa al agua), de modo que el revestimiento endurecido después de larga inmersión en el agua no emblanquee. Cargas extendedoras típicas son, en este caso, entre otros, fibras de vidrio cortadas o molidas, talco, dióxido de silicio, dióxido de titanio, wollastonita, mica, óxido de aluminio trihidrato, arcilla, carbonato cálcico, carbonato magnésico, carbonato de bario, sulfato cálcico, sulfato de magnesio y sulfato de bario. Si bien, ciertamente, pequeñas cantidades de cargas extendedoras atacables por el agua son posiblemente tolerables, pero preferiblemente en la composición de revestimiento de gel se emplean a lo sumo aproximadamente 2% en peso y, de manera particularmente preferida, a lo sumo aproximadamente 1% en peso, incluido a lo sumo 0,8, 0,5, 0,3 y 0,1% en peso de carga extendedora atacable por el agua.

En las composiciones líquidas dadas a conocer pueden emplearse las más diversas resinas de poliéster insaturadas. Algunas resinas de poliéster insaturadas representativas se describen en los documentos de patente de EE.UU. 4.742.121, 5.567.767, 5.571.863, 5.688.867, 5.777.053, 5.874.503 y 6.063.864 y en las solicitudes PCT publicadas WO 94107674 A1, WO 00123495 A1 y WO 031101918 A2. Resinas de poliéster pueden prepararse mediante condensación de uno o más ácidos carboxílicos (tales como ácidos carboxílicos mono-, di- o poli-funcionales insaturados o saturados) o sus derivados (tales como anhídridos de ácidos, ésteres C-alquílicos, etc.) con uno o varios alcoholes (incluidos alcoholes monofuncionales, difuncionales y polifuncionales). En el caso del ácido carboxílico o del derivado de ácido carboxílico puede tratarse, por ejemplo, de una mezcla a base de un ácido carboxílico insaturado o de un derivado del mismo y de un ácido carboxílico saturado o de un derivado del mismo. Los ácidos carboxílicos insaturados o sus derivados pueden presentar, por ejemplo, aproximadamente 3 a aproximadamente 12 átomos de carbono, aproximadamente 3 a aproximadamente 8 átomos de carbono o aproximadamente 4 a aproximadamente 6 átomos de carbono. Ácidos carboxílicos insaturados representativos y sus derivados son, entre otros, ácido maleico, ácido fumárico, ácido cloromaleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilenglutárico, ácido mesacónico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ésteres o anhídridos de los mismos. Ácidos carboxílicos insaturados representativos y sus derivados son, entre otros, ácido maleico, ácido fumárico, éster del ácido fumárico y anhídridos de los mismos. Un ácido carboxílico insaturado o su derivado puede presentarse, por ejemplo, en una cantidad de aproximadamente 20 hasta aproximadamente 90 por ciento en moles, aproximadamente 35 a aproximadamente 75 por ciento en moles o aproximadamente 50 a aproximadamente 65 por ciento en moles, referidos a los ácidos o derivados de ácidos utilizados para la preparación de la resina de poliéster insaturada. Los ácidos carboxílicos saturados y sus derivados pueden presentar, por ejemplo, aproximadamente 8 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, aproximadamente 8 hasta aproximadamente 15 átomos de carbono o aproximadamente 8 hasta aproximadamente 12 átomos de carbono. Ácidos carboxílicos saturados representativos y sus derivados pueden ser aromáticos, alifáticos o una combinación de los mismos; a ellos pertenecen ácido succínico, ácido glutárico, ácido d-metilglutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido pimélico, anhídrido del ácido ftálico, ácido o-ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido dihidroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido o anhídrido hexahidroftálico, ácido tetracloroftálico, ácido o anhídrido cloréndico, ácidos dodecanodicarboxílicos, anhídrido náutico, ácido o anhídrido cis-5-norbornen-2,3-dicarboxílico, 2,6-naftendicarboxilato de dimetilo, ácido dimetil-2,6-naftendicarboxílico, ácido o anhídrido naftendicarboxílico y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico. Otros ácidos carboxílicos representativos son, entre otros, ácido etilhexanoico, ácido propiónico, ácido trimelítico, ácido benzoico, ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico, ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico y anhídridos de los mismos. Ácidos carboxílicos saturados aromáticos representativos son, entre otros, ácido o-ftálico, ácido isoftálico y sus derivados. Ácidos carboxílicos saturados alifáticos representativos son, entre otros, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido hexahidroftálico, ácido adípico y sus derivados. Los ácidos carboxílicos insaturados o sus derivados pueden presentarse, por ejemplo, en una cantidad de aproximadamente 10 hasta aproximadamente 80 por ciento en moles, de aproximadamente 25 a aproximadamente 65 por ciento en moles o de aproximadamente 35 hasta aproximadamente 50 por ciento en moles, referido a los ácidos o derivados de ácidos utilizados para la preparación de la resina de poliéster insaturada. Además, puede presentarse un ácido carboxílico aromático, por ejemplo en una cantidad de aproximadamente 0 a 100 por ciento, 0 a aproximadamente 50 por ciento o 0 hasta aproximadamente 25 por ciento, referido a los ácidos o derivados de ácidos saturados utilizados para la preparación de la resina de poliéster insaturada, y un ácido carboxílico alifático puede presentarse, por ejemplo, en una cantidad de 0 a 100 por ciento, aproximadamente 50 a 100 por ciento o aproximadamente 75 a 100 por ciento, referido a los ácidos o derivados de ácidos saturados utilizados para la preparación de la resina de poliéster insaturada.

Alcoholes representativos para uso en la preparación de resinas de poliéster insaturadas son, entre otras, alcanodiolos y oxa-alcanodiolos tales como etilenglicol, 1,2-propilenglicol, propan-1,3-diol, 1,3-butilenglicol, buten-1,4-diol, hexan-1,6-diol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, ciclohexan-1,2-diol, 2,2-bis-(p-hidroxyciclohexil)propano, 5-norbornen-2,2-dimetilol, 2,3-norbornen-diol, ciclohexanodimetanol y similares. Se pueden preferir alcoholes con una estructura neo tales como 1,2-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetilheptanodiol, 2,2-dimetiloctanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, pentaeritrita, dipentaeritrita, tripentaeritrita, trimetilolpropano, di-trimetilolpropano, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, propanato de 3-

hidroxi-2,2-dimetilpropil-3-hidroxi-2,2-dimetilo y similares. Para la preparación de la resina de poliéster insaturada pueden utilizarse también alcoholes monofuncionales. Alcoholes monofuncionales representativos son, entre otros, alcohol bencílico, ciclohexanol, alcohol 2-etilhexílico, 2-ciclohexiletanol, 2,2-dimetil-1-propanol y alcohol laurílico. Si se utiliza un alcohol monofuncional, entonces la cantidad puede ser, por ejemplo, menor que aproximadamente 10 por ciento en moles o menor que aproximadamente 5 por ciento en moles, referida a los alcoholes utilizados para la preparación de la resina de poliéster insaturada.

Resina de poliéster insaturada puede prepararse según técnicas de esterificación que son habituales para el experto en la materia, por ejemplo mediante el uso de catalizadores (por ejemplo catalizadores de esterificación o de transesterificación) que son asimismo habituales para el experto en la materia. La esterificación se lleva a cabo normalmente hasta que el poliéster haya alcanzado un índice de acidez correspondiente al peso molecular deseado. Por ejemplo, el índice de acidez final puede ascender a aproximadamente 7 hasta aproximadamente 30, el peso molecular medio numérico (Mn) a aproximadamente 800 hasta aproximadamente 3600 y el peso molecular medio ponderal (Mw) a aproximadamente 1300 hasta aproximadamente 11000. El índice de acidez puede reducirse mediante el aumento de la temperatura de reacción, la realización de la reacción a lo largo de un espacio de tiempo prolongado o la adición de un agente de neutralización de ácidos, como resultará habitual para el experto en la materia.

Resina de poliéster insaturada puede también prepararse mediante reacción de un oligoéster con un peso molecular medio ponderal de aproximadamente 200 hasta aproximadamente 4000 con un diisocianato y un (met)acrilato de hidroxialquilo para formar un acrilato de uretano con grupos extremos vinilo tal como se describe en el documento US 20060167208 A1 arriba mencionado. La resina de acrilato de uretano puede utilizarse como tal o en mezcla con otra resina de poliéster insaturada tal como una resina de poliéster alifática o aromática insaturada.

En una composición de UPE, la resina de poliéster insaturada puede constituir aproximadamente 25 hasta aproximadamente 94% en peso, aproximadamente 30 hasta aproximadamente 89% en peso o aproximadamente 40 hasta aproximadamente 79% en peso de la composición de UPE, pero no se limita a estos valores.

Junto a los componentes arriba divulgados, las composiciones líquidas de acuerdo con la invención pueden contener componentes adicionales que se describen a continuación.

Pueden utilizarse agentes diluyentes reactivos. Ejemplos representativos son vinilbenceno (monómeros de estireno), metacrilato de metilo (MMA) y agentes diluyentes reactivos no recogidos en la lista de HAPS (Hazardous, Air Pollutants – contaminantes peligrosos del aire) tales como estirenos sustituidos (por ejemplo viniltolueno, para-terc-butilestireno, para-metilestireno o divinilbenceno); ésteres mono-, di- y poli-funcionales ácidos monofuncionales insaturados (tales como ácido acrílico y ácido metacrílico) con alcoholes o polioles con un 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono y ésteres mono-, di- y poli-funcionales de alcoholes monofuncionales insaturados con ácidos carboxílicos o sus derivados con 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono. Otros agentes diluyentes reactivos adecuados son, por ejemplo, acrilatos, metacrilatos, ftalatos tales como ftalato de dialilo; cianuratos de trialilo; viniléteres y similares. Acrilatos y metacrilatos representativos son, entre otros, dimetacrilato de butanodiol, metacrilatos de trimetilolpropano, dimetacrilato de etileno (EGDMA), dimetacrilato de polietilenglicol (PEGDMA), dimetacrilato de polipropilenglicol (PPGDMA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), trimetacrilato de tetrametilolpropano, dimetacrilato de dipropilenglicol, metacrilato de isodecilo, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, metacrilato de 2-hidroxietilo (2-HEMA), dimetacrilato de 1,6-hexanodiol (HDODMA), dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA), metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM) y los componentes antagonistas de acrilato de los mismos. También pueden utilizarse mezclas de agentes diluyentes reactivos. Agentes diluyentes reactivos preferidos son, entre otros, estireno, metacrilato de metilo, viniltolueno, para-terc-butilestireno, para-metilestireno, EGDMA, 2-HEMA y mezclas de los mismos. El agente diluyente reactivo puede constituir, por ejemplo, aproximadamente 5 a aproximadamente 50% en peso, aproximadamente 10 a aproximadamente 45% en peso o aproximadamente 20 a aproximadamente 35% en peso de la composición.

Como otros componentes pueden presentarse uno o varios promotores. Promotores representativos para uso en las composiciones de UPE son donantes de electrones que ayudan en la descomposición de un iniciador o catalizador y que facilitan o aceleran el endurecimiento de la composición de revestimiento de gel a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo a temperaturas de aproximadamente 0 hasta aproximadamente 30°C. Promotores representativos son, entre otros, compuestos metálicos (por ejemplo sales de cobalto, manganeso, potasio, hierro, vanadio, cobre y aluminio de ácidos orgánicos); aminas (por ejemplo dimetilaniлина, dietilaniлина, fenildietanolamina, dimetil-paratoluidina y 2-aminopiridina); ácidos de Lewis, (por ejemplo fluoruro de boro dihidrato y cloruro de hierro (III)); bases (por ejemplo hidróxido de tetrametilamonio); sales de amonio cuaternario (por ejemplo cloruro de trimetilbencilamonio y cloruro de tetraquismetilolfosfonio); compuestos de azufre (por ejemplo dodecilmercaptano y 2-mercaptoetanol);

dimetilacetoacetamida, acetoacetato de etilo, acetoacetato de metilo y mezclas de los mismos. Así, por ejemplo, se pueden utilizar sales de cobalto de ácidos orgánicos para facilitar la descomposición de catalizadores de peróxido a baja temperatura y el endurecimiento de las composiciones de revestimiento de gel divulgadas. Promotores preferidos son, entre otros, octanoato de cobalto, octanoato de potasio, dimetilacetoacetamida, acetoacetato de etilo, acetoacetato de metilo y mezclas de los mismos. Los promotores se utilizan, por norma general, en una cantidad de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 3% en peso o de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2% en peso, referido a la composición de UPE.

Como otros componentes pueden presentarse uno o varios inhibidores. Los inhibidores ayudan a la prolongación o conservación de la estabilidad al almacenamiento de la composición de revestimiento de gel no endurecida; a ellos pertenecen inhibidores o captadores de radicales tales como quinonas (por ejemplo hidroquinona (HQ), toluhidroquinona (THQ), mono-terc-butilhidroquinona (MTBHQ), di-terc-butilhidroquinona (DTBHQ), naftaquinona (NQ) y monometiléter-hidroquinona (MEHQ)), butilhidroxitolueno (BHT), terc-butilcatecol (TBC) y similares. La cantidad de inhibidor puede ascender, por ejemplo, a aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5% en peso, a aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,3% en peso o a aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1% en peso, referido a la composición.

La composición líquida puede contener tener también otros coadyuvantes que son habituales para el experto en la materia, incluidos agentes represores, agentes tensioactivos, agentes de ventilación, iniciadores y catalizadores. Los agentes represores pueden reducir las emisiones de sustancias orgánicas fácilmente volátiles; a ellas pertenecen, en entre otras, sustancias conforme al documento US-PS 5.874.503 arriba mencionado. Si se emplean agentes represores, entonces su cantidad puede ascender, por ejemplo, hasta aproximadamente 2% en peso, hasta aproximadamente 1,5% en peso o de 0,1 hasta aproximadamente 1% en peso, referido a la composición.

Agentes tensioactivos pueden añadirse para la reducción de la tensión superficial en la superficie del sistema líquido endurecido; a ellos pertenecen siliconas tales como dimetilsilicona, productos de condensación líquidos, tales como dimetilsilanodiol, metilhidrogenopolisiloxanos, productos de condensación líquidos de metilhidrogenosilanodiol, dimetilsiliconas, aminopropildimetoxisilano y metilhidrogenopolisiloxanos y tensioactivos fluorocarbonados tales como alquilcarboxilatos de potasio fluorados, yoduros de alquilamonio cuaternarios fluorados, perfluoroalquilcarboxilatos de amonio, alquilpolioxi-etilenetanolos fluorados, alcoxilatos de alquilo fluorados, ésteres alquílicos fluorados y perfluoroalquilsulfonatos de amonio. Agentes tensioactivos representativos, adquiribles en el comercio son, entre otros, el tensioactivo de silicona BYK-306™ (de BYK-Chemie USA, Inc.), los tensioactivos de silicona DCIOO y DC200 (de Dow Corning Co.), la serie MODAFO de aditivos (de Solutia, Inc) y los tensioactivos de silicona SF-69 y SF-99 (de GE Silicones Co.). Si se emplea un agente tensioactivo, entonces su cantidad puede ascender, por ejemplo, hasta aproximadamente 1% en peso o de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5% en peso, referido a la composición.

Como otro componente pueden estar presentes uno o varios agentes de ventilación. Agentes de ventilación pueden sustentar el endurecimiento de la composición líquida sin inclusiones de aire ni debilidad o porosidad condicionada por ello. Agentes de ventilación típicos son, entre otros, sustancias de silicona o de no silicona, incluidos desespumantes de silicona, polímeros acrílicos, sólidos hidrófobos y ceras de parafina basadas en aceites minerales. A los agentes de ventilación adquiribles en el comercio pertenecen los desespumantes BYK-066, BYK-077, BYK-500, BYK-501, BYK-515 y BYK-555 (de BYK-Chemie USA, Inc.). Si se utiliza un agente de ventilación, entonces su cantidad puede ascender, por ejemplo, hasta aproximadamente 1,5% en peso, hasta aproximadamente 1% en peso o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5% en peso, referido a la composición de revestimiento de gel. Aun cuando se puedan añadir aditivos de ventilación, se ha de destacar que el ácido silícico de precipitación de acuerdo con la invención presenta propiedades de ventilación mejoradas, es decir, la cantidad de aditivos de ventilación puede reducirse esencialmente.

A la composición líquida pueden añadirse iniciadores o catalizadores en el momento de la aplicación sobre una superficie moldeada o pueden ser iniciadores o catalizadores latentes que pueden estar contenidos en la composición en la forma proporcionada al usuario final y que son activados durante el proceso de aplicación. Iniciadores o catalizadores representativos son, entre otros, catalizadores formadores de radicales tales como catalizadores de peróxido (por ejemplo peróxido de benzoílo, peróxido de metiletilcetona, hidroperóxido de cumol y similares), catalizadores de azoalcano e iniciadores o catalizadores adquiribles en el comercio tal como el catalizador Luperox™ DDM9 y DHD9 (de Arkema), el catalizador HIGH POINT™ 90 (de Chemtura) y el catalizador CADOX™ L50a (de Akzo Nobel). Iniciadores o catalizadores activados por radiación o activados por el calor representativos, son, entre otros, el iniciador IRGACURE™ 819 (de Ciba Specialty Chemicals) e hidroperóxido de cumol. Si se utiliza un iniciador o catalizador, entonces su cantidad puede ascender, por ejemplo, a aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 3% en eso, a aproximadamente 1 hasta aproximadamente 2,5% en peso o a aproximadamente

1,2 a aproximadamente 2% en peso, referido al peso de la resina de poliéster insaturada.

Las composiciones líquidas de acuerdo con la invención pueden prepararse mediante reunión de al menos un ácido silícico de precipitación de acuerdo con la invención con al menos un compuesto polímero.

5 En una forma de realización preferida de la invención, puede prepararse por ejemplo, una composición al mezclar la resina de poliéster insaturada con un ácido silícico de precipitación adecuado y los componentes restantes en una secuencia conveniente arbitraria.

10 Eventualmente algunos o la totalidad de los agentes diluyentes reactivos pueden añadirse al término de la mezcla, con el fin de obtener una mezcla con una viscosidad preferida (por ejemplo una viscosidad de aproximadamente 2.000 hasta aproximadamente 10.000 Centipoise, de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 8.000 Centipoise o de aproximadamente 3.500 a aproximadamente 5.000 Centipoise, medida con un viscosímetro BROOKFIELD de Brookfield Engineering Laboratories y un husillo nº 4 a 25°C). Para obtener una composición de revestimiento de gel con un tiempo de gel y de endurecimiento deseado, se puede ajustar la cantidad de promotor o añadir o ajustar iniciadores.

15 La presente invención proporciona, además, productos/objetos que están revestidos con el líquido de acuerdo con la invención. El revestimiento puede ser parcial o completo. Se prefieren, en particular, objetos con un revestimiento de UPE de acuerdo con la invención en la capa más externa que está expuesta al medio ambiente.

20 A los productos/objetos revestidos pertenecen cuerpos moldeados de material sintético u otros materiales. En particular, los cuerpos moldeados revestidos, eventualmente reforzados con fibras, pueden producirse, por norma general, mediante distribución de una composición líquida sobre la superficie de un molde con una superficie correspondiente al objeto en relieve negativo. Después del endurecimiento, la composición líquida se convierte en la capa más externa del cuerpo moldeado y puede ser expuesta al medio ambiente. La composición líquida se distribuye sobre la superficie del molde según una técnica arbitraria de una serie de técnicas (por ejemplo pintura, aplicación con la mano o inyección) y habitualmente en forma de una capa relativamente gruesa, por ejemplo con hasta un espesor de capa en húmedo de hasta aproximadamente 0,8 mm.

25 La composición líquida puede aplicarse sobre una superficie del molde en una o varias capas y utilizando técnicas que son habituales para el experto en la materia puede endurecerse al menos en parte, eventualmente a modo de capas, incluido el procedimiento arriba mencionado con un molde abierto o cerrado. La capa o capas de la composición de revestimiento pueden presentar en cada caso, por ejemplo, un espesor en húmedo de aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 0,8 mm.

30 Detrás de la composición líquida pueden formarse, utilizando técnicas que son habituales para el experto en la materia, diferentes materiales de soporte de material sintético reforzantes. Materiales de soporte de material sintético reforzantes representativos son, entre otros, materiales sintéticos reforzados con fibras (que, por ejemplo, se preparan utilizando un paño de fibras de vidrio o un hilado de fibras de vidrio), materiales compuestos de fibras de carbono, masas moldeadas superficiales reforzadas o no reforzadas y otros materiales sintéticos reforzados o no reforzados tales como poliésteres reforzados o resinas epoxídicas reforzadas. El espesor global del soporte de material sintético reforzante antes del endurecimiento puede ascender, por ejemplo, a aproximadamente 5 mm hasta aproximadamente 125 mm.

35 Eventualmente, entre la composición de revestimiento y el soporte de material sintético reforzante se puede aplicar una o varias capas intermedias tales como un revestimiento barrera, un revestimiento de cubrición o un bloqueador de compresión. Materiales de capas intermedias adecuados son habituales para el experto en la materia; a ellos pertenecen ésteres vinílicos, poliésteres y resinas epoxídicas. El espesor en húmedo de capas intermedias de este tipo será asimismo habitual para el experto en la materia y puede ascender, por ejemplo a aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 3 mm.

40 Ejemplos típicos de productos/objetos que están revestidos con las composiciones líquidas de acuerdo con la invención son partes de embarcaciones, molinos, piscinas, bañeras y duchas, cerámica sanitaria, tanques, carcasas, aplicaciones protectoras frente a la corrosión tales como tubos, tanques, tuberías, chimeneas, placas constructivas, barcos, por ejemplo barcos de la patrulla costera, piezas eléctricas, componentes de aviones y electrónicos y otras partes que están expuestas a la luz, el agua, a disolventes o a elevadas temperaturas, piezas de automóviles y piezas vistas de aplicación y similares. Se prefieren particularmente productos/objetos que estén expuestos al agua. Muy particularmente preferidos son productos/objetos que están expuestos al agua a lo largo de un espacio de tiempo muy prolongado, por ejemplo una semana, sin interrupción.

Tras la descripción general de la presente invención, siguen ahora determinados ejemplos concretos para la comprensión adicional, los cuales, sin embargo, se indican únicamente con fines de explicación y no deben limitar de modo alguno la invención, en la medida en que no se indique otra cosa.

5

EJEMPLOS

Las condiciones de reacción y los datos físico/químicos del ácido silícico de precipitación utilizado en los revestimientos de gel de acuerdo con la invención se determinaron con los siguientes métodos:

10

Determinación de la superficie según BET

La superficie según BET se midió conforme a la norma DIN ISO 9277. El modo de proceder se utilizó para la determinación de la superficie N_2 específica de ácidos silícicos y silicatos según el método BET. Con el método aquí descrito se determinó el valor de medición mediante adsorción a baja temperatura de nitrógeno con presiones parciales bien definidas. El análisis tuvo lugar como determinación en múltiples puntos y mostró en el intervalo de presiones parciales (p/p_0) de 0,05-0,2 en la medición de un total de 5 puntos un comportamiento lineal.

15

Determinación de la pérdida por secado (loss on drying, LOD)

20

La pérdida por secado de ácidos silícicos y silicatos se determinó conforme a la norma DIN EN ISO 787-2.

Un vidrio de reloj con tapón retirado se calentó en la estufa durante al menos 1 h hasta 105°C. Después del enfriamiento en el desecador y de la colocación del tapón, se procedió a pesar con precisión en una balanza de precisión (al menos) hasta 0,01 g. 10 ± 1 g de la muestra se extendieron en una capa unitaria sobre el fondo del vidrio de reloj. Después, se colocó de nuevo el tapón, y el vidrio de reloj relleno se pesó con exactitud a 0,01 g (m_{sp}). El vidrio de reloj se abrió con cuidado y se calentó con el tapón (retirado) en la estufa durante 2 h hasta 105 ± 2 °C. Después, el vidrio de reloj se cerró lentamente con el tapón y se dejó enfriar en el desecador. El vidrio de reloj se pesó con precisión hasta 0,01 g (m_{LOD}). El resultado del ensayo se indicó con 1 coma decimal; valores menores que 0,1% se recogieron como “< 0,1”.

25

30

$$LOD \text{ en } [\%] = \frac{(m_{wp} - m_{LOD}) \times 10}{m_{sp}}$$

35

m_{sp} = peso de la muestra de partida [g],

m_{LOD} = peso del residuo después de la pérdida por secado [g].

Determinación de la pérdida por calcinación (loss on ignition, LOI)

40

1 g de material de muestra de partida de ácido silícico se pesó con precisión en un crisol de platino tarado (m_{sp}) y se calentó durante 2 h hasta 1000°C. Después del enfriamiento en el desecador en presencia de P_2O_5 , el crisol se pesó de nuevo. Se calculó el peso tras la pérdida por calcinación (m_{LOI}). La pérdida por calcinación (m_{LOI}) se indicó mediante la siguiente ecuación:

45

$$LOI \text{ en } [\%] = \frac{m_{wp} - m_{LOI}}{m_{sp}} \times 100$$

m_{sp} = peso de la muestra de partida [g],

m_{LOI} = peso de la muestra después de la pérdida por calcinación [g].

50

Determinación de la densidad en estado apisonado modificada

En la determinación de la densidad en estado apisonado “habitual” según la norma DIN EN ISO 787-11, el resultado de la medición puede falsificarse debido a que el ácido silícico haya experimentado ya una compactación previa, por ejemplo al desenvolverlo. Con el fin de excluir esto, para los ácidos silícicos de acuerdo con la invención se determinó una “densidad en estado apisonado modificada”.

55

Un embudo Buchner de porcelana provisto de un filtro redondo (por ejemplo tipo 598, Schleicher + Schüll) (tamaño nominal 110, diámetro = 12 cm, altura = 5,5 cm) se llenó hasta aproximadamente 1 cm por debajo del borde superior de modo suelto con ácido silícico y se cubrió con una lámina elástica (Parafilm®). La forma y medidas de la lámina

60

5 elástica debían elegirse de modo que ésta cerraba a ser posible por completo con el borde del embudo Buchner de porcelana. El embudo Buchner se colocó sobre un frasco de aspiración, tras lo cual se aplicó un vacío de -0,7 bar a lo largo de un espacio de tiempo de 5 min. En este caso, el ácido silícico se compactó uniformemente mediante la lámina aspirada. Después se ventiló con cuidado, y la placa de ácido silícico resultante se retiró de la unidad de filtro al caer en una bandeja de porcelana.

10 El material ligeramente pre-desmenuzado se redispersó (en el sentido de un aerosol de ácido silícico/aire) a través de un molino centrífugo (ZM 1, Retsch, suplemento de tamizado de 0,5 mm, etapa de velocidad 1, sin ciclón, sin suplemento de embudo interno) con placa de recogida interna uniformemente (el ácido silícico (educto) se añadió lentamente – espátula a espátula – a la carga del molino, la placa de recogida interna del producto no debe llenarse nunca por completo). En este caso, la captación de energía eléctrica del molino no debe rebasar el valor de 3 amperios. En el caso de este proceso se trataba de un esponjamiento definido de la estructura del ácido silícico (por ejemplo de ácidos silícicos molidos por chorros de aire) más que de una molienda clásica, dado que la incorporación de energía es en este caso esencialmente menor que en el caso de una molienda por chorros.

15 5 g del material, así obtenido, se pesan con precisión a 0,1 g en el cilindro graduado de 250 ml del medidor del volumen en estado apisonado (STAV 2003 de Engelsmann). Basado en la norma DIN ISO 787-11, después de apisonamiento durante 1250 veces se lee en la escala el volumen resultante del ácido silícico en ml.

20 Determinación de la pérdida por calcinación y del contenido en SiO₂

25 1 g de material de muestra de partida de ácido silícico se pesó con precisión en un crisol de platino tarado (m_{sp}) y se calentó durante 2 h hasta 1000°C. Después del enfriamiento en el desecador en presencia de P₂O₅, el crisol se pesó de nuevo. Se calculó el peso tras la pérdida por calcinación (m_{GV}).

30 El residuo de la calcinación se humedeció con agua desionizada y se mezcló con 2 ml de HClO₄ (70% p.a.) y 25 ml de HF (40% p.a.). La muestra se calentó lentamente hasta observar un fuerte desprendimiento de humo. Después de la adición de otros 2 ml de HF, la muestra se concentró de nuevo por evaporación. El residuo se calentó durante 1 h hasta 1000°C. Después del enfriamiento en el desecador en presencia de P₂O₅, se pesó el residuo (m_{HF}).

El contenido en SiO₂ se dio por la siguiente ecuación:

$$LOI \text{ en } [\%] = \frac{m_{GV} - m_{sp}}{m_{sp}} \times 100$$

35 $Contenido \text{ en } SiO_2 \text{ en } [\%] = \frac{m_{GV} - m_{HF}}{m_{GV}} \times 100$

m_{sp} = peso de la muestra de partida [g],

m_{GV} = peso de la muestra después de la pérdida por calcinación [g],

40 m_{HF} = peso de la muestra después de tratamiento con HF [g].

Determinación del contenido en Na₂O

45 El contenido en Na₂O se determinó con un espectrómetro de adsorción atómica con llama. 3,0 g de la muestra de partida se pesaron con precisión en un vaso de platino. La muestra se humedeció con agua desionizada y se mezcló con 5 ml de ácido sulfúrico (1:1) y 25 ml de ácido fluorhídrico. La muestra se calentó lentamente hasta observar un fuerte desprendimiento de humo. En caso de observar material orgánico remanente en forma de un residuo oscuro, la muestra se continuó tratando con H₂O₂. El residuo se diluyó luego con agua desionizada y se disolvió. La disolución se completó hasta 50 ml en un tubo de muestra graduado.

50 0,2 ml de esta disolución se transfirieron a un segundo tubo, se mezclaron con 2,5 ml de disolución de CsCl (w(Cs = 10%) y se completó hasta 50 ml con agua desionizada.

55 Para la calibración se prepararon otras disoluciones con un contenido en Na de 0,1 mg/l, 0,2 mg/l y 0,3 mg/l y una disolución ciega.

Todas las disoluciones se midieron mediante espectroscopía de adsorción atómica con llama a una longitud de onda de 589 nm.

60 El resultado de esta medición era el contenido en Na en la disolución de medida. El contenido en Na₂O venía dado por la siguiente ecuación:

$$\text{Contenido en Na}_2\text{O en [\%]} = \frac{c_{\text{Na}} \times V_{\text{sp}} \times D_{\text{F}} \times 1,348}{(W - \text{LOI}) \times W} \times 100$$

- 5 c_{Na} = contenido en Na medido en la disolución de medida [mg/l],
 V_{sp} = volumen [l] = 0,05,
 D_{F} = factor de dilución = 250,
 W = muestra pesada [g],
 10 LOI = pérdida por calcinación [%],
 1,348 = factor estequiométrico (Na → Na₂O).

Determinación de la conductividad

- 15 Conforme a la norma DIN EN ISO 787-14 se utilizó el método para la determinación de la resistencia eléctrica específica de suspensiones o extractos de ácido silícico acuosos.

- 20 Con correspondientes cantidades de muestra y agua destilada se preparó una suspensión con un contenido de 5% (m/m). Después, la temperatura de la suspensión se ajustó en un termostato hasta 21°C, y se midió la conductividad eléctrica utilizando un aparato medidor de la conductividad (aparato medidor de la conductividad Metrohm 660 o LF 530, WTW) y una célula de conductividad (Metrohm, modelo 6.0908.110).

- 25 15 g de la muestra a investigar y 285 g de agua desionizada se pesaron con ayuda de una balanza de precisión en un vaso de precipitados previamente tarado. La suspensión cubierta con un vidrio de reloj en el vaso de precipitados se agitó a fondo con un agitador magnético con varilla agitadora, 5 minutos (± 10 s) a la temperatura ambiente. Aproximadamente 40 ml de la suspensión se transfirieron a un vaso de precipitados de 50 ml y se ajustó en un termostato hasta $21 \pm 0,5^\circ\text{C}$. La temperatura de referencia de 21°C servía también para el ajuste del aparato medidor de la conductividad.

- 30 Otros 40 ml de la suspensión se añadieron a un segundo vaso de precipitados de 50 ml, y la célula de conductividad se aclaró previamente mediante inmersión repetida en esta suspensión. Después, la célula de conductividad se sumergió en la suspensión de medición ajustada a $21 \pm 0,5^\circ\text{C}$. El valor de medición leído por el aparato medidor de la conductividad corresponde a la conductividad eléctrica de la suspensión a 21°C.

- 35 El resultado de la determinación era la conductividad eléctrica $\mu\text{S}/\text{cm}$ de una suspensión al 5% (m/m) con referencia a una temperatura de 21°C. En el caso de una conductividad $\geq 200 \mu\text{S}/\text{cm}$, el resultado se redondeó a $10 \mu\text{S}/\text{cm}$. En el caso de una conductividad $< 200 \mu\text{S}/\text{cm}$, se redondeó a $1 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Determinación de la densidad de grupos silanol

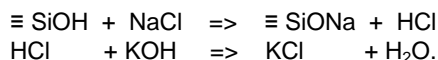
- 40 Primeramente, se determinó la humedad de la muestra de ácido silícico conforme a la "Determinación de la pérdida por secado". Después, 2 - 4 g de la muestra (con una precisión de 1 mg) se transfirieron a un sistema de aparatos de vidrio estanco a la presión (matraz de vidrio con embudo de goteo) con medición de la presión conectada. Allí se secó durante 1 h a 120° en vacío (< 1 hPa). A la temperatura ambiente se añadieron luego gota a gota a partir del embudo de goteo, aproximadamente 40 ml de una disolución al 2% desgasificada de LiAlH₄ en diglima.
 45 Eventualmente, se añadió más disolución hasta que ya no se observaba ningún aumento de presión adicional. El aumento de presión por parte del hidrógeno que resulta en la reacción del LiAlH₄ con los grupos silanol del ácido silícico se determinó a través de la medición de la presión (con un volumen conocido por la calibración del sistema de aparatos realizada antes de la medición) hasta ≤ 1 hPa. A partir del aumento de presión, a través de la ecuación de gases general, se pudo volver a calcular la concentración de grupos silanol del ácido silícico, debiéndose tener en cuenta el contenido en humedad del ácido silícico. La influencia de la presión de vapor del disolvente se ha de corregir en este caso de manera correspondiente. La densidad de grupos silanol se calculó de la siguiente manera:

$$\text{Densidad de grupos silanol} = \frac{\text{concentración de grupos silanol}}{\text{superficie según BET}}$$

- 55 Determinación del índice Sears

- 60 Mediante la titulación de ácido silícico con disolución de hidróxido de potasio en el intervalo de pH 6 a pH 9 se puede determinar el índice Sears modificado (en lo sigue índice Sears V_2) como medida del número de grupos silanol libres. En el método de determinación se fundamentaban las siguientes reacciones químicas, en donde

≡ SiOH debería simbolizar un grupo silanol del ácido silícico:



5

Método

10,00 g de un ácido silícico en forma de polvo, esférico o granular, con $5 \pm 1\%$ de humedad, se desmenuzaron durante 60 segundos en el molino universal de IKA M 20 (550 W; 20.000 rpm). Eventualmente, el contenido en humedad hubo que ajustarlo mediante secado a 105°C en la estufa de secado o mediante humectación uniforme, y el proceso de desmenuzamiento hubo de repetirse. 2,50 g del ácido silícico así tratado se pesaron a la temperatura ambiente en un recipiente titriado de 250 ml y se mezclaron con 60,0 ml de metanol p. a. (para análisis). Después de la humectación completa de la muestra, se añadieron 40,0 ml de agua desionizada, tras lo cual se dispersó mediante Ultra Turrax T 25 (árbol agitador KV-18G, 18 mm de diámetro) durante 30 segundos a un número de revoluciones de 18.000 rpm. Con 100 ml de agua desionizada se arrastran las partículas de muestra que se adhieren al borde del recipiente y al agitador en la suspensión, tras lo cual la mezcla se reguló en temperatura hasta 25°C en un baño de agua termostatzado.

El pH-metro (Knick, tipo: 766 pH-Meter Calimatic con sensor de temperatura) y el electrodo de pH (Schott, cadena de medición de una varilla N7680) se calibraron utilizando disoluciones tampón (pH 7,00 y 9,00) a la temperatura ambiente. Con el pH-metro se midió primeramente el valor del pH de partida de la suspensión a 25°C y después, en función del resultado, se ajusta, con disolución de hidróxido de potasio (0,1 mol/l) o bien disolución de ácido clorhídrico (0,1 mol/l), el valor del pH a 6,00. Se eligió un método de titulación dinámico con las siguientes condiciones marginales: volumen de titulación incremental $V_{\min} = 0,05$ ml a $V_{\max} = 1,0$ ml; tiempo de espera entre las adiciones de volumen $t_{\min} = 2,0$ s a $t_{\max} = 20,0$ s. El consumo de disolución de KOH o HCl en ml a pH 6,00 correspondía a V'_1 . Luego se añadieron 20,0 ml de disolución de cloruro de sodio (250,00 g de NaCl p. a., completada con agua desionizada hasta 1 l). Después se tituló con 0,1 mol/l de KOH hasta un valor del pH de 9,00. El consumo de disolución de KOH en ml a pH 9,00 correspondía a V'_2 .

A continuación, los volúmenes V'_1 o V'_2 se normalizaron primeramente a la cantidad pesada teórica de 1 g y se multiplicaron por 5, lo cual proporcionó V_1 y el índice de Sears V_2 en las unidades ml/(5 g).

Determinación de IR

Mediante espectroscopía IR se pueden determinar los diferentes tipos de grupos SiOH (aislados, puenteados, + H₂O). Para la determinación de las intensidades de los distintos grupos silanol, se miden los ácidos silícicos como capas de polvo. Los valores de extinción de los diferentes grupos silanol se dividen (normalizan) mediante el valor de extinción de la banda oscilación combinatoria de SiO a 1870 cm⁻¹.

La determinación espectroscópica por IR tiene lugar con un espectrómetro de FR-IR IFS 85 de Bruker. Para la medición se utiliza una ventana monocristalina de NaCl (redonda, d = 25 mm, h = 5 mm) de K. Korth, Kiel, un distanciador de 0,5 mm de Teflon y un soporte para la ventana. El distanciador se colocó sobre una ventana monocristalina de NaCl limpia y pulida. El material de la muestra se fluidizó entre el distanciador y se cubrió con otra ventana monocristalina de NaCl limpia y pulida, no debiendo quedar incluidas burbujitas de aire. Las dos ventanas monocristalinas de NaCl con la capa de polvo se tensaron en el soporte para muestras. El soporte para muestras se llevó al conducto para rayos IR y el recinto de muestras se cerró. El recinto de muestras se aclaró con aire purificado con vapor de agua y dióxido de carbono antes de la medición. En el modo de ajuste se llevó a cabo una "alineación", y se inició la medición.

La medición se llevó a cabo con los siguientes parámetros:

Disolución:	2 cm ⁻¹
Velocidad del escáner:	6; 10,51 Hz
Intervalo de medición:	4500 cm ⁻¹ a 100 cm ⁻¹
Función de apodización:	triangular
Número de escaneos:	128.

El espectro se expresó en el intervalo del número de ondas de 4000 a 1400 cm⁻¹ en números de ondas continuos.

La relación de extinción SiOH_{aislado} se determinó de la siguiente manera (Figura 6):

60

Primeramente, se establecieron dos líneas base. Para ello, se aplicaron a la curva de absorción dos tangentes. La primera tangente (1ª línea base) toca a la curva de absorción, por una parte, en el intervalo de 4000 cm^{-1} a 3800 cm^{-1} así como, por otra parte, en el intervalo de 3000 cm^{-1} a 2100 cm^{-1} . En este caso, se ha de tener en cuenta que la tangente no corta a la curva de absorción ni en el intervalo de 4000

5 cm^{-1} a 3800 cm^{-1} ni en el intervalo de 3000 cm^{-1} a 2100 cm^{-1} . La segunda tangente (2ª línea base) toca la curva de absorción, por una parte, en el intervalo de 2200 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} así como, por otra parte, en el intervalo de 1850 cm^{-1} a 1650 cm^{-1} . En este caso, se ha de tener en cuenta que la tangente no corta a la curva de absorción ni el intervalo de 2200 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} ni en el intervalo de 1850 cm^{-1} a 1650 cm^{-1} .

10 Después de establecer las líneas bases, a partir del máximo de las bandas relevantes (3750 y 1870 cm^{-1}) se trazó la perpendicular sobre la línea base respectiva, y se midieron las alturas respectivas desde el máximo hasta la línea base en mm. Se formó el siguiente cociente:

15
$$\text{Relación de extinción (SiOH}_{\text{aislado}}) = \frac{\text{altura del máximo a la línea base a } 3750\text{ cm}^{-1}}{\text{altura del máximo a la línea base a } 1870\text{ cm}^{-1}}$$

De cada una de las muestras se tomaron seis espectros IR, midiéndose en cada caso con nuevo material de muestra. Cada uno de los espectros IR se valoró cinco veces según el proceso precedentemente descrito. La relación de extinción ($\text{SiOH}_{\text{aislado}}$) se indicó finalmente como valor medio de todas las evaluaciones.

20 Determinación del valor del pH

La determinación del valor del pH del ácido silícico tiene lugar en forma de una suspensión acuosa al 5% a temperatura ambiente en base a la norma DIN EN ISO 787-9. Con respecto a las premisas de esta norma se variaron los pesos netos (5,00 g de ácido silícico a 100 ml de agua desionizada).

Determinación de la distribución del tamaño de partículas mediante difracción por láser

30 La determinación de la distribución de partículas tiene lugar según el principio de la difracción al láser en un difractómetro de láser (Horiba, LA-920).

Primeramente, la muestra de ácido silícico se dispersó en 100 ml de agua sin adición de aditivos dispersantes en un vaso de precipitados de 150 ml (diámetro. 6 cm), de modo que resultaba una dispersión con una proporción en peso de 1% en peso de SiO_2 . Esta dispersión se dispersó luego intensamente con un dedo de ultrasonidos (Dr. Hielscher UP400s, Sonotrode H7) a lo largo de un espacio de tiempo de 5 minutos (300 W, no pulsado). Para ello, el dedo de ultrasonidos se incorporó de modo que su extremo inferior se sumergía aproximadamente 1 cm por encima del fondo del vaso de precipitados. Inmediatamente a continuación de la dispersión, de una muestra parcial de la dispersión tratada con ultrasonidos se determinó con el difractómetro de láser (Horiba, LA-920) la distribución del tamaño de partículas. Para la evaluación con el software estándar proporcionado con el Horiba LA-920 se eligió un índice de refracción de 1,09.

45 Todas las mediciones tienen lugar a la temperatura ambiente. La distribución del tamaño de partículas así como las magnitudes relevantes tales como, por ejemplo, el tamaño de partículas d_{50} y d_{90} son calculados automáticamente y representados gráficamente por el aparato. Se han de tener en cuenta las indicaciones en las instrucciones de uso.

Ejemplo 1

50 El ácido silícico de precipitación adquirible en el comercio Sipernat 160 de Evonik Degussa GmbH, datos físico-químicos, véase la Tabla 1, se molió a un tamaño ultrafino a sobrepresión en un molino de chorros o de chorros opuestos en lecho fluido accionado con vapor de agua. Detalles del sistema de molienda (molino) y del método de molienda utilizado se indicaron en la descripción anterior.

55 Para la preparación de la molienda propiamente dicha con vapor de agua sobrecalentado, un molino de chorros opuestos en lecho fluido conforme a la Figura 1 con un clasificador de aire dinámico integrado conforme a las Figuras 2 y 3 se calentó primeramente a través de las dos boquillas calefactoras 5a (de las que en la Figura 1 sólo se representa una) que habían sido solicitadas con aire comprimido caliente a 10 bar y a 160°C , hasta una temperatura de salida del molino de aproximadamente 105°C .

60 Al molino se le había dispuesto a continuación una instalación de filtración para la separación del género de molienda (no mostrada en la Figura 1), cuya carcasa del filtro fue calentada en el tercio inferior indirectamente a

través de serpentines calefactores incorporados por medio de vapor de agua saturado a 6 bar, asimismo para evitar la condensación. Todas las superficies del aparato en la zona del molino, del filtro de separación así como de las conducciones de abastecimiento para el vapor y aire comprimido caliente estaban aisladas de manera especial.

5 Después de alcanzar la temperatura de calentamiento deseada, se desconectó el abastecimiento de las boquillas calefactoras con aire comprimido caliente y se inició la carga de las tres boquillas de molienda con vapor de agua sobrecalentado.

10 Para la protección del medio de filtro empleado en el filtro de separación, así como para el ajuste de un determinado contenido en agua residual del material de molienda (véase la Tabla 3) se inyectó agua en la fase de inicio y durante la molienda en el recinto de molienda del molino a través de una boquilla de dos sustancias accionada con aire comprimido en función de la temperatura de salida del molino. Detalles de la configuración de la molienda se indican en la Tabla 2.

15 Se inició la carga de producto cuando los parámetros de funcionamiento anteriores eran constantes. La regulación de la cantidad de carga tuvo lugar en función de la corriente del clasificador que se ajusta. La corriente del clasificador regula la cantidad de carga de modo que no puede sobrepasarse aproximadamente el 70% de la corriente nominal.

20 Como órgano de carga (4) funcionaba en este caso una rueda celular regulada en el número de revoluciones, la cual dosificaba el material de carga desde un recipiente colector previo a través de una válvula de doble charnela que servía como terminal barométrico a la cámara de molienda dispuesta bajo sobrepresión.

25 El desmenuzamiento del material tosco tuvo lugar en los chorros de vapor en expansión (gas de molienda). Conjuntamente con el gas de molienda sin presión, las partículas de producto ascienden en el centro del recipiente del molino hacia la rueda clasificadora. En función del número de revoluciones ajustado del clasificador y de la cantidad de vapor de molienda (véase la Tabla 2), las partículas, que presentan una finura suficiente, acceden con el vapor de molienda a la salida del material fino y desde allí al siguiente sistema de desviación conectado a continuación, mientras que partículas demasiado toscas acceden de nuevo a la zona de molienda y son sometidas allí a un desmenuzamiento renovado. La descarga del material fino separado a partir del filtro de separación en el siguiente ensilado y envasado tiene lugar mediante un distribuidor por rueda celular.

35 La presión de molienda que reina en las boquillas de molienda del gas de molienda o la cantidad del gas de molienda que resulta de ello, en unión con el número de revoluciones del clasificador de rueda con rueda de paletas dinámico determinan la finura de la función de distribución del grano así como el límite superior del grano.

El material se molió al tamaño de grano definido en la Tabla 3 por el valor d_{50} y el valor d_{90} .

40 Ejemplos 2a y 2b

En el Ejemplo 2a, el ácido silícico de precipitación obtenible en el comercio Sipernat 22 de Evonik Degussa GmbH, datos físico-químicos, véase la Tabla 1, se molió hasta un tamaño ultrafino en un molino de chorros opuestos en lecho fluido accionado con vapor de agua a una sobrepresión de aproximadamente 38 bar, y en el Ejemplo 2b el ácido silícico de precipitación obtenible en el comercio YH 350 de DWS, Nanping, China, datos físico-químicos, véase la Tabla 1. Detalles del sistema de molienda (molino) y del método de molienda utilizado se indicaron en la descripción anterior.

50 Para la preparación de la molienda propiamente dicha con vapor de agua sobrecalentado, un molino de chorros opuestos en lecho fluido conforme a la Figura 1 con un clasificador de aire dinámico integrado conforme a las Figuras 2 y 3 se calentó primeramente a través de las dos boquillas calefactoras 5a (de las que en la Figura 1 sólo se representa una) que habían sido solicitadas con aire comprimido caliente a 10 bar y a 160°C, hasta una temperatura de salida del molino de aproximadamente 105° C.

55 Al molino se le había dispuesto a continuación una instalación de filtración para la separación del material de molienda (no mostrada en la Figura 1), cuya carcasa del filtro fue calentada en el tercio inferior indirectamente a través de serpentines calefactores incorporados por medio de vapor de agua saturado a 6 bar, asimismo para evitar la condensación. Todas las superficies del aparato en la zona del molino, del filtro de separación así como de las conducciones de abastecimiento para el vapor y aire comprimido caliente estaban aisladas de manera especial.

60 Después de alcanzar la temperatura de calentamiento deseada, se desconectó el abastecimiento de las boquillas

calefactoras con aire comprimido caliente y se inició la carga de las tres boquillas de molienda con vapor de agua sobrecalentado.

5 En contraposición al Ejemplo 1, durante la molienda en los Ejemplos 2 y 3 se añadieron una disolución de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (20% en peso) y NH_3 .

10 Para la protección del medio de filtración empleado en el filtro de separación, así como para el ajuste de un determinado contenido en agua residual del género de molienda (véase la Tabla 3) se inyectó agua en la fase de partida y durante la molienda en el recinto de molienda del molino a través de una boquilla de dos sustancias accionada por aire comprimido en función de la temperatura de salida del molino.

Las configuraciones del molino están representadas en la Tabla 2.

15 Se inició la carga de producto cuando los parámetros de funcionamiento anteriores eran constantes. La regulación de la cantidad de carga tuvo lugar en función de la corriente del clasificador que se ajusta. La corriente del clasificador regula la cantidad de carga de modo que no puede sobrepasarse aproximadamente el 70% de la corriente nominal.

20 Como órgano de carga (4) funcionaba en este caso una rueda celular regulada en el número de revoluciones, la cual dosificaba el material de carga desde un recipiente colector previo a través de una válvula de doble charnela que servía como terminal barométrico a la cámara de molienda dispuesta bajo sobrepresión.

25 El desmenuzamiento del material tosco tuvo lugar en los chorros de vapor en expansión (gas de molienda). Conjuntamente con el gas de molienda sin presión, las partículas de producto ascienden en el centro del recipiente del molino hacia la rueda clasificadora. En función del número de revoluciones ajustado del clasificador y de la cantidad de vapor de molienda, las partículas, que presentan una finura suficiente, acceden con el vapor de molienda a la salida del material fino y desde allí al siguiente sistema de desviación conectado a continuación, mientras que partículas demasiado toscas acceden de nuevo a la zona de molienda y son sometidas allí a un desmenuzamiento renovado. La descarga del material fino separado a partir del filtro de separación en el siguiente ensilado y envasado
30 tiene lugar mediante un distribuidor por rueda celular.

La presión de molienda que reina en las toberas de molienda del gas de molienda o la cantidad del gas de molienda que resulta de ello en unión con el número de revoluciones del clasificador con rueda de paletas dinámico determinan la finura de la función de distribución del grano así como el límite superior del grano.

35 El material se molió al tamaño de grano definido en la Tabla 3 por el valor d_{50} y el valor d_{90} .

Tabla 1:

		Sipernat 160	Sipernat 22	YH 350
BET	m ² /g	183	189	277
pH	-	5,6	6,5	7,0
Pérdida por secado	% en peso	2,9	5,9	5,1
Pérdida por calcinación	% en peso	3,2	3,8	3,8
Índice Sears	ml/(5 g)	11,8	24,1	N.D.
DBP	ml/100 g	276	272	313

40

Tabla 2:

		Ejemplo 1	Ejemplo 2a	Ejemplo 2b
Diámetro de la boquilla de molienda	mm	3,2	3,2	3,2
Tipo de boquilla		Laval	Laval	Laval
Número de boquillas	número	3	3	3
Presión interna del molino	bar (abs)	1,144	1,136	1,147
Presión de entrada del medio de molienda	bar (abs)	37,0	37,2	37,0
Temperatura de entrada del medio de molienda	°C	348	351	354
Temperatura de salida del molino del	°C	124	123	113-121

medio de molienda				
Número de revoluciones del clasificador	min ⁻¹	4500	4000	4500
Corriente del motor del clasificador	A%	62	62	61-62
Diámetro de la boca de salida (diámetro del tubo de inmersión)	mm	140	140	140
Ácido silícico	kg/h	56	103	50
MgSO ₄ *7H ₂ O (disolución al 20% en peso)	kg/h	--	1,69	2,58
NH ₃	l/h	--	60	80

Tabla 3:

		Ejemplo 1	Ejemplo 2a	Ejemplo 2b	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2
BET	m ² /g	179	187	267	180	142
pH	-	6,4	7,7	7,5	6,4	6,0
Pérdida por secado	% en peso	2,8	3,8	3,4	2,8	0,5
Pérdida por calcinación	% en peso	3,0	5,2	4,4	3,0	0,9
Relación de extinción SiOH _{aislado}		0,43	0,33	0,6	n.d.	3,17
Densidad de grupos silanol	SiOH/nm ²	3,800	3,23	3,46	3,45	1,988
Densidad en estado apisonado modificada	g/l	26	30	23	--	21
Valor d ₉₀ de la distribución de partículas referida al volumen	µm	1,07	4,843	4,743	12,4 ¹⁾	5,87
Valor d ₅₀ de la distribución de partículas referida al volumen	µm	0,385	0,592	0,592	5,3	n.d.

- 5 ¹⁾ Valor d₉₅ medido mediante Coulter LS 230, 7' ultrasonidos con Sonotrode de 19 mm de Vibracell, inmersión de 4 cm, amplitud 80%, 0,5 g de ácido silícico / 50 ml

Ejemplo 3

- 10 Los ácidos silícicos de precipitación conforme a los Ejemplos 1, 2a y 2b se utilizaron para la preparación de formulaciones de UPE tixotrópicas de acuerdo con la invención. Los ejemplos comparativos comprenden los otros dos productos de ácido silícico de precipitación Sipernat[®] 22 LS (Ejemplo Comparativo 1) de Evonik Degussa[®] GmbH y un ácido silícico conforme al Ejemplo 2 del documento DE102007004757 (Ejemplo Comparativo 2). Las propiedades de los ácidos silícicos de precipitación utilizados se recopilan en la Tabla 3.

- 15 Como resina base servía en el ejemplo Ashland Aropol S570, una resina de UPE de bajo peso molecular a base de ácido isoftálico y neopentilglicol (ISO NPG) de Ashland Specialty Chemicals Co., Columbus, OH, EE.UU. El polímero de poliéster se disolvió en estireno al 27,9%, un agente diluyente reactivo. En la resina se dispersaron muestras de ácido silícico con una paleta de 50 milímetros del tipo Cowles con un Dispermat a 5000 rpm durante 10 minutos. Las muestras de ácido silícico molidas se aportaron dosificadamente en una proporción de 4,0% en peso. Además, se utilizó promotor de cobalto, 12% de Cobalt Catalyst 510 de OMG[®], Westlake, OH, EE.UU, en una cantidad de 0,15%
- 20 en peso. El cobalto se dispersó con una paleta de 50 milímetros de tipo Cowles con un Dispermat a 1000 rpm durante 1,0 minutos.

5 Las muestras dispersadas se examinaron con un aparato medidor de la finura de molienda con el fin de determinar el tamaño mayor de aglomerado tosco de las partículas de ácido silícico molidas. Una muestra de resina se dispuso en la parte superior de cada uno de los canales en el aparato medidor de la finura de molienda con una escala de 0 a 50 micrómetros, y para la retirada de la muestra a lo largo de la longitud de la escala de finura de molienda se utilizó una varilla metálica plana. Se registró la lectura visual, en donde en cada uno de los canales se podía visualizar una línea de partículas. Los valores de finura de molienda, que se tomaron tanto como micrómetros como también como la finura según Hegman, se recopilan en la Tabla 4. Los tres ejemplos de molienda fina mostraban lecturas de finura de molienda similares, que eran esencialmente mejores que en el Ejemplo Comparativo.

10 Tabla 4: Tamaño de aglomerado tosco (finura según Hegman)

Ejemplo	Tamaño de aglomerado tosco (µm)	Lectura de la finura según Hegman
1	10	7,0
2a	12	6,9
2b	10	7,0
Ejemplo Comparativo 1	47	4,3

15 Para la comparación de las propiedades reológicas de las formulaciones de UPE tixotrópicas se utilizó un viscosímetro DV II + Pro de Brookfield y en función de la viscosidad de la muestra se utilizó el husillo RV nº 3 o nº 4. Las lecturas de la viscosidad se registraron a 2 y 20 rpm. El índice de tixotropía (TI) se calculó como la relación de la viscosidad a 2 rpm a la viscosidad a 20 rpm. Los valores iniciales para la viscosidad y la tixotropía se recogen en la Tabla 5.

20 Tabla 5: Viscosidad inicial según Brookfield e índice inicial de tixotropía

Ácido silícico	Viscosidad (cp) a 2 rpm	Viscosidad (cp) a 20 rpm	Índice de tixotropía
1	20700	5100	4,06
2a	17500	4370	4,00
2b	28800	6150	4,68
Ejemplo Comparativo 1	10200	3230	3,16

25 El efecto de espesamiento (2 rpm) de la formulación preparada con la sustancia del Ejemplo 1, 2a y 2b era 2,8, 1,7 ó 2,0 veces mayor que el del Ejemplo Comparativo. Los índices de tixotropía del ácido silícico preparado a partir de los Ejemplos 1, 2a y 2b eran asimismo considerablemente superiores todos ellos a los del Ejemplo Comparativo. La mejor era la formulación preparada con el ácido silícico del Ejemplo 2, que proporcionaba un TI que era aproximadamente 1,5 veces superior al del Ejemplo Comparativo.

30 A la vista de las enseñanzas anteriores, son posibles numerosas modificaciones y variaciones de la presente invención.

REIVINDICACIONES

- 1.- Ácido silícico de precipitación con las siguientes propiedades:
 5 - un valor d_{50} de 150 a 2000 nm;
 - un valor d_{90} de 500 a 7000 nm;
 - una densidad de grupos silanol de 2,5 a 8 OH/nm²; y
 - una densidad en estado apisonado modificada menor que 70 g/l.
- 2.- Ácido silícico de precipitación según la reivindicación 1, caracterizado porque una superficie del ácido silícico de precipitación está dotada con al menos un catión divalente del grupo consistente en Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺ y Zn²⁺ y mezclas de los mismos.
 10
- 3.- Ácido silícico de precipitación según la reivindicación 1, caracterizado porque la superficie según BET del ácido silícico de precipitación es de 100 a 350 m²/g,
 15
- 4.- Ácido silícico de precipitación según la reivindicación 1, caracterizado porque...
 la pérdida por secado de 1,5 a 8% en peso y/o la pérdida por calcinación es de 1,5 a 9% en peso.
- 5.- Ácido silícico de precipitación según la reivindicación 1, caracterizado porque la
 20 densidad de grupos silanol es de 3,1 a 5 OH/nm².
- 6.- Ácido silícico de precipitación según la reivindicación 1, caracterizado porque el valor del pH es de 4 a 9.
- 7.- Ácido silícico de precipitación según la reivindicación 1, caracterizado porque el valor de SiOH_{aislado} se encuentra
 25 por debajo de 0,8.
- 8.- Procedimiento para la preparación de un ácido silícico de precipitación, en el que un ácido silícico de precipitación
 con las siguientes propiedades:
 30 - un índice Sears de 10 a 30 ml((5 g),
 - una superficie según BET de 100 a 350 m²/g,
 - una pérdida por secado de 2 a 8% en peso,
 - una pérdida por calcinación de 2 a 9% en peso,
 - un valor del pH de 4 a 9 y
 - un valor DBP de 230 a 400 g/100 g,
 35 se muele y, al mismo tiempo, se clasifica, obteniéndose ácido silícico molido; en donde la molienda y clasificación
 simultánea se llevan a cabo utilizando un sistema de aparatos de molienda,
 caracterizado porque un molino del sistema aparatos de molienda es hecho funcionar en una fase de molienda con
 un medio de accionamiento del grupo consistente en un gas, un vapor, vapor de agua, un gas con contenido en
 vapor de agua, y mezclas de los mismos; y
 40 porque un recinto de molienda se calienta en la fase de calentamiento, es decir, antes de la puesta en
 funcionamiento propiamente dicha con el medio de accionamiento, de modo que la temperatura en el recinto de
 molienda y/o en la salida del molino es superior al punto de rocío del vapor y/o del medio de accionamiento; y porque
 el ácido silícico molido se clasifica hasta un valor d_{50} de 150 - 2000 nm y un valor d_{90} de 500 - 7000 nm.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la molienda se lleva a cabo utilizando un
 45 molino de chorros.
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque en el caso del molino de chorros se trata de
 un molino de chorros opuestos en lecho fluido, que es hecho funcionar con vapor de agua como medio de
 50 accionamiento.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se ponen en contacto el ácido silícico de
 precipitación y al menos un catión polivalente y/o NH₃.
- 55 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque en el caso del catión se trata de un catión
 divalente o trivalente.
- 13.- Composición líquida, que contiene:
 al menos un ácido silícico de precipitación según la reivindicación 1.
- 60 14.- Composición líquida según la reivindicación 13, que contiene una composición de resina de poliéster

insaturada endurecida o no endurecida.

- 15.- Composición líquida según la reivindicación 13, que se trata de una composición coloreada.
- 5 16.- Composición líquida según la reivindicación 13, que contiene 0,1 a 15% en peso del ácido silícico de precipitación.
- 10 17.- Procedimiento para la preparación de una composición líquida, en el que:
al menos un ácido silícico de precipitación según la reivindicación 1 se reúne con al menos un compuesto polímero.
- 10 18.- Procedimiento para la aplicación de una composición líquida, en el que:
la composición líquida según la reivindicación 13 se aplica sobre un objeto y luego se endurece.
- 15 19.- Objeto, que está revestido con una composición líquida según la reivindicación 13.
- 20 20.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el sistema de aparatos de molienda comprende un molino de chorros.
- 20 21.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque en el caso del medio de accionamiento se trata de vapor de agua.
- 25 22.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el sistema de aparatos de molienda comprende un molino de chorros opuestos de lecho fluido.
- 30 23.- Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el catión se elige del grupo consistente en Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} y Zn^{2+} , Al^{3+} y mezclas de los mismos.

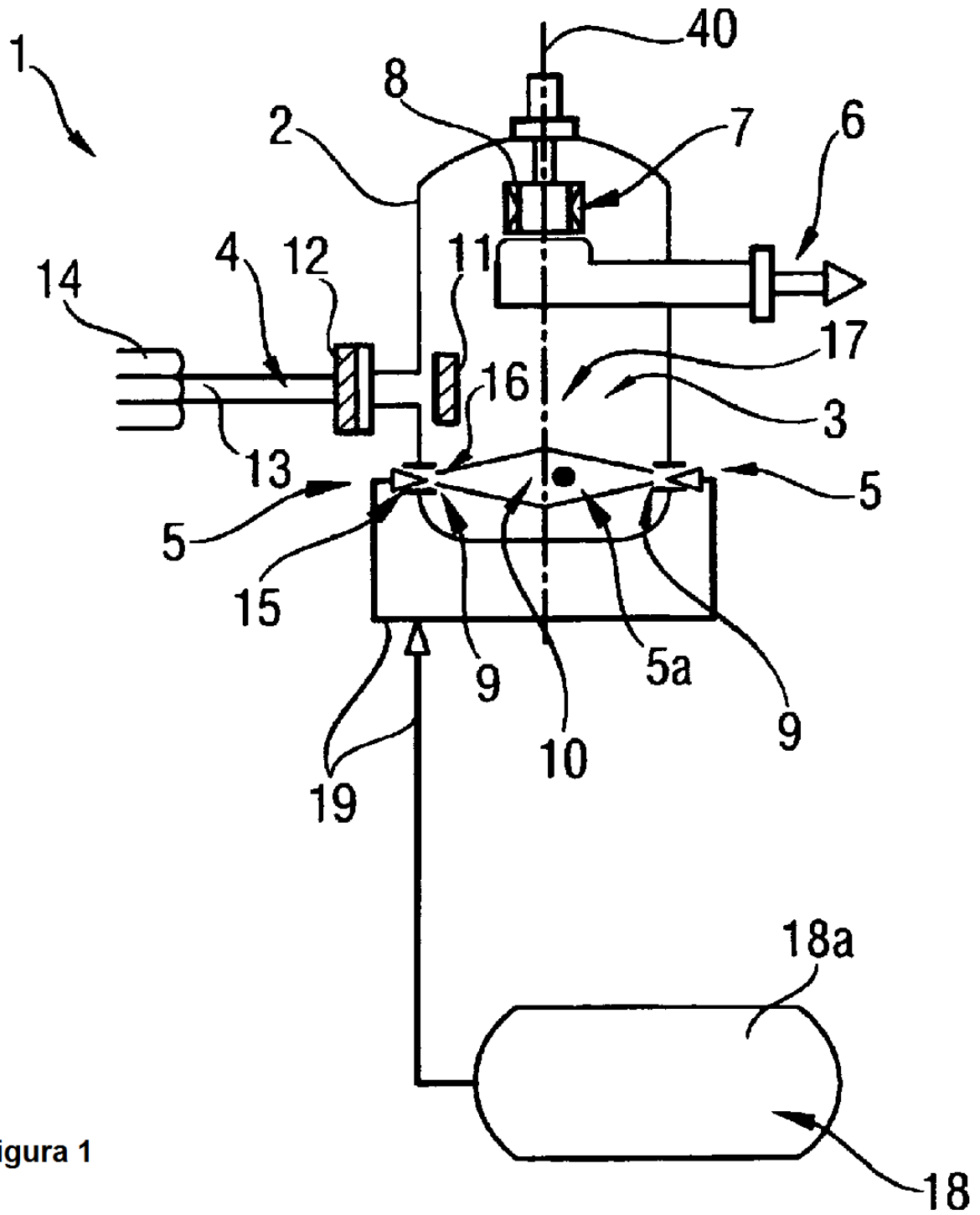
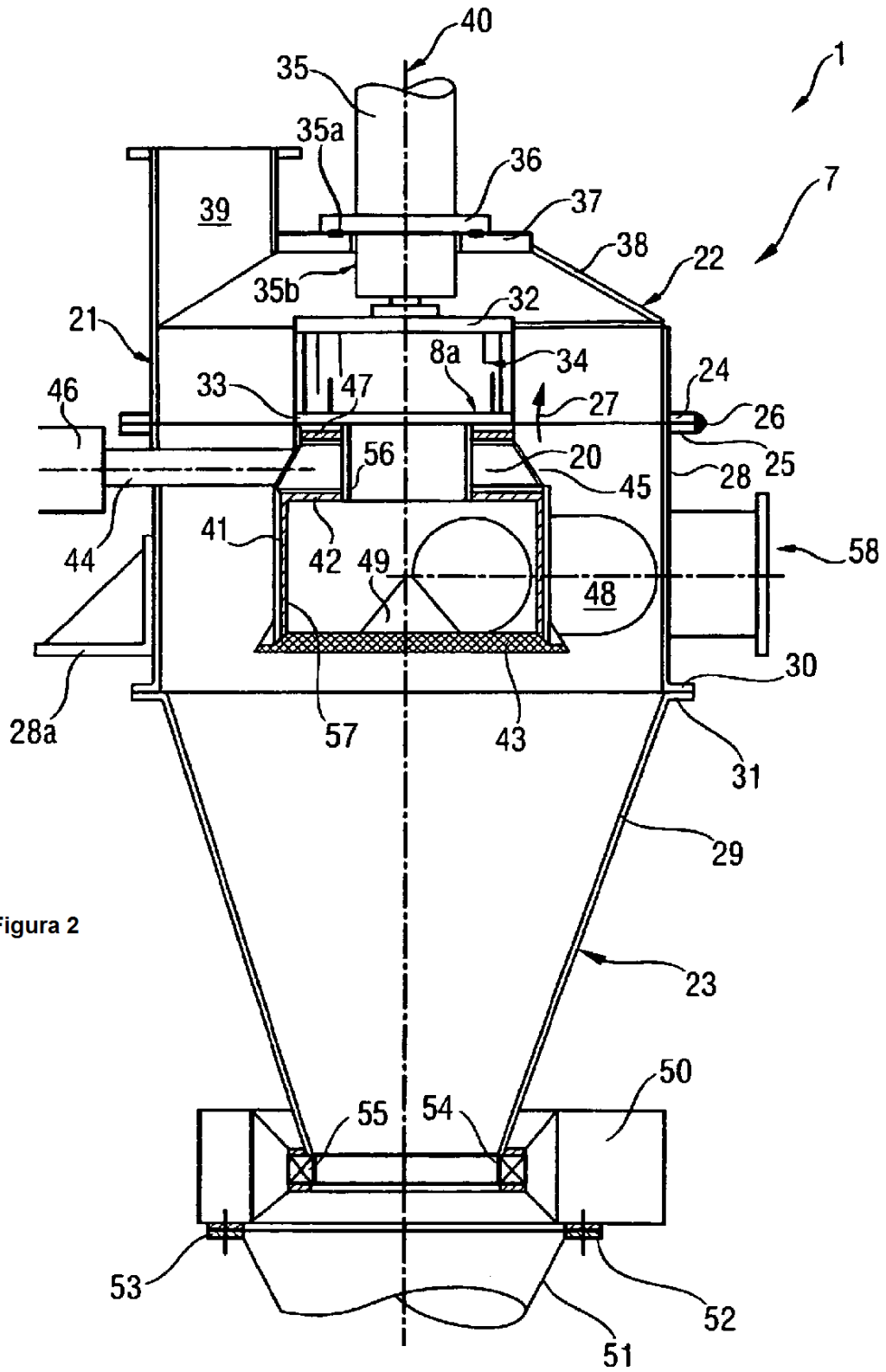


Figura 1



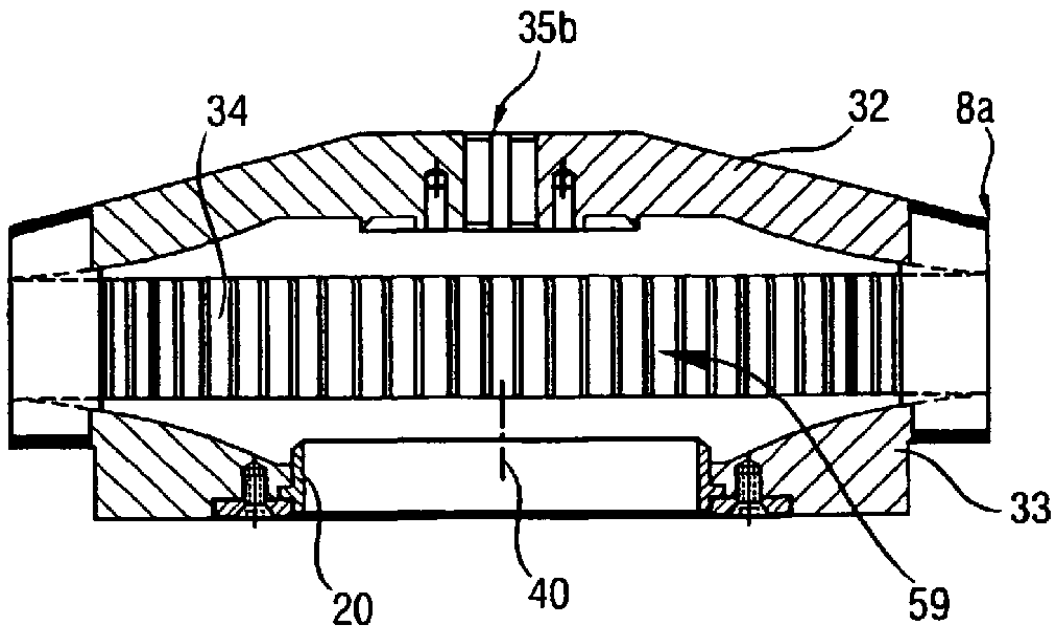


Figura 3

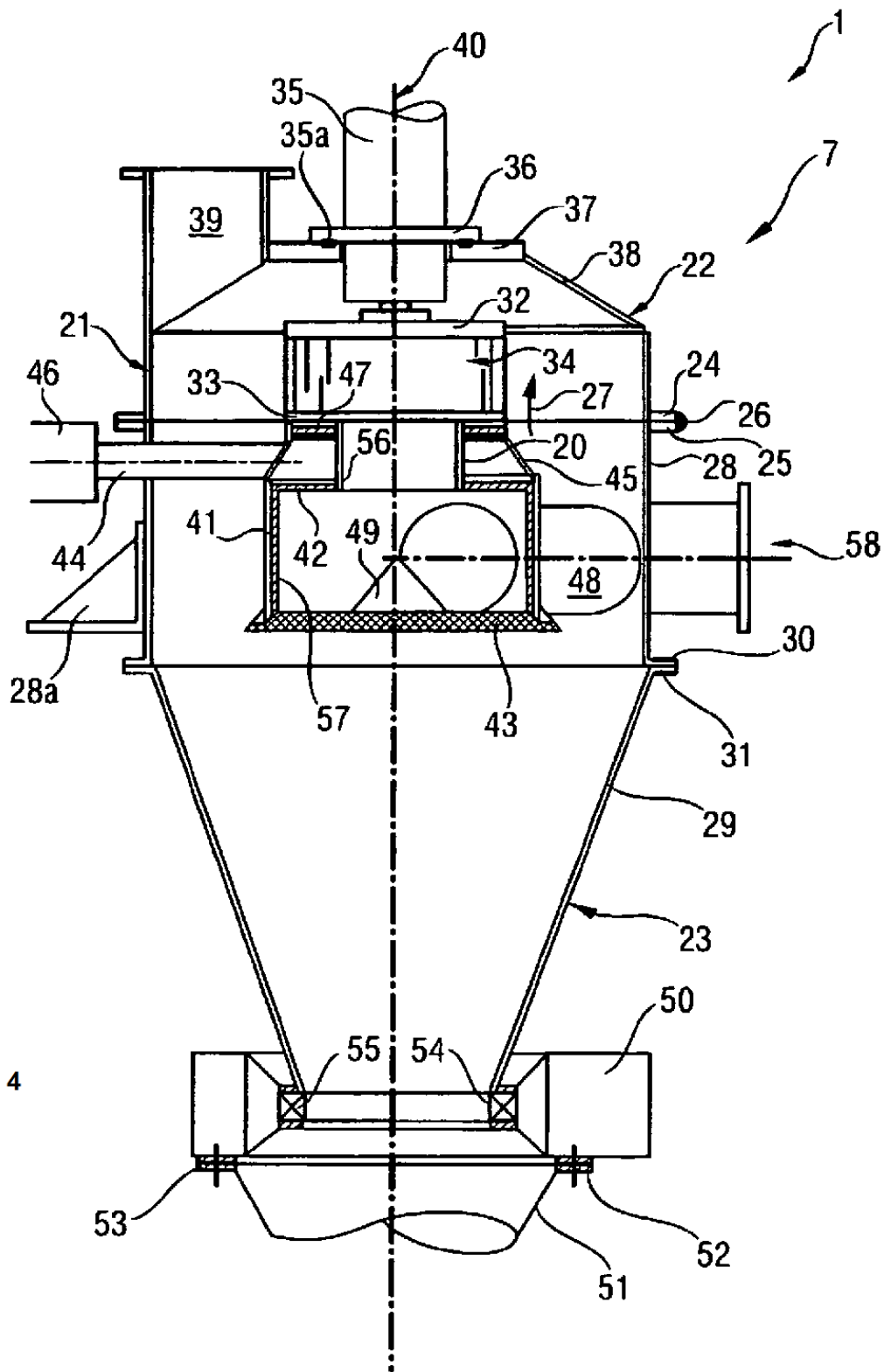


Figura 4

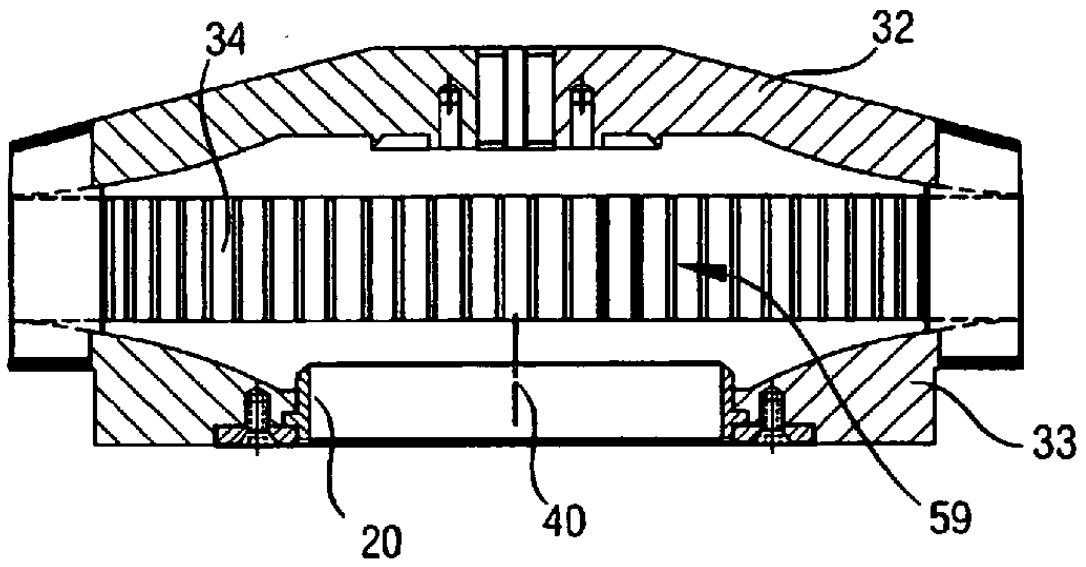


Figura 5

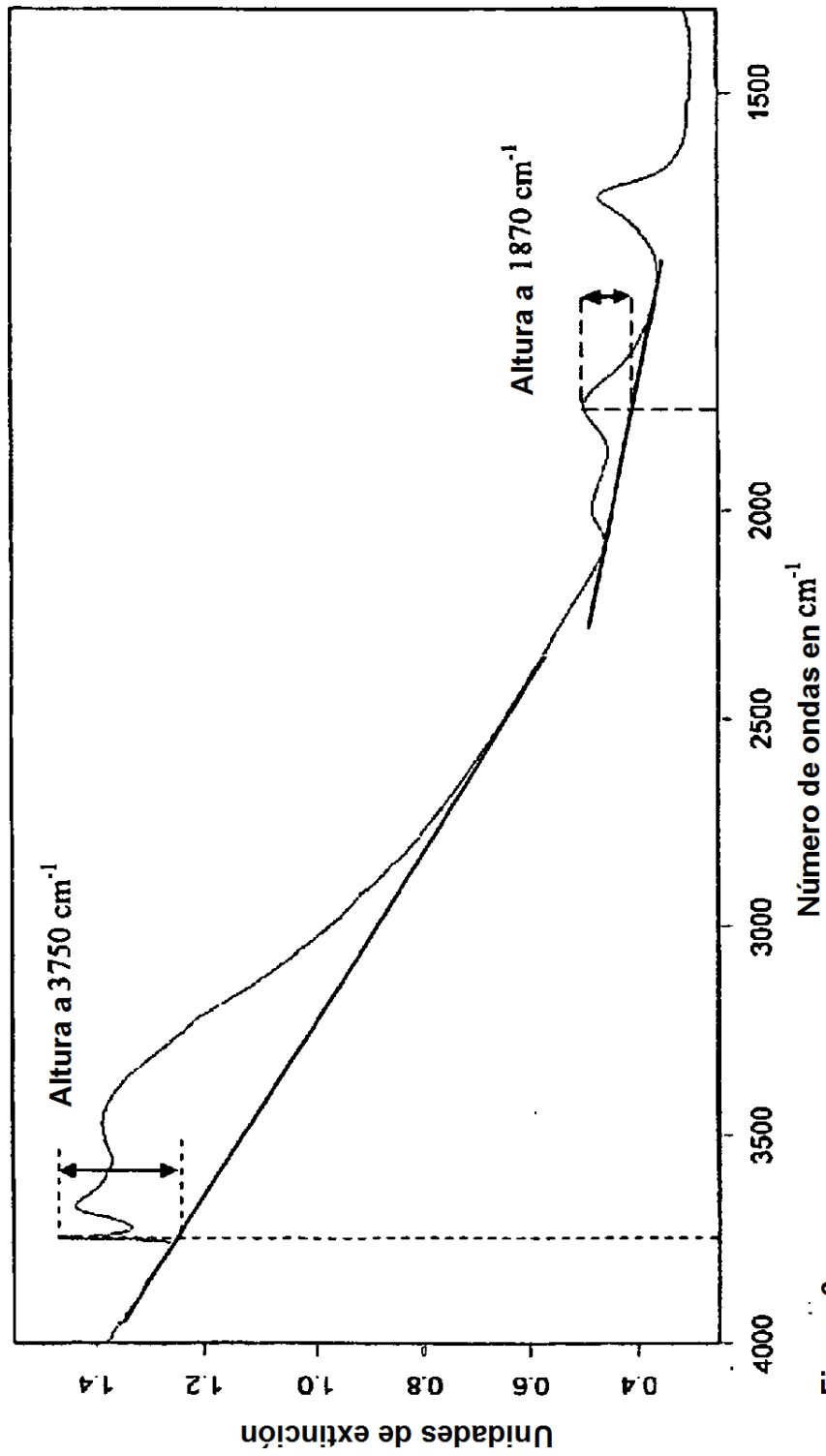


Figura 6