

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 986**

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: **08845222 .2**
96 Fecha de presentación: **28.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2209739**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.07.2010**

54 Título: **Ácidos silícicos de precipitación para formulaciones de cauchos de siliconas RTV-1 estables en almacenamiento sin ningún estabilizador**

30 Prioridad:
02.11.2007 DE 102007052269

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.11.2012

73 Titular/es:
EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:
PANZ, CHRISTIAN;
OBLADEN, HELGA;
MEIER, KARL;
RUF, MARKUS;
ALLERDISSE, RENÉ;
KUHN, DIETER;
EL MOUSSAOUI, AZIZ;
SCHOLZ, MARIO y
KEMPF, MICHAEL

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

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).

ES 2 389 986 T3

DESCRIPCIÓN

Ácidos silícicos de precipitación para formulaciones de cauchos de siliconas RTV-1 estables en almacenamiento sin ningún estabilizador

5 El presente invento se refiere a unos ácidos silícicos de precipitación que permiten producir formulaciones de cauchos de siliconas RTV-1 estables en almacenamiento, a un procedimiento para su producción y a su utilización para el espesamiento de masas de estanqueidad.

Como masas de estanqueidad se han de entender unos materiales elásticos, aplicados en una forma desde líquida hasta viscosa para la estanqueización de edificios o instalaciones frente al agua, la influencia atmosférica o medios agresivos.

10 Los cauchos de siliconas son unas masas transformables a un estado elástico como el caucho, que contienen como polímeros de base unos poli(diorganosiloxanos), que tienen grupos accesibles a reacciones de reticulación. Como tales entran en cuestión predominantemente átomos de H, grupos OH y grupos vinilo, que se encuentran junto a los extremos de las cadenas, pero que también pueden estar introducidos en una cadena. En este sistema se incorporan materiales de carga como agentes reforzadores, cuyo tipo y cuya cantidad influyen manifiestamente
15 sobre el comportamiento mecánico y químico de los materiales vulcanizados. Los cauchos de siliconas pueden ser teñidos mediante pigmentos inorgánicos. Se establece diferencia entre los cauchos de siliconas que se vulcanizan en caliente y los que se vulcanizan en frío (del inglés high / room temperature vulcanizing = con los acrónimos HTV/RTV).

20 En el caso de las masas de cauchos de siliconas que se endurecen en frío o RTV se pueden establecer diferencias entre sistemas de un solo componente y sistemas de dos componentes. El primer grupo (RTV-1K) se polimeriza lentamente a la temperatura ambiente bajo la influencia de la humedad del aire, efectuándose la reticulación por condensación de grupos SiOH mediando formación de enlaces entre Si y O. Los grupos SiOH se forman por hidrólisis de grupos SiX de una especie química formada de manera intermedia a partir de un polímero con grupos OH situados en los extremos y un denominado agente reticulante R-SiX₃ (p.ej. X = -O-CO-CH₃, -NHR). En el caso de
25 los cauchos de dos componentes (RTV-2K) se utilizan como agentes reticulantes p.ej. mezclas de ésteres de ácido silícico (p.ej. el silicato de etilo) y compuestos orgánicos de estaño, efectuándose como reacción de reticulación la formación de un puente de Si-O-Si a partir de ≡Si-OR y ≡Si-OH (- = grupo metilo; R = radical orgánico) mediante separación de un alcohol.

30 Para el espesamiento de un caucho de silicona RTV-1K se emplean, entre otros compuestos, ácidos silícicos. Éstos, a causa de la sensibilidad frente a la hidrólisis de las masas de estanqueidad de siliconas, deben incorporar en el sistema la menor cantidad de humedad que sea posible. Por lo tanto, hasta ahora se emplean para este uso casi exclusivamente ácidos silícicos pirógenos. Los ácidos silícicos de precipitación hidrófilos no podían ser utilizados hasta ahora a causa de sus altos contenidos de humedad.

35 El documento de solicitud de patente internacional WO 2005/061384 divulga la producción y utilización, entre otras cosas en un caucho de silicona, de unos ácidos silícicos de precipitación que, de acuerdo con la reivindicación, deben de tener una absorción de agua de < 6 % y un valor de DOP > 300 ml/100 g. Los ácidos silícicos de precipitación divulgados en los Ejemplos del documento WO 2005/061384 tienen sin embargo todos ellos una absorción de agua comprendida entre 5,7 y 5,9 % y por consiguiente, por los motivos más arriba mencionados, no son apropiados para el empleo en formulaciones de RTV-1K. Como consecuencia de ello, en el documento WO
40 2005/061384 se describe solamente el uso de formulaciones de cauchos de siliconas para procedimientos de extrusión (HTV).

45 En el documento de patente europea EP 1557446 se describen exclusivamente formulaciones de cauchos de siliconas HTV. Los ácidos silícicos de precipitación allí empleados tienen una pérdida por desecación de < 4 %. Las formulaciones divulgadas en el documento EP 1557446 se utilizan para la producción de materiales de aislamiento tales como p.ej. envolturas de cables.

A partir del documento de solicitud de patente alemana DE 102005005046 se conocen unos ácidos silícicos de precipitación que tienen una densidad de grupos silanoles que es menor que 2,5 SiOH/nm², y que están sililados junto a la superficie.

50 Además, a partir del documento EP 1561727 se conocen unos ácidos silícicos de precipitación de carácter alcalino con un valor del pH > 8.

Resumiendo, se puede declarar por consiguiente que en el estado de la técnica antes mencionado no se divulga ningún ácido silícico de precipitación que cumpla los elevados requisitos para el empleo en un caucho de silicona

RTV-1K. Por lo tanto, existe una gran necesidad de tales ácidos silícicos que sean apropiados para usos en sistemas RTV-1K.

5 Para la resolución del problema antes mencionado, se propusieron en los documentos DE 102006024591 y DE102006024590 unos ácidos silícicos de precipitación que son apropiados para formulaciones de cauchos de siliconas RTV-1K. Sin embargo, resulta desventajoso en los ácidos silícicos de precipitación allí divulgados el hecho de que para la consecución de una buena estabilidad en almacenamiento de las formulaciones RTV-1K se tienen que añadir un agente estabilizador y unas cantidades relativamente grandes de agentes reticulantes.

10 Partiendo del estado de la técnica descrito con anterioridad, la misión del presente invento consistió en poner a disposición unos ácidos silícicos de precipitación, en cuyos casos las desventajas precedentemente expuestas de los ácidos silícicos de precipitación del estado de la técnica se suprimían totalmente o por lo menos parcialmente. Además, se debe de poner a disposición un procedimiento para la producción de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento.

Otras misiones no mencionadas explícitamente se establecen a partir de la conexión global entre la memoria descriptiva, los ejemplos y las reivindicaciones.

15 De un modo sorprendente se encontró que el problema planteado por esta misión se resuelve mediante los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento, definidos con mayor detalle en la subsiguiente descripción, así como en las reivindicaciones y en los Ejemplos.

20 Son objeto del presente invento, por lo tanto, unos ácidos silícicos de precipitación que tienen una relación de extinción $\text{SiOH}_{\text{aislado}}$ mayor o igual que 1,5, una densidad de grupos silanoles de 1 a 3,0 SiOH/nm^2 y una densidad apisonada modificada de 1 a 50 g/l y que están caracterizados porque el valor del pH del ácido silícico de precipitación está situado en el intervalo de 3 – 5, estando excluido un ácido silícico de precipitación con un valor del pH de 4 - 5.

25 Son objeto del invento también unos ácidos silícicos de precipitación, de manera preferida unos ácidos silícicos de precipitación hidrófilos, que junto a los parámetros precedentemente mencionados tienen, independientemente unos de otros, uno o varios de los siguientes parámetros físicos y químicos:

- Superficie de BET	50 - 600 m^2/g
- Superficie de CTAB	50 - 350 m^2/g
- DBP (anhidro)	150 - 400 g/100 g
- Pérdida por calcinación	0,1 - 3,0 % en peso
- Pérdida por desecación	0,1 - 3,0 % en peso
- Proporción de partículas < 1 μm en la distribución de partículas referida al volumen	de 5 a 100 %
- Valor de d_{90} de la distribución de partículas referida al volumen	de 0,001 a 10 μm

Otro objeto adicional del presente invento es un procedimiento para la producción de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento tal como se definen en las reivindicaciones y en la subsiguiente descripción.

30 Otro objeto adicional del presente invento es la utilización de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento en masas de estanqueidad, en particular en un caucho de silicona o respectivamente en masas de estanqueidad de siliconas, y de manera especialmente preferida en masas de estanqueidad RTV-1K. El uso es posible en diferentes sistemas de reticulación, p.ej. los que se reticulan con acetoxi, los que se reticulan con alcoxi y los que se reticulan con oximas. Estos sistemas encuentran uso p.ej. en la industria de la construcción como masas de estanqueidad de juntas, en la industria de los automóviles como un material adhesivo y de estanqueidad y como
35 masas de revestimiento para p.ej. tejidos textiles.

Un objeto adicional del presente invento son unas masas de estanqueidad constituidas sobre la base de un caucho de silicona, que contienen los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento, y su utilización.

40 Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento tienen, a causa de su estructura especial y de su calidad superficial, la ventaja de que ellos, después de una incorporación en masas de cauchos de siliconas, especialmente del tipo RTV-1K, garantizan una alta estabilidad en almacenamiento, una alta estabilidad estructural y un punto de fluidez óptimo del caucho de silicona, sin que las formulaciones de cauchos de siliconas contengan un agente estabilizador.

45 Los autores del invento han descubierto de modo sorprendente que los ácidos silícicos de precipitación con una relación de extinción $\text{SiOH}_{\text{aislado}}$ mayor o igual que 1,5, una densidad de grupos silanoles de 1 a 3,0 SiOH/nm^2 y una densidad apisonada modificada de 1 a 50 g/l, cuando ellos tienen un valor del pH situado en el intervalo de 3 - 5,

estando excluido un ácido silícico de precipitación con un valor del pH de 4 - 5, hacen posible una buena estabilidad en almacenamiento de las formulaciones de cauchos de siliconas sin la adición de ningún agente estabilizador.

5 Por lo demás, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento tienen la ventaja de que mediante la combinación especial de los parámetros reivindicados en la reivindicación 1, se puede reducir manifiestamente la cantidad necesaria de agentes reticulantes en formulaciones de cauchos de siliconas RTV-1K, lo cual conduce a una ventaja económica digna de mención.

10 A pesar de haberse prescindido de un agente estabilizador y de haberse reducido la cantidad del agente reticulante, las formulaciones RTV-1K que contienen los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento presentan una alta tixotropía. Además, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se pueden incorporar y dispersar bien y rápidamente en formulaciones de cauchos de siliconas y por lo tanto consiguen un alto efecto de espesamiento en masas de cauchos de siliconas RTV-1K.

Además de esto, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento ofrecen, en comparación con los ácidos silícicos pirógenos empleados hasta ahora en un caucho de silicona RTV-1K, una esencial ventaja de costos, puesto que ellos se pueden producir a un precio más barato.

15 Los objetos del invento se describen seguidamente con detalle.

En el presente invento los conceptos de "ácido silícico" y de "ácido silícico de precipitación" se utilizan de modo sinónimo. Como "ácidos silícicos de precipitación hidrófilos" han de entenderse en este contexto aquellos cuya superficie se comporta de manera hidrófila al introducirse con agitación en agua, es decir cuya superficie está mojada totalmente por el agua y por consiguiente tienen frente al agua un ángulo de contacto que es menor que 90°. Los ácidos silícicos de precipitación hidrófilos conformes al invento tienen de manera preferida un contenido de carbono de < 0,5 % en peso.

20 Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se distinguen por el hecho de que ellos tienen una proporción especialmente grande de grupos SiOH aislados, expresada por la relación de extinción $\text{SiOH}_{\text{aislado}}$, sobre su superficie. La relación de extinción $\text{SiOH}_{\text{aislado}}$, de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento es mayor o igual que 1,5, está situada de manera preferida entre 1,5 y 10, de manera singularmente preferida entre 1,5 y 7, de manera muy singularmente preferida entre 1,8 y 5, de manera especialmente preferida entre 2 y 4,5, de manera muy especialmente preferida entre 2,3 y 4,0 y de manera particularmente preferida entre 2,3 y 3,5. Esta especial calidad superficial de los ácidos silícicos de precipitación es una propiedad esencial, que conduce a que los ácidos silícicos de precipitación conduzcan en formulaciones de cauchos de siliconas a una alta estabilidad en almacenamiento, a una mejorada estabilidad estructural y a un comportamiento de fluidez optimizado.

25 Los ácidos de precipitación conformes al invento se distinguen además por una baja densidad de grupos silanoles, es decir por una amplia distancia de los grupos silanoles sobre la superficie del ácido silícico de precipitación. Para la determinación de la densidad de grupos silanoles se determina en primer lugar mediante LiAlH_4 el número de los grupos silanoles situados sobre la superficie del ácido silícico de precipitación. Éste dato a solas sin embargo no tiene un gran valor informativo, puesto que los ácidos silícicos de precipitación con una alta superficie tienen por regla general un número absoluto de grupos silanoles más alto que los ácidos silícicos de precipitación con una baja superficie. Por lo tanto, el número de los grupos silanoles ha de referirse a la superficie del ácido silícico de precipitación. Como una superficie apropiada se aconseja para esto la superficie de BET, puesto que ésta describe la superficie que es accesible también a pequeñas moléculas tales como p.ej. las de agua. La densidad de grupos silanoles de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento está situada de manera preferida en el intervalo de 1,0 a 3,0 SiOH/nm^2 , de manera más preferida de 1,0 a 2,8 SiOH/nm^2 , de manera singularmente preferida de 1,5 a 2,8 SiOH/nm^2 . Si el número de grupos silanoles por nm^2 es demasiado bajo, entonces esto puede dar lugar a un bajo límite de fluidez y por lo tanto puede repercutir negativamente sobre la estabilidad estructural de las masas de estanqueidad de siliconas.

30 Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento tienen además una baja densidad apisonada modificada. En este caso hay que prestar atención a que con el concepto de "**densidad apisonada modificada**" se entienda la densidad apisonada medida en el material no consolidado. Con el fin de poder determinar esta magnitud también en materiales ya previamente consolidados por envasado y almacenamiento, se ha de llevar a cabo una preparación de las muestras tal como se describe en el párrafo "**determinación de la densidad apisonada modificada**". Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento tienen de manera preferida una densidad apisonada modificada de 1 a 50 g/l, de manera singularmente preferida de 5 a 55 g/l, de manera muy singularmente preferida de 10 a 50 g/l y de manera especialmente preferida de 10 a 30 g/l.

35 Finalmente, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se distinguen por un valor del pH situado en el intervalo de 3 - 5, estando excluido un ácido silícico de precipitación con un valor del pH de 4 - 5. El bajo valor del pH permite, al realizar la confección de las formulaciones de cauchos de siliconas, prescindir del agente

estabilizador y por consiguiente alcanzar también sin ningún agente estabilizador una buena estabilidad en almacenamiento.

5 Sin estar vinculado a ninguna teoría especial, las propiedades especiales de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento, es decir de que ellos permiten producir formulaciones de cauchos de siliconas estables en almacenamiento con unas sobresalientes propiedades técnicas de uso, tales como p.ej. una buena estabilidad estructural y una buena reología, sin la adición de ningún agente estabilizador, se pueden explicar por el alto número de los grupos SiOH aislados de los ácidos silícicos de precipitación en combinación con su gran distancia, con la baja densidad apisonada modificada y sobre todo con el bajo valor del pH. Además, mediante esta combinación especial de propiedades físicas y químicas de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento, se puede conseguir que, en el caso de la utilización de los ácidos silícicos conformes al invento como un material de carga en formulaciones de cauchos de siliconas, son necesarias solamente pequeñas cantidades de agentes reticulantes para la formulación.

15 La **superficie específica de BET** describe la influencia del ácido silícico de precipitación sobre el comportamiento de incorporación en el caucho de silicona así como sobre las propiedades de las mezclas en bruto (compárese la cita de S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers" ["Absorción de gases en capas multimoleculares"], J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938)). Así, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento pueden tener una superficie de BET de 50 a 600 m²/g, de manera preferida de 50 a 400 m²/g, de manera singularmente preferida de 50 a 250 m²/g, de manera muy singularmente preferida de 80 a 230 m²/g, de manera especialmente preferida de 100 a 180 m²/g, de manera muy especialmente preferida de 125 a 180 m²/g y de manera particularmente preferida de 140 a 170 m²/g.

20 La **superficie específica de CTAB** tiene una importancia decisiva predominantemente para la propiedad de refuerzo del ácido silícico de precipitación (compárese la cita de Janzen, Kraus, Rubber Chem. Technol. 44, 1287 (1971)). El potencial de refuerzo aumenta con una superficie de CTAB creciente. Así, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento pueden tener una superficie de CTAB de 50 a 350 m²/g, de manera singularmente preferida de 50 a 250 m²/g, de manera muy singularmente preferida de 80 a 230 m²/g, de manera especialmente preferida de 100 a 200 m²/g y de manera muy especialmente preferida de 125 a 190 m²/g.

25 Se ha comprobado además que una alta **absorción de DBP** de los ácidos silícicos conformes al invento es útil con el fin de conseguir buenas propiedades reológicas en el caso de las formulaciones de cauchos de siliconas. Unos valores demasiado altos de DBP pueden conducir no obstante a una excesiva elevación de la viscosidad del caucho de silicona y por lo tanto deberían evitarse. Por lo tanto, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento tienen de manera preferida una absorción de DBP de 150 a 400 g/(100 g), de manera singularmente preferida de 200 a 350 g/(100 g), de manera muy singularmente preferida de 220 a 330 g/(100 g), de manera especialmente preferida de 250 a 330 g/(100 g) y de manera muy especialmente preferida de 260 a 320 g/(100 g).

30 Los autores del invento han comprobado además que para la estabilidad estructural de las masas de estanqueidad de siliconas puede ser especialmente ventajoso que los ácidos silícicos de precipitación tengan una proporción suficiente de partículas finas, es decir de partículas < 1 µm. Esto implica también a todas las formas de realización antes descritas.

35 Por lo tanto, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento tienen en el intervalo de tamaños de partículas < 1 µm de la **distribución de partículas referida al volumen**, de manera preferida una proporción de partículas finas de 30 a 100 %, de manera más preferida de 30 a 95 %, de manera singularmente preferida de 35 a 95 %, de manera muy singularmente preferida de 35 a 90 %, de manera especialmente preferida de 40 a 90 %, de manera especialmente preferida de 45 a 80 %, y de manera particularmente preferida de 50 a 80 %.

40 También se comprobó que una proporción demasiado alta de partículas gruesas puede influir negativamente sobre las propiedades técnicas de uso de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento. Por lo tanto, los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se distinguen preferiblemente por el hecho de que, referido a la curva de distribución de partículas referida al volumen, el valor de d₉₀ está situado entre 0,001 y 10 µm, de manera preferida entre 1 y 10 µm, de manera singularmente preferida entre 2 y 8 µm, de manera particularmente preferida entre 3 y 7 µm.

45 Las distribuciones de partículas pueden ser unimodales o bimodales, de manera preferida bimodales.

50 Se comprobó también que para todas las formas de realización antes descritas de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento puede ser especialmente ventajoso el hecho de que el ácido silícico de precipitación incorpore conjuntamente de antemano la menor cantidad posible de humedad en la masa de estanqueidad de silicona. Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento pueden tener una humedad inicial, expresada mediante la **pérdida por desecación**, de 0,1 a 3,0 % en peso, de manera preferida de 0,2 a 2,5 % en peso, de manera singularmente preferida de 0,3 a 2,0 % en peso y de manera particularmente preferida de 0,4 a

1,8 % en peso y/o mediante una **pérdida por calcinación** de 0,1 - 3,0 % en peso, de manera preferida de 0,2 a 3,0 % en peso, de manera singularmente preferida de 0,3 a 2,0 % en peso y de manera particularmente preferida de 0,4 a 1,8 % en peso.

Los mencionados intervalos preferentes se pueden ajustar independientemente unos de otros.

5 Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se pueden producir de acuerdo con un procedimiento, que abarca las siguientes etapas:

1. Reacción de por lo menos un silicato con por lo menos un agente de acidificación;
2. Filtración y lavado del ácido silícico de precipitación obtenido;
3. Deseccación del ácido silícico de precipitación obtenido o respectivamente de la torta de filtro;
- 10 4. Molienda opcional del ácido silícico de precipitación obtenido después de la etapa 3;
5. Atemperamiento del ácido silícico de precipitación secado y/o molido;
6. Molienda opcional del ácido silícico de precipitación obtenido después de la etapa 5;

15 y que está caracterizado porque después de las etapas 3 y/o 4 y/o de la etapa 5 y/o de la etapa 6 se añade por lo menos un agente de acidificación, de tal manera que el ácido silícico de precipitación obtenido al final del procedimiento tenga un valor del pH de 3 – 5, estando excluido un ácido silícico de precipitación con un valor del pH de 4 - 5.

La etapa 1 abarca en este caso de manera preferida las etapas parciales de

20 1a Producción de una carga previa a base de agua o respectivamente a base de agua y por lo menos un silicato y/o una solución de un silicato, estando situado el valor del pH de la carga previa, obtenida de esta manera, preferentemente entre un pH de 5 y un pH de 10 y estando situada la temperatura de la carga previa de manera preferida entre 80 y 100 °C;

25 1b Adición dosificada de por lo menos un silicato y/o de una solución de un silicato y de por lo menos un agente de acidificación mediando agitación a 80 hasta 100 °C a la carga previa procedente de la etapa parcial 1a), durante tanto tiempo hasta que se haya alcanzado un contenido de materiales sólidos de la suspensión de precipitación, que conduzca al contenido de materiales sólidos que se ha de conseguir en la etapa parcial 1c). En tal caso la adición de un silicato y/o de una solución de silicato y de un agente de acidificación se efectúa de manera especialmente preferida al mismo tiempo y/o de tal manera que el valor del pH sea mantenido constante por la duración de la etapa parcial 1b) a un valor comprendido a un pH de 7 y un pH de 10;

30 1c) Adición de un agente de acidificación a una temperatura de la suspensión de precipitación de 80 a 100 °C, de manera tal que el valor del pH de la suspensión de precipitación sea disminuido a 2 hasta 6 y que el contenido de materiales sólidos de la suspensión de precipitación al final de esta etapa parcial esté situado entre 30 y 70 g/l;

35 De manera preferida, los ácidos silícicos de precipitación conforme al invento son molidos. Esto se efectúa de forma especialmente preferida de manera tal que los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento son molidos en una etapa 4, es decir entre las etapas 3 y 5 o en una etapa 6, es decir después de la etapa 5, o tanto en la etapa 4, es decir entre las etapas 3 y 5, como también en la etapa 6, es decir después de la etapa 5.

40 Todas las formas conocidas de silicatos entran en cuestión para los silicatos o respectivamente las soluciones de silicatos que se emplean en la etapa 1) del procedimiento conforme al invento. De manera preferida, en el caso de los silicatos empleados conforme al invento se trata de silicatos de metales alcalinos, p.ej. silicatos de sodio o de potasio. De manera especialmente preferida, en la etapa 1 se trata de un silicato de sodio (un vidrio soluble). La relación ponderal de SiO₂ a Na₂O de éste está situada entre 2 y 4, de manera preferida entre 3 y 3,6 y de manera singularmente preferida entre 3,3 y 3,5. El contenido de SiO₂ está situado de manera preferida entre 20 y 40 % en peso, de manera singularmente preferida entre 25 y 30 % en peso.

45 Como agentes de acidificación han de entenderse unos compuestos de carácter ácido de naturaleza orgánica o inorgánica, con cuya ayuda se puede disminuir el valor del pH de la suspensión de precipitación. De manera preferida, se pueden emplear ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico o ácido nítrico, o ácidos orgánicos tales como ácido acético, ácido fórmico o bien ácido carbónico o respectivamente dióxido

de carbono. Se pueden utilizar unos ácidos tanto diluidos como también concentrados. De manera especialmente preferida, en el procedimiento conforme al invento se emplea ácido sulfúrico.

En la mayor parte de los casos, el silicato y/o la solución de silicato que se emplea así como el agente de acidificación son idénticos en las etapas parciales 1a) hasta 1c).

- 5 El valor del pH de la carga previa en la etapa parcial 1a) está situado de manera preferida entre un pH de 7 y un pH de 10, de manera especialmente preferida entre un pH de 8 y un pH de 9. La temperatura de la carga previa es ajustada a 80 hasta 100 °C, de manera preferida a 85 hasta 95 °C.

10 En la etapa parcial 1b) se añaden dosificadamente de manera preferida al mismo tiempo el silicato y el agente de acidificación. La adición de los dos componentes se efectúa preferiblemente de manera continua inalteradamente a lo largo de toda la duración de la etapa parcial 1b). La temperatura permanece mientras tanto en 80 hasta 100 °C, de manera preferida en 85 hasta 95 °C. La duración de la adición se efectúa durante tanto tiempo hasta que se haya alcanzado el contenido de materiales sólidos que se ha de alcanzar al final de la etapa 1c). En tal caso puede ser necesario que la precipitación se prosiga más allá del punto de subida de la viscosidad. Este punto de subida de la viscosidad corresponde en este contexto al momento en el que se puede observar un fuerte aumento de la viscosidad de la suspensión de precipitación en el transcurso de la precipitación, compárese para esto el documento EP 0643015. Durante la etapa parcial 1b), en la que comienza la precipitación del ácido silícico, el valor del pH se mantiene lo más constante que sea posible en un valor del pH comprendido entre un pH de 7 y un pH de 10, de manera preferida constante en un valor del pH comprendido entre un pH de 7,5 y un pH de 9,5 y de manera muy especialmente preferida constante en un valor del pH comprendido entre un pH de 8 y un pH de 9. Las correcciones de un valor de pH desviado se efectúa por regla general a través de una elevación o disminución de la adición del agente de acidificación, de manera tal que el valor del pH ajustado fluctúe de manera preferida sólo en $\pm 0,2$ unidades de pH, de manera especialmente preferida sólo en $\pm 0,1$ unidades de pH.

25 Mediante adición de un agente de acidificación a una temperatura de la suspensión de precipitación de 80 a 100 °C en la etapa parcial 1c) se disminuye el valor del pH de ésta a 2 hasta 6, de manera preferida a un pH de 3 a 6, de manera especialmente preferida a un pH de 3 hasta un pH de 4. El contenido de materiales sólidos de la suspensión de precipitación al final de esta etapa parcial está situado entre 30 y 70 g/l, de manera preferida entre 45 y 60 g/l y de manera muy especialmente preferida entre 45 y 55 g/l.

30 Sin estar vinculado de ninguna de las maneras a una teoría especial, en la etapa parcial 1b), mediante la elección apropiada de los parámetros del proceso, se debe de constituir una estructura en forma de cadena de los conglomerados. Mediante la precipitación adicional correspondientemente lenta también después del punto de subida de la viscosidad se alcanza un refuerzo de esta estructura de los conglomerados, que hasta ahora era bastante descohesionada.

35 Las velocidades de adición dosificada en la etapa 1b) han de escogerse en todas las formas de realización del procedimiento conforme al invento tanto antes como también después del punto de subida de la viscosidad, de tal manera tal que se alcance el contenido de 30 a 70 g/l que se ha de conseguir después de la acidificación en la etapa 1c).

40 La filtración, la licuación (p.ej. de acuerdo con el documento DE 2447613) y la desecación a largo o corto plazo de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento son habituales para un experto en la especialidad y se pueden consultar p.ej. en los documentos mencionados en la memoria descriptiva. La filtración y el lavado del ácido silícico de precipitación se efectúan de una manera preferida de forma tal que la conductividad del producto final sea $< 1.000 \mu\text{S/cm}$, de manera preferida $< 500 \mu\text{S/cm}$ y de manera especialmente preferida $< 200 \mu\text{S/cm}$.

45 De manera preferida, el ácido silícico de precipitación conforme al invento se seca en un secador por suspensión, un secador por atomización, un secador de pisos múltiples, un secador de cinta transportadora, un secador de tubo rotatorio, un secador por evaporación súbita, un secador por centrifugación y evaporación súbita o un secador de torre de toberas. Estas variantes de la desecación incluyen el funcionamiento con un atomizador, con una boquilla para un solo material o para dos materiales o un lecho fluidificado integrado. La desecación por atomización puede llevarse a cabo p.ej. de acuerdo con el documento de patente de los EE.UU. US 4094771.

50 Si como modalidad de desecación se escoge la desecación por atomización, lo cual es especialmente preferido, entonces la torta del filtro ha de ser redispersada previamente. El redispersamiento se efectúa de manera preferida en agua o respectivamente en un ácido acuoso, de manera tal que la dispersión tenga un valor del pH de 4 a 7. En tal caso hay que prestar atención a que la dispersión de ácido silícico de precipitación, después de haberse terminado el proceso de redispersamiento, tenga un contenido de materiales sólidos de 5 a 18, de manera preferida de 8 a 13 % en peso, de manera especialmente preferida de 9 a 11 % y que durante el redispersamiento no actúen sobre el ácido silícico de precipitación ningunas fuerzas de cizalladura demasiado fuertes. Esto se puede conseguir p.ej. removiendo por agitación con un número de revoluciones de $< 1.000 \text{ rpm}$ (revoluciones por minuto), agitándose

de manera preferida ocupando todo el espacio y no puntualmente. De manera preferida, la dispersión de ácido silícico de precipitación redispersada es dosificada dentro del secador por atomización de manera tal que a la salida del secador se ajuste una temperatura de 100 a 170 °C, de manera preferida de 130 – 160 °C.

5 La molienda de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento puede ser llevada a cabo tal como se describe en la obra *Ullmann, 5ª edición, B2, 5-20*. De manera preferida, la molienda de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se efectúa en la etapa 4 y/o en la etapa 6, de manera muy singularmente preferida en la etapa 4. Para esto se emplea de manera particularmente preferida un sistema de molienda (equipo de molienda) que abarca, o se compone de, molinos de impactos o molinos de chorros, de manera preferida molinos de chorros opuestos. De manera especialmente preferida se utilizan molinos de chorros opuestos en lecho fluidizado. De manera muy especialmente preferida la molienda se efectúa mediante un sistema de molienda (equipo de molienda), de manera particularmente preferida un sistema de molienda que comprende un molino de chorros, que está caracterizado porque el molino del sistema de molienda se hace funcionar en la fase de molienda con un medio de funcionamiento, escogido entre el conjunto que se compone de un gas y/o un vapor, de manera preferida vapor de agua, y/o de un gas que contiene vapor de agua, y porque el recinto de molienda, en una fase de calentamiento, es decir antes del funcionamiento propiamente dicho con el medio de funcionamiento, es calentado de tal manera que la temperatura en el recinto de molienda y/o a la salida del molino esté situada más alta que el punto de rocío del vapor y/o del medio de funcionamiento.

De manera particularmente preferida, la molienda se efectúa de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento de solicitud de patente alemana DE 10 2006 048 850.4, con el sistema de molienda (molino) que allí se describe, utilizándose de manera especialmente preferida vapor de agua como el medio de funcionamiento. Con el fin de evitar repeticiones puras de texto, el contenido del documento de patente citado se incluye por la presente explícitamente en el contenido de la presente solicitud. Los parámetros de molienda se escogen preferiblemente de tal manera que el producto molido, en la región menor que 1 µm de la distribución de partículas referida al volumen, tiene una proporción de partículas finas de 5 a 100 %, de manera preferida de 10 a 95 %, de manera singularmente preferida de 15 a 95 %, de manera muy singularmente preferida de 20 a 90 % y de manera particularmente preferida de 40 a 80 % y/o tiene un valor de d_{90} de la curva de distribución de partículas referida al volumen, que está comprendido entre 0,001 y 10 µm.

En una forma de realización especialmente preferida, para la preparación previa de la molienda propiamente dicha con vapor de agua sobrecalentado, un molino de chorros opuestos en lecho fluidizado de acuerdo con la Figura 1 con un clasificador neumático dinámico integrado de acuerdo con las Figuras 2 y 2a se calienta primeramente a través de las dos toberas de calefacción (5a) (de las que en la Figura 1 se representa solamente una), que son cargadas con aire caliente a presión, de manera preferida a 10 bares y 160 °C, hasta que se alcance a una temperatura de salida desde el molino que es más alta que el punto de rocío del vapor y/o del medio de funcionamiento, de manera preferida aproximadamente 105 °C.

El molino, para la separación del material de molienda, tiene conectada detrás de él una instalación de filtro (no mostrada en la Figura 1), cuyo alojamiento de filtro es calentado en el tercio inferior indirectamente a través de serpentines de calefacción colocados adyacentemente, mediante un vapor saturado (preferiblemente un vapor saturado de 6 bares) asimismo para la evitación de una condensación. Todas las superficies de los aparatos en la zona del molino, del filtro de separación, así como las conducciones de abastecimiento para vapor y aire caliente a presión, están aisladas de una manera especial.

Después de haberse alcanzado la deseada temperatura de calentamiento, se desconecta el abastecimiento de las toberas de calefacción con aire caliente a presión y se comienza la carga de las tres toberas de molienda con un vapor de agua sobrecalentado, de manera preferida con 38 bares (absolutos) a 325 °C.

Para la protección del medio de filtración empleado en el filtro de separación así como para el ajuste de un determinado contenido residual de agua del material de molienda de preferiblemente 2 a 6 %, se inyecta agua en la fase de iniciación y durante la molienda en el recinto de molienda del molino a través de una tobera para dos materiales que se hace funcionar con aire a presión, dependiendo de la temperatura de salida desde el molino.

La regulación de la cantidad añadida se efectúa en dependencia de la corriente clasificadora que se ajusta. La corriente del clasificador regula la cantidad añadida de tal manera que no se pueda sobrepasar aproximadamente un 70 % de la corriente nominal.

Como órgano de incorporación (4) funciona en este caso una rueda de celdas regulada por el número de revoluciones, que dosifica el material añadido procedente de un recipiente de carga previa, a través de una esclusa rítmica que sirve como cierre barométrico, dentro de la cámara de molienda que está puesta bajo una sobrepresión.

El desmenuzamiento del material grueso se efectúa en los chorros de vapor que se expanden (gas de molienda). En común con el gas de molienda expandido, las partículas del producto suben en el centro del recipiente de molino

5 hasta la rueda de clasificación. Dependiendo del número de revoluciones del clasificador y de la cantidad de vapor de molienda que se ajustan, las partículas, que tienen una finura suficiente, llegan junto con el vapor de molienda a la salida del material fino y desde allí al sistema de separación conectado detrás, mientras que las partículas demasiado gruesas llegan de retorno a la zona de molienda y son sometidas a un nuevo desmenuzamiento. La descarga del material fino separado desde el filtro de separación en el ensilado y envasado subsiguientes se efectúa mediante una esclusa de rueda de celdas.

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

10 En una forma preferida de realización, el procedimiento conforme al invento se realiza en un sistema de molienda (equipo de molienda), de manera preferida en un sistema de molienda que comprende un molino de chorros, que comprende de manera especialmente preferida un molino de chorros opuestos. Para esto, un material cargado que se ha desmenuzar es acelerado en chorros de gas que se expanden con alta velocidad y es desmenuzado mediante choques de partículas con partículas. Como molinos de chorros se utilizan de manera especialmente preferida
 15 molinos de chorros opuestos en lecho fluidizado o molinos de chorros en lecho denso o molinos de chorros en espiral. En el caso del molino de chorros opuestos en lecho fluidizado, que es preferido muy especialmente, en el tercio inferior de la cámara de molienda se encuentran dos o más entradas para chorros de molienda, de manera preferida en forma de toberas de molienda, que se encuentran situadas de manera preferida en un plano horizontal. Las entradas para los chorros de molienda están dispuestas de manera especialmente preferida junto a la periferia del recipiente de molienda preferiblemente circular, de tal manera que los chorros de molienda se encuentran todos ellos en un punto situado en el interior del recipiente de molienda. De manera particularmente preferida, las entradas para los chorros de molienda están distribuidas uniformemente a lo largo de la periferia del recipiente de molienda. En el caso de tres entradas para chorros de molienda, la distancia sería por consiguiente en cada caso de 120°.

25 En una forma especial de realización del procedimiento conforme al invento, el sistema de molienda (equipo de molienda) comprende un clasificador, de manera preferida un clasificador dinámico, de manera especialmente preferida dinámico de rueda de paletas, de manera especialmente un clasificador de acuerdo con las Figuras 2 y 3.

30 En una forma de realización especialmente preferida, se utiliza un clasificador neumático dinámico de acuerdo con las figuras 2a y 3a. Este clasificador neumático dinámico contiene una rueda de clasificación y un árbol de rueda de clasificación así como un alojamiento del clasificador, formándose entre la rueda de clasificación y el alojamiento del clasificador una rendija de clasificador y entre el árbol de la rueda de clasificación y el alojamiento del clasificador una conducción pasante por el árbol, y está caracterizado porque un barrido de rendijas de la rendija de clasificador y de la conducción pasante por el árbol se efectúa con gases comprimidos de baja energía.

35 Mediante la utilización de un clasificador en combinación con un molino de chorros que se hace funcionar en las condiciones conformes al invento, se efectúa una limitación del grano superior, siendo conducidas las partículas de producto que ascienden en común con los chorros de gas expandidos desde el centro del recipiente de molienda a través del clasificador y a continuación el producto, que tiene una finura suficiente, es conducido fuera del clasificador y fuera del molino. Las partículas demasiado gruesas llegan de retorno a la zona de molienda y son sometidas a un desmenuzamiento adicional.

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

45 En un proceso de molienda especialmente preferido, delante de la etapa de molienda propiamente dicha se conecta una fase de calentamiento, en la que está asegurado que el recinto de molienda, de manera especialmente preferida todas las piezas constructivas esenciales del molino y/o del sistema de molienda, junto a las cuales se podrían condensar agua y/o vapor de agua, es/son calentadas de tal manera que su temperatura esté situada por encima del punto de rocío del vapor. El calentamiento puede efectuarse en principio mediante cualquier método de calefacción. De manera preferida, el calentamiento se efectúa sin embargo mediante el recurso de que un gas caliente es conducido a través del molino y/o de todo el sistema de molienda, de manera tal que la temperatura del gas a la salida del molino sea más alta que el punto del rocío del vapor. En tal caso se presta atención de manera especialmente preferida a que con el gas caliente se calienten suficientemente de manera preferida todas las piezas constructivas esenciales del molino y/o de todo el sistema de molienda, que entran en comunicación con el vapor de agua.
 50

Como gas de calefacción se puede utilizar en principio cualquier gas arbitrario y/o cualesquiera mezclas gaseosas pero de manera preferida se utilizan aire caliente y/o gases de combustión y/o gases inertes. La temperatura del gas caliente está situada por encima del punto de rocío del vapor de agua.

5 El gas caliente se puede introducir en principio de una manera arbitraria en el recinto de molienda. De manera preferida se encuentran para ello en el recinto de molienda unas entradas o respectivamente toberas. En el caso de estas entradas o respectivamente toberas se puede tratar de las mismas entradas o respectivamente toberas, a través de las cuales durante la fase de molienda se conducen también los chorros de molienda (toberas de molienda). Sin embargo, también es posible que en el recinto de molienda estén presentes unas entradas o respectivamente toberas separadas (toberas de calefacción), a través de las cuales se puede introducir el gas y/o la mezcla gaseosa caliente. En una preferida forma de realización, el gas de calefacción o la mezcla gaseosa de calefacción se introduce a través de por lo menos dos, de manera preferida tres o más entradas o respectivamente toberas dispuestas en un plano, que están dispuestas en la periferia del recipiente del molino preferiblemente circular de una manera tal que los chorros se encuentran todos ellos en un punto situado en el interior del recipiente de molienda. De manera particularmente preferida, las entradas o respectivamente toberas están distribuidas uniformemente a lo largo de la periferia del recipiente de molienda.

15 Durante la molienda, a través de las entradas para los chorros de molienda, de manera preferida en forma de toberas de molienda, como medio de funcionamiento se descomprime un gas y/o un vapor, de manera preferida vapor de agua y/o una mezcla de un gas y vapor de agua. Este medio de funcionamiento tiene por regla general una velocidad del sonido esencialmente más alta que la del aire (343 m/s), de manera preferida por lo menos 450 m/s. De manera ventajosa, el medio de funcionamiento comprende vapor de agua y/o hidrógeno gaseoso y/o argón y/o helio. De manera especialmente preferida se trata de un vapor de agua sobrecalentado. Con el fin de alcanzar una molienda muy fina, se ha manifestado como especialmente ventajoso que el medio de funcionamiento sea descomprimido con una presión de 15 a 250 bares, de manera especialmente preferida de 20 a 150 bares, de manera muy especialmente preferida de 30 a 70 bares y de manera particularmente preferida de 40 a 65 bares, dentro del molino. De manera asimismo especialmente preferida, el medio de funcionamiento tiene una temperatura de 200 a 800 °C, de manera más especialmente preferida de 250 a 600 °C y de manera particularmente preferida de 300 a 400 °C.

25 En el caso de vapor de agua como medio de funcionamiento, es decir en particular cuando la conducción de aportación de vapor está conectada con una fuente de vapor de agua, se manifiesta como especialmente ventajoso que las toberas de molienda o de entrada estén conectadas a una conducción de aportación de vapor, que está provista de arcos de dilatación.

30 Por lo demás se ha manifestado como ventajoso que el área de superficie del molino de chorros tenga un valor lo más pequeño que sea posible y/o que los caminos de circulación estén por lo menos ampliamente exentos de resaltos y/o que los componentes de los molinos de chorros estén estructurados para la evitación de acumulaciones de masas. Por medio de estas medidas técnicas se puede impedir adicionalmente una deposición del material de molienda en el molino.

35 Con ayuda de las formas de realización preferidas y especiales seguidamente descritas del procedimiento conforme al invento, así como de las formas de realización preferidas y especialmente apropiadas de los molinos de chorros, así como de los dibujos y las descripciones de los dibujos, el invento se explica con mayor detalle solamente a modo de ejemplo, es decir no está limitado a estos ejemplos de realización y de uso ni a la respectiva combinación de características dentro de ejemplos de realización individuales.

40 Unas características individuales, que se indican y/o representan en conexión con ejemplos concretos de realización, no están limitados a estos ejemplos de realización ni a la combinación con las demás características de estos ejemplos de realización, sino que pueden ser combinadas, dentro del marco de las posibilidades técnicas, con cualesquiera otras variantes, incluso aunque éstas no sean tratadas por separado en los presentes documentos.

45 Los mismos signos de referencia en las figuras individuales y en las figuras de los dibujos designan a componentes iguales o similares o que actúan de igual o similar manera. Con ayuda de las representaciones en los dibujos se ponen de manifiesto también aquellas características que no están provistas de signos de referencia, independientemente de que tales características se describan o no seguidamente. Por otro lado, también son comprensibles sin dificultades para un experto en la especialidad unas características que están contenidas en la presente descripción pero que no son visibles ni se representan en los dibujos.

50 Tal como ya se ha señalado más arriba, en el procedimiento conforme al invento se puede utilizar un molino de chorros, de manera preferida un molino de chorros opuestos, con un clasificador integrado, de manera preferida con un clasificador neumático dinámico integrado, para la producción de finísimas partículas. De manera particularmente preferida, el clasificador neumático contiene una rueda de clasificación y un árbol de rueda de clasificación así como un alojamiento del clasificador, formándose entre la rueda de clasificación y el alojamiento del clasificador una rendija de clasificador y entre el árbol de rueda de clasificación y el alojamiento del clasificador una conducción pasante por el árbol y haciéndose funcionar de tal manera que un barrido de rendijas de la rendija de clasificador y/o de la conducción pasante por el árbol se efectúa con gases comprimidos de baja energía.

De manera preferida, en este caso el gas de barrido se emplea con una presión de no más que por lo menos aproximadamente 0,4 bares, de manera especialmente preferida con no más que por lo menos aproximadamente 0,3 bares y en particular con no más de aproximadamente 0,2 bares por encima de la presión interna del molino. En este caso, la presión interna del molino puede estar situada por lo menos aproximadamente en el intervalo de 0,1 a 0,5 bares.

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

El número de revoluciones de un rotor de clasificación del clasificador neumático y la relación de refuerzo interno $V (= D_i/DF)$, se pueden escoger o ajustar o pueden ser regulables de tal manera que la velocidad periférica del medio de funcionamiento (B) junto a un tubo de inmersión o una boca de salida que está asociado/a con la rueda de clasificación alcance hasta 0,8 veces la velocidad del sonido del medio de funcionamiento. En la fórmula $V (= D_i/DF)$ significan D_i = el diámetro interno de la rueda de clasificación (8), es decir la distancia entre las aristas internas de las paletas (34), y DF = diámetro interno del tubo de inmersión (20). En una forma de realización especialmente preferida, el diámetro interno de la rueda de clasificación es $D_i = 280$ mm y el diámetro interno del tubo de inmersión es $DF = 100$ mm. Acerca de la definición de la relación de refuerzo véase también la cita del Dr. R. Nied, "Strömungsmechanik und Thermodynamik in der mechanischen Verfahrenstechnik" [Mecánica de los fluidos y termodinámica en la técnica de procedimientos mecánicos] obtenible del asesor de empresas Dr. Roland Nied, 86486 Bonstetten, Alemania. Ella es obtenible asimismo de NETZSCH-CONDUX Mahltechnik GmbH, Rodenbacher Chaussee 1, 63457 Hanau, Alemania.

Esto puede ser perfeccionado adicionalmente mediante el recurso de que el número de revoluciones del rotor de clasificador neumático y la relación de refuerzo interno $V (= D_i/DF)$ se puedan escoger o ajustar o sean regulables de tal manera que la velocidad periférica del medio de funcionamiento (B) junto al tubo de inmersión o junto a la boca de salida alcance un valor hasta de 0,7 veces y de manera especialmente preferida hasta de 0,6 veces la velocidad del sonido del medio de funcionamiento.

En particular puede estar previsto ventajosamente además que el rotor de clasificación tenga una altura interior libre creciente con un radio decreciente, siendo de manera preferida por lo menos aproximadamente constante el área de la superficie del rotor de clasificación atravesada por la corriente. De manera alternativa o adicional, puede ser ventajoso que el rotor de clasificación sea un tubo de inmersión concomitantemente rotatorio, recambiable. En el caso de todavía otra variante adicional, se prefiere que esté prevista una cámara de salida de material fino, que en la dirección de circulación tenga un ensanchamiento de la sección transversal.

Por lo demás, el molino de chorros conforme al invento puede contener de manera ventajosa en particular un clasificador neumático, que contiene características individuales o combinaciones de características del clasificador neumático de acuerdo con el documento de patente europea EP 0 472 930 B1. Mediante esta toma de referencia se incluye aquí en toda su extensión todo el contenido de divulgación del documento EP 0 472 930 B1 con el fin de evitar una mera transferencia idéntica del mismo. En particular, el clasificador neumático puede contener unos medios para la descomposición de los componentes periféricos de la circulación de acuerdo con el documento EP 0 472 930 B1. En este caso puede estar previsto en particular que una boca de salida asociada con la rueda de clasificación del clasificador neumático, que está estructurada como tubo de inmersión, tenga en la dirección de circulación un ensanchamiento de la sección transversal, estructurada con forma redondeada preferiblemente para la evitación de formaciones de turbulencias.

Unas formas de realización preferidas y/o ventajosas del sistema de molienda o respectivamente del molino, utilizable en el procedimiento conforme al invento, se establecen a partir de las figuras 1 hasta 3a así como de la correspondiente descripción, habiendo de resaltarse todavía de nuevo que estas formas de realización explican el invento con mayor detalle solamente a modo de ejemplo, es decir que éste no quede limitado a estos ejemplos de realización y de uso ni a las respectivas combinaciones de características dentro de ejemplos de realización individuales.

La Fig. 1 muestra a modo de diagrama un ejemplo de realización de un molino de chorros en un dibujo esquemático parcialmente en sección,

La Fig. 2 muestra un ejemplo de realización de un clasificador neumático de un molino de chorros en disposición vertical y en forma de una sección longitudinal central esquemática, estando asociado con la rueda de clasificación el tubo de salida para la mezcla de aire de clasificación y partículas de materiales sólidos,

La Fig. 2a muestra un ejemplo de realización de un clasificador neumático análogo al de la Figura 2 pero con barrido de rendijas de la rendija de clasificador 8a y de la conducción pasante por el árbol 35b,

La Fig. 3 muestra en representación esquemática y en forma de una sección vertical una rueda de clasificación de un clasificador neumático.

5 La Fig. 3a muestra en representación esquemática y en forma de una sección vertical una rueda de clasificación de un clasificador neumático análogo al de la Figura 3, pero con barrido de rendijas de la rendija de clasificador 8a y de la conducción pasante por el árbol 35b.

10 En la Fig. 1 se muestra un ejemplo de realización de un molino de chorros 1 con un alojamiento cilíndrico 2, que rodea a una cámara de molienda 3, con una disposición de carga 4 del material de molienda aproximadamente a la mitad de la altura de la cámara de molienda 3, por lo menos con una entrada 5 para los chorros de molienda, situada en la zona inferior de la cámara de molienda 3 y con una salida 6 para el producto, situada en la zona superior de la cámara de molienda 3. Allí está dispuesto un clasificador neumático 7 con una rueda de clasificación 8 rotatoria, con la que se clasifica el material de molienda (no mostrado), para sacar desde la cámara de molienda 3, a través de la salida 6 para el producto, solamente el material de molienda situado por debajo de un determinado tamaño de granos, y aportar el material de molienda con un tamaño de granos situado por encima del valor seleccionado, a un proceso de molienda adicional.

15 La rueda de clasificación 8 puede ser una rueda de clasificación usual en el caso de los clasificadores neumáticos, cuyas paletas (véase más tarde p.ej. en conexión con la Fig. 3) limitan a unos canales de paletas que discurren radialmente, junto a cuyos extremos exteriores entra el aire de clasificación y arrastra consigo las partículas con un tamaño de granos o una masa más pequeño/a hacia la salida central y hacia la salida 6 para el producto, mientras que las partículas de mayor tamaño o las partículas de mayor masa son repelidas bajo la influencia de la fuerza centrífuga. De manera especialmente preferida, el clasificador neumático 7 y/o por lo menos su rueda de clasificación 8 está provisto/a de por lo menos una característica de estructuración de acuerdo con el documento EP 0 472 930 B1.

20 Puede estar prevista solamente una entrada 5 para chorros de molienda, que se compone p.ej. de un único orificio de entrada o de una única tobera de entrada 9 dirigido/a radialmente, con el fin de dejar que un único chorro de molienda 10 se encuentre con alta energía sobre las partículas del material de molienda, que llegan desde la disposición de carga 4 del material de molienda hasta la zona del chorro de molienda 10, y que las partículas de material de molienda se descompongan en partículas parciales de menor tamaño, que son aspiradas por la rueda de clasificación 8 y, siempre y cuando que ellas tengan un tamaño o respectivamente una masa correspondientemente pequeño/a, son transportadas hacia fuera a través de la salida 6 para el producto. Un mejor efecto se consigue sin embargo con unas entradas 5 para chorros de molienda opuestas entre sí diametralmente por pares, las cuales forman dos chorros de molienda 10 que chocan uno con otro, los cuales producen el desmenuzamiento de las partículas de una manera más intensa que lo que es posible con solamente un chorro de molienda 10, en particular cuando se producen varios pares de chorros de molienda.

30 De manera preferida se utilizan dos o más entradas para los chorros de molienda, de manera preferida toberas de molienda, en particular 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ó 12 entradas para chorros de molienda, que están colocadas en el tercio inferior del alojamiento, preferiblemente con forma cilíndrica, de la cámara de molienda. Estas entradas para los chorros de molienda están dispuestas distribuidas idealmente en un plano y uniformemente a lo largo de la periferia del recipiente de molienda, de manera tal que los chorros de molienda se encuentren todos ellos en un punto en el interior del recipiente de molienda. De manera particularmente preferida, las entradas o respectivamente toberas están distribuidas uniformemente a lo largo de la periferia del recipiente de molienda. En el caso de tres chorros de molienda esto lo constituiría un ángulo de 120° entre las correspondientes entradas o respectivamente toberas. Por lo general se afirma que cuanto más grande sea el recinto de molienda tantas más entradas o respectivamente toberas de molienda se utilizarán.

40 El recinto de molienda puede contener, en una forma preferida de realización del procedimiento conforme al invento, de manera adicional a las entradas para los chorros de molienda, unos orificios de calefacción 5a, de manera preferida en forma de toberas de calefacción, a través de los/las cuales se puede conducir un gas caliente en la fase de calentamiento al molino. Estas/os toberas o respectivamente orificios pueden estar dispuestas/os en el mismo plano – tal como ya se ha explicado con anterioridad – en el mismo plano que el de los orificios o respectivamente de las toberas de molienda 5. Puede(n) estar contenido/a(s) uno(a), pero de manera preferida también varios(as), de manera especialmente preferida 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8 orificio(s) o respectivamente tobera(s) de calefacción 5a.

En una forma de realización muy especialmente preferida, el molino contiene dos toberas o respectivamente orificios de calefacción y tres toberas o respectivamente orificios de molienda.

Además, por ejemplo, se puede influir sobre la temperatura de elaboración mediante el empleo de una fuente interna de calefacción 11 entre la disposición de carga 4 del material de molienda y la zona de los chorros de molienda 10, o de una correspondiente fuente de calefacción 12 en la zona situada fuera de la disposición de carga 4 del material de molienda, o por medio de la elaboración de partículas de un material de molienda que por lo demás ya está caliente, que llega a la disposición de carga 4 de material de molienda mediando evitación de pérdidas de calor, para lo cual un tubo de aportación 13 está rodeado por una camisa envolvente 14 aislante de la temperatura. La fuente de calefacción 11 ó 12, en el caso de que ella se emplee, puede ser arbitraria en cuanto a su fundamento y por lo tanto es apta para emplearse de manera orientada a una finalidad y se puede escoger de acuerdo con la disponibilidad en el mercado, por lo que para esto ya no se necesitan explicaciones adicionales.

Para la temperatura es relevante en particular la temperatura del chorro de molienda o de los chorros de molienda 10 y la temperatura del material de molienda debería corresponder por lo menos aproximadamente a esta temperatura de los chorros de molienda.

Para la formación de los chorros de molienda 10 introducidos en la cámara de molienda 3 a través de entradas 5 para chorros de molienda, se utiliza para ello, en el presente ejemplo de realización, un vapor caliente. En este contexto hay que partir del hecho de que el contenido de calor del vapor de agua detrás de la tobera de entrada 9 de la respectiva entrada 5 para los chorros de molienda, no es esencialmente más pequeño que delante de esta tobera de entrada 9. Puesto que la energía necesaria para el desmenuzamiento por impactos debe estar a disposición primariamente como energía de flujo, al contrario de esto la disminución de la presión entre la entrada 15 de la tobera de entrada 9 y su salida 16 será considerable (la energía de presión es convertida de manera amplísima en energía de flujo) y tampoco será insignificante la disminución de la temperatura. En particular, esta disminución de la temperatura debe de ser compensada por medio del calentamiento del material de molienda hasta un grado tal que el material de molienda y el chorro de molienda 10 en la zona del centro 17 de la cámara de molienda 3 tengan la misma temperatura en el caso de por lo menos dos chorros de molienda 10 o en el de un múltiplo de dos chorros de molienda 10 que se encuentran entre ellos.

Acerca de la estructuración y realización de la elaboración del chorro de molienda 10 a base de vapor caliente en particular en forma de un sistema cerrado se remite al documento de solicitud de patente alemana DE 198 24 062 A1, cuyo contenido completo de divulgación a este respecto está recogido aquí en su plena extensión por la presente toma de referencia para la evitación de una mera transferencia idéntica. Mediante un sistema cerrado es posible una molienda de una escoria caliente como material de molienda con un óptimo grado de eficacia.

En el caso de la representación del presente ejemplo de realización, el molino de chorros 1 es representativa de cualquier modo de aportación de un medio de funcionamiento o de un medio de funcionamiento B una disposición de depósito o de producción 18, que constituye por ejemplo un depósito 18a, a partir del cual el medio de funcionamiento o el medio de funcionamiento B se conduce a través de unas disposiciones de conducciones 19 hasta la entrada 5 de los chorros de molienda o las entradas 5 de los chorros de molienda para la formación del chorro de molienda 10 o respectivamente de los chorros de molienda 10.

En particular, partiendo de un molino de chorros 1 equipado con un clasificador neumático 7, siendo considerados y habiendo de entenderse los ejemplos de realización en el presente contexto solo como ilustrativos y no como limitadores, con este molino de chorros 1 que tiene un clasificador neumático dinámico integrado 7 se lleva a cabo un procedimiento para la producción de finísimas partículas. La innovación frente a los molinos de chorros habituales, junto al hecho de que delante de la fase de molienda está conectada una fase de calentamiento, en la que todas las partes que entran en contacto con el vapor son calentadas a una temperatura situada por encima del punto de rocío del vapor, y junto al hecho de que se utiliza un clasificador integrado preferido, consiste en que el número de revoluciones del rotor de clasificación o de la rueda de clasificación 8 del clasificador neumático 7 y la relación de refuerzo interna $V (= D_i/DF)$ se escogen, ajustan o regulan preferiblemente de tal manera que la velocidad periférica de un medio de funcionamiento B junto a un tubo de inmersión o una boca de salida 20, que está asociado/a a una rueda de clasificación 8, alcanza hasta 0,8 veces, preferiblemente hasta 0,7 veces y de manera especialmente preferida hasta 0,6 veces la velocidad del sonido del medio de funcionamiento o del medio de funcionamiento B.

Mediando toma de referencia a la variante antes explicada con vapor caliente como medio de funcionamiento o como medio de funcionamiento B o como una alternativa a esto, es especialmente ventajoso utilizar como medios de funcionamiento unos gases o vapores B, que tienen una velocidad del sonido más alta y en particularmente esencialmente más alta que la del aire (343 m/s). Especialmente, como medio de funcionamiento se utilizan unos gases o vapores B, que tienen una velocidad del sonido de por lo menos 450 m/s. De esta manera se mejoran manifiestamente la producción y el rendimiento de finísimas partículas en comparación con procedimientos que usan otros medios de funcionamiento, como los que se emplean habitualmente según los conocimientos obtenidos en la práctica, y por consiguiente el procedimiento se optimiza en su conjunto.

Como el medio de funcionamiento B se utiliza un fluido, de manera preferida el vapor de agua ya mencionado, pero también hidrógeno gaseoso o helio gaseoso.

5 En una forma preferida de realización, el molino de chorros 1, en cuyo caso se trata en particular de un molino de chorros en lecho fluidizado o de un molino de chorros en lecho denso o de un molino de chorros en espiral, con el clasificador neumático dinámico integrado 7 para la producción de finísimas partículas, está estructurado o ejecutado de un modo correspondiente o provisto de apropiadas disposiciones, de manera tal que el número de revoluciones o de la rueda de clasificación 8 del clasificador neumático 7 y la relación de refuerzo interna $V (= D_i/DF)$ se escogen o ajustan o son regulables o controlables, de tal manera que la velocidad periférica del medio de funcionamiento B junto al tubo de inmersión o a la boca de salida 20 alcance un valor hasta de 0,8 veces, de manera preferida hasta de 0,7 veces y de manera especialmente preferida hasta de 0,6 veces la velocidad del sonido del medio de funcionamiento o del medio de funcionamiento B.

10 Por lo demás, el molino de chorros 1 está equipado preferiblemente con una fuente, por ejemplo la disposición de depósito o de producción 18 para vapor de agua o vapor caliente u otra disposición adecuada de depósito o producción en un medio de funcionamiento B, o está asociada con él una fuente de medio de funcionamiento, a partir de la cual para el funcionamiento se alimenta un medio de funcionamiento B con una velocidad del sonido más alta y en particular esencialmente más alta que la del aire (343 m/s), tal como de manera preferida una velocidad del sonido de por lo menos 450 m/s. Esta fuente de medio de funcionamiento, tal como por ejemplo la disposición de depósito o de producción 18 para vapor de agua o vapor caliente, contiene gases o vapores B para la utilización en el funcionamiento del molino de chorros 1, y ciertamente en particular el vapor de agua ya mencionado más arriba, constituyendo sin embargo el hidrógeno gaseoso o el helio gaseoso unas alternativas preferidas.

20 En particular en el caso de la utilización de un vapor de agua caliente como medio de funcionamiento B es ventajoso prever unas disposiciones de conducciones 19 equipadas con arcos de dilatación (no mostrados), que entonces han de ser designadas también como la conducción para aportación de vapor, hasta las toberas de entrada o de molienda 9, es decir de manera preferida cuando la conducción para aportación de vapor está conectada a una fuente de vapor de agua como disposición de depósito o de producción 18.

25 Otro aspecto ventajoso adicional en el caso del empleo de vapor de agua como medio de funcionamiento B consiste en proveer al molino de chorros 1 de una superficie lo más pequeña que sea posible, o con otras palabras, optimizar el molino de chorros 1 en lo que se refiere a un área de superficie lo más pequeña que sea posible. Precisamente en conexión con el vapor de agua como medio de funcionamiento B, es especialmente ventajoso evitar un intercambio de calor o una pérdida de calor y por consiguiente una pérdida de energía en el sistema. Para esta finalidad sirve también la medida técnica de estructuración alternativa o adicional, a saber la de estructurar los componentes del molino de chorros 1 con el fin de evitar acumulaciones de masas u optimizarlos con este objetivo. Esto puede ser realizado por ejemplo mediando utilización de unas bridas lo más delgadas que sean posibles en las disposiciones de conducciones 19 y para la conexión con ellas.

35 Una pérdida de energía y también otros perjuicios relevantes para la circulación pueden ser amortiguados o evitados además cuando los componentes del molino de chorros 1 están estructurados u optimizados para la evitación de una condensación. Con esta finalidad, pueden estar contenidas incluso unas disposiciones especiales (no mostradas) para la evitación de condensaciones. Por lo demás, es ventajoso que los caminos de circulación estén por lo menos ampliamente exentos de resaltos o estén optimizados en este sentido. En otras palabras, con estas variantes de realización individualmente o en cualesquiera combinaciones se cambia el principio de evitar la mayor parte que sea posible o la totalidad de lo que se puede volver frío y donde se puede establecer por consiguiente una condensación.

45 Además es ventajoso y por lo tanto preferido que el rotor de clasificación tenga una altura interior libre creciente con un radio decreciente, por lo tanto en dirección a su eje, siendo en particular el área de superficie del rotor de clasificación atravesada por la corriente, por lo menos aproximadamente constante. En primer lugar o de manera alternativa, puede estar prevista una cámara de salida para el material fino, que tiene en la dirección de circulación un ensanchamiento de la sección transversal.

Una forma de realización especialmente preferida consiste, en el caso del molino de chorros 1, en que el rotor de clasificación 8 tiene un tubo de inmersión 20 recambiable, que gira conjuntamente.

Seguidamente se explican, haciendo referencia a las Fig. 2 y 3, detalles y variantes adicionales de formas de realización preferidas del molino de chorros 1 y de sus componentes.

50 El molino de chorros 1 contiene de manera preferida, tal como se puede deducir de la representación esquemática en la Fig. 2, un clasificador neumático integrado 7, en cuyo caso se trata, por ejemplo al referirse a tipos constructivos del molino de chorros 1 como molino de chorros en lecho fluidizado o como molino de chorros en lecho denso o como molino de chorros en espiral, de un clasificador neumático dinámico 7 que está dispuesto ventajosamente en el centro de la cámara de molienda 3 del molino de chorros 1. Dependiendo del caudal volumétrico del gas de molienda y del número de revoluciones del clasificador se puede influir sobre la finura pretendida del material de molienda.

- En el caso del clasificador neumático 7 del molino de chorros 1 de acuerdo con la Fig. 2, todo el clasificador neumático 7 vertical es rodeado por un alojamiento 21 del clasificador, que se compone en lo esencial de la parte superior 22 del alojamiento y de la parte inferior 23 del alojamiento. La parte superior 22 del alojamiento y la parte inferior 23 del alojamiento están provistas, junto al borde superior o respectivamente inferior, de sendas bridas periféricas 24 o respectivamente 25 dirigidas hacia fuera. Las dos bridas periféricas 24 y 25 están situadas una sobre otra en el estado montado o funcional del clasificador neumático 8 y son fijadas recíprocamente mediante medios apropiados. Unos medios apropiados para la fijación son por ejemplo uniones por atornillamiento (no mostradas). Como medios de fijación soltables pueden servir también unas pinzas (no mostradas) o unos elementos similares.
- En un sitio prácticamente arbitrario de la periferia de las bridas, ambas bridas periféricas 24 y 25 están unidas una con otra mediante una articulación 26 de manera tal que la parte superior 22 del alojamiento, después de haber soltado los medios de unión de las bridas con respecto a parte inferior 23 del alojamiento, puede ser hecha bascular hacia arriba en la dirección de la flecha 27 y la parte superior 22 del alojamiento es accesible desde abajo así como la parte inferior 23 del alojamiento es accesible desde arriba. La parte inferior 23 del alojamiento, por su parte, está estructurada en dos partes y se compone en lo esencial del alojamiento cilíndrico 28 del recinto de clasificación con la brida periférica 25 junto a su extremo abierto superior y con un cono de descarga 29, que se estrecha hacia abajo en forma cónica. El cono de descarga 29 y el alojamiento 28 del recinto de clasificación están situados uno sobre otro con unas bridas 30 y 31 junto al extremo superior o respectivamente inferior, y las dos bridas 30, 31 del cono de descarga 29 y del alojamiento 28 del recinto de clasificación están unidas entre sí, igual a como lo están las bridas periféricas 24, 25, mediante unos medios de fijación soltables (no mostrados). El alojamiento 21 del clasificador, compuesto de esta manera, está colgado en o junto a unos brazos de soporte 28a, varios de los cuales están distribuidos distanciados de la manera más uniforme que sea posible en torno a la periferia del alojamiento 21 del clasificador neumático 7 del molino de chorros 1 y se aplican al alojamiento cilíndrico 28 del recinto de clasificación.
- Una parte esencial de las construcciones internas del alojamiento del clasificador neumático 7 es a su vez la rueda de clasificación 8 con un disco de cubrimiento superior 32, con un disco de cubrimiento inferior 33 situado por el lado de salida de la corriente y distanciada axialmente con respecto a aquel, y con unas paletas 34 con un contorno conveniente, que están dispuestas entre los bordes exteriores de las dos discos de cubrimiento 32 y 33, unidas firmemente con éstos y distribuidas uniformemente en torno a la periferia de la rueda de clasificación 8. En el caso de este clasificador neumático 7 la propulsión de la rueda de clasificación 8 se establece a través del disco de cubrimiento superior 32, mientras que el disco de cubrimiento inferior 33 es el disco de cubrimiento situado por el lado de salida de la corriente. El sistema de apoyo de la rueda de clasificación 8 abarca un árbol 35 de rueda de clasificación impulsado imperativamente de un modo conveniente, que con su extremo superior es conducido hacia fuera del alojamiento 21 del clasificador y con su extremo inferior soporta dentro del alojamiento 21 del clasificador, en apoyo en voladizo de modo solidario en rotación, a la rueda de clasificación 8. La conducción del árbol 35 de rueda de clasificación hacia fuera del alojamiento 21 del clasificador se efectúa en un par de planchas elaboradas 36, 37, que cierran al alojamiento 21 del clasificador junto al extremo superior de un segmento extremo 38 del alojamiento que discurre en forma de tronco de cono hacia arriba, que conducen al árbol 35 de la rueda de clasificación y hermetizan este paso a través del árbol sin obstáculo para los movimientos de rotación del árbol 35 de la rueda de clasificación. Convenientemente, la plancha superior 36 está asociada como una brida de modo solidario en rotación con el árbol 35 de la rueda de clasificación y puede estar apoyada a través de unos cojinetes de rotación 35a de manera capaz de girar sobre la plancha inferior 37, que a su vez está asociada con un segmento extremo 38 del alojamiento. La cara inferior del disco de cubrimiento 33 por el lado de salida de la corriente está colocada en el plano común entre las bridas periféricas 24 y 25, de manera tal que la rueda de clasificación 8 está dispuesta en su totalidad dentro de la parte superior abatible 22 del alojamiento. En la zona del segmento extremo cónico 38 del alojamiento, la parte superior 22 del alojamiento tiene, además de ello, una boca de tipo tubular 39 para la carga de productos del sistema de carga 4 de material de molienda, cuyo eje longitudinal discurre paralelamente al eje de rotación 40 de la rueda de clasificación 8 y a su árbol de propulsión o de rueda de clasificación 35, y que está dispuesto situado radialmente hacia fuera junto a la parte superior 22 del alojamiento, alejado en la mayor distancia que sea posible de este eje de rotación 40 de la rueda de clasificación 8 y de su árbol 35 de propulsión o de rueda de clasificación.
- En una forma de realización especialmente preferida de acuerdo con las Figuras 2a y 3a el clasificador neumático integrado 1 contiene una rueda de clasificación 8 y un árbol 35 de rueda de clasificación así como un alojamiento de clasificador, tal como ya se había explicado. En este caso, entre la rueda de clasificación 8 y el alojamiento 21 del clasificador está definida una rendija 8a de clasificador y entre el árbol de la rueda de clasificación y el alojamiento 21 del clasificador está formada una conducción pasante 35b por el árbol (véanse acerca de ello las Fig. 2a y 3a). En particular partiendo de un molino de chorros 1 provisto de uno de tales clasificadores neumáticos 7, habiendo de entenderse los ejemplos de realización referentes a esto en el presente contexto solo a modo de ejemplo y no como limitadores, con este molino de chorros 1, con un clasificador neumático dinámico integrado 7 se lleva a cabo un procedimiento para la producción de finísimas partículas. La innovación frente a los molinos de chorros habituales consiste en tal caso, junto al hecho de que el recinto de molienda es calentado antes de la fase de molienda a una temperatura situada por encima del punto de rocío del vapor, en que un barrido de rendijas de la rendija 8a del

clasificador y/o la conducción pasante 35b por el árbol se efectúa con gases comprimidos de baja energía. La particularidad de esta forma de realización es precisamente la combinación de la utilización de estos gases comprimidos de baja energía con el vapor caliente rico de energía, con el que se alimenta el molino a través de las entradas para los chorros de molienda, en particular unas toberas de molienda, o unas toberas de molienda contenidas allí. Pasan a emplearse por consiguiente al mismo tiempo unos medios de alta energía y unos medios de baja energía.

Tanto en la forma de realización de acuerdo con las Figuras 2 y 3 o respectivamente 2a y 3a el alojamiento 21 del clasificador recibe a la boca de salida 20 de forma tubular dispuesta con el mismo eje con respecto a la rueda 8 de clasificación, cuya boca está situada con su extremo superior apretadamente por debajo del disco de cubrimiento 33 situado por el lado de la salida de la corriente de la rueda de clasificación 8, pero sin estar unida con éste. Junto al extremo inferior de la boca de salida 20 estructurada en forma de tubo está colocada con el mismo eje una cámara de salida 41, que también es de forma tubular, pero cuyo diámetro es esencialmente mayor que el diámetro de la boca de salida 20 y que en el presente ejemplo de realización tiene una magnitud por lo menos doble 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 manifiesto salto de diámetros. La boca de salida 20 está introducida en una plancha de cubrimiento superior 42 de la cámara de salida 41. Por abajo, la cámara de salida 41 está cerrada por una tapa 43 desmontable. La unidad constructiva a base de la boca de salida 20 y la cámara de salida 41 está sostenida en varios brazos de soporte 44, que están distribuidos en forma de estrella uniformemente en torno a la periferia de la unidad constructiva, que con sus extremos superiores en la zona de la boca de salida 20 están unidos firmemente con la unidad constructiva y que con sus extremos inferiores están fijados al alojamiento 21 del clasificador.

La boca de salida 20 está rodeada por un alojamiento anular 45 con forma cónica, cuyo diámetro exterior mayor, inferior, corresponde por lo menos aproximadamente al diámetro de la cámara de salida 41 y cuyo diámetro exterior más pequeño, superior, corresponde por lo menos aproximadamente al diámetro de la rueda de clasificación 8. Junto a la pared cónica del alojamiento anular 45 terminan los brazos de soporte 44 y están unidos firmemente con esta pared, la cual por su lado es nuevamente una parte componente de la unidad constructiva a base de la boca de salida 20 y la cámara de salida 41.

Los brazos de soporte 44 y al alojamiento anular 45 son partes componentes de la disposición de aire de barrido (no mostrada), impidiendo el aire de barrido la penetración de materia desde el recinto interno del alojamiento 21 del clasificador dentro de la rendija entre la rueda de clasificación 8 o con mayor exactitud su disco de cubrimiento inferior 3 y la boca de salida 20. Con el fin de dejar que este aire de barrido llegue al alojamiento anular 45 y desde allí a la rendija que se ha de mantener despejada, los brazos de soporte 44 están estructurados en forma de tubos, son conducidos con sus tramos extremos exteriores a través de la pared del alojamiento 21 del clasificador y están conectados a través de un filtro de succión 46 con una fuente de aire de barrido (no mostrada). El alojamiento anular 45 está cerrado hacia arriba por una placa perforada 47 y la propia rendija puede ser ajustable por medio de un disco anular desplazable axialmente en la zona situada entre la placa perforada 47 y el disco de cubrimiento inferior 33 de la rueda de clasificación 8.

La disposición de salida desde la cámara de salida 41 es formada por un tubo 48 para la descarga del material fino, que está introducido desde fuera hacia dentro del alojamiento 21 del clasificador y está conectado en disposición tangencial con la cámara de salida 41. El tubo 48 para la descarga del material fino es una parte componente de la disposición de salida 6 del producto. El revestimiento de la embocadura del tubo 48 para la descarga del material fino junto a la cámara de salida 41 sirve como un cono repelente 49.

Junto al extremo inferior del segmento extremo cónico 38 del alojamiento del segmento extremo cónico 38 están asociadas en disposición horizontal una espiral 50 para la entrada del aire de clasificación y una disposición 51 para la descarga del material grueso. La dirección de rotación de la espiral 50 para la entrada del aire de clasificación es opuesta a la dirección de rotación de la rueda de clasificación 8. La disposición 51 para la descarga del material grueso está asociada de manera desmontable con el tramo extremo 38 del alojamiento, estando asociada con el extremo inferior del segmento extremo 38 del alojamiento una brida 52 y estando asociada con el extremo superior de la disposición 51 para la descarga del material grueso una brida 53 y estando ambas bridas 52 y 53 a su vez unidas entre sí de manera soltable mediante unos medios conocidos, cuando el clasificador neumático 7 está presto para el funcionamiento.

La zona de dispersión que se ha de estructurar es designada con 54. Unas bridas (biseladas) elaboradas en la arista interna para una conducción limpia de la corriente circulante y un revestimiento sencillo se designan con 55.

Finalmente, todavía junto a la pared interior de la boca de salida 20 un tubo protector 56 recambiable está colocado como pieza de desgaste y un tubo protector 57 recambiable correspondiente puede estar colocado junto a la pared interna de la cámara de salida 41.

Al comienzo del funcionamiento del clasificador neumático 7 en el estado de funcionamiento que se ha representado, a través de la espiral 50 para la entrada del aire de clasificación se introduce aire de clasificación en el

clasificador neumático 7 bajo un gradiente de presión y con una velocidad de entrada escogida de modo correspondiente a la finalidad pretendida. Como consecuencia de la introducción del aire de clasificación por medio de una espiral, en particular en vinculación con la conicidad del segmento extremo 38 del alojamiento, el aire de clasificación sube en forma de espiral hacia arriba en la zona de rueda de clasificación 8. Al mismo tiempo el "producto" a base de partículas de materiales sólidos con masas diversas es introducido a través de la boca 39 para la carga del producto dentro del alojamiento 21 del clasificador. De este producto, el material grueso, es decir la porción de partículas con mayor masa llega en contra del aire de clasificación a la zona de la disposición 51 para la descarga del material grueso, y es puesto a disposición para la elaboración ulterior. El material fino, es decir la porción de partículas con menor masa, es mezclado con el aire de clasificación, llega desde fuera hacia dentro radialmente a través de la rueda de clasificación 8 a la boca de salida 20, a la cámara de salida 41 y finalmente a través de un tubo 48 para la salida del material fino en una disposición 58 para la salida o descarga de material fino así como desde allí a un filtro, en el que el medio de funcionamiento es separado en forma de un fluido, tal como por ejemplo aire, y un material fino. Los componentes más gruesos del material fino son lanzados por centrifugación radialmente desde la rueda de clasificación 8 y añadidos y mezclados con el material grueso, con el fin de abandonar el alojamiento 21 del clasificador junto con el material grueso o circular dentro del alojamiento 21 del clasificador durante tanto tiempo hasta que éste se haya convertido en un material fino con una granulación tal que se descargue junto con el aire de clasificación.

Como consecuencia del ensanchamiento abrupto de la sección transversal desde la boca de salida 20 hasta la cámara de salida 41 tiene lugar allí una manifiesta disminución de la velocidad de circulación de la mezcla de aire y material fino. Esta mezcla llegará por lo tanto con una muy pequeña velocidad de circulación a través de la cámara de salida 41 pasando por el tubo 48 para la salida de material fino, hasta la disposición 58 para la salida del material fino y producirá abrasión solamente en pequeño grado junto a la pared de la cámara de salida 41. Por lo tanto, el tubo protector 57 es también sólo una medida técnica a lo sumo preventiva. La velocidad de circulación en la rueda de clasificación 8, alta por motivos de una buena técnica de separación, predomina sin embargo todavía en la boca de descarga o salida 20 y por lo tanto el tubo protector 56 es más importante que el tubo protector 57. Es especialmente importante el salto de diámetros con un ensanchamiento del diámetro en la transición desde la boca de salida 20 a la cámara de salida 41.

Por lo demás, el clasificador neumático 7 puede ser a su vez bien conservado mediante la subdivisión del alojamiento 21 del clasificador del modo descrito y la asociación de los componentes del clasificador a los alojamientos parciales individuales, y los componentes que se han vuelto dañados se pueden recambiar con un gasto relativamente pequeño dentro de unos cortos periodos de tiempo de conservación.

Mientras que en la representación esquemática de la Fig. 2 o respectivamente 2a la rueda de clasificación 8 está representada con los dos discos de cubrimiento 32 y 33 y con la corona de paletas 59 dispuesta entre éstos, con las paletas 34 todavía en una forma usual ya conocida con discos de cubrimiento 32 y 33 paralelos y con superficies paralelas, en la Fig. 3 o respectivamente 3a la rueda de clasificación 8 se representa para otro ejemplo de realización del clasificador neumático 7 de un perfeccionamiento ventajoso.

Esta rueda de clasificación 8 de acuerdo con la Fig. 3 o respectivamente 3a contiene, adicionalmente a la corona de paletas 59 con las paletas 34, el disco de cubrimiento superior 32 y el disco de cubrimiento 33 inferior por el lado de la salida de la corriente, distanciado axialmente con respecto a aquél, y es capaz de girar en torno al eje de rotación 40 y por consiguiente en torno al eje longitudinal del clasificador neumático 7. La extensión diametral de la rueda de clasificación 8 es perpendicular al eje de rotación 40, es decir al eje longitudinal del clasificador neumático 7, independientemente de que el eje de rotación 40 y por consiguiente el mencionado eje longitudinal estén situados perpendicularmente o discurren horizontalmente. El disco de cubrimiento inferior 33 por el lado de la salida de la corriente rodea concéntricamente a la boca de salida 20. Las paletas 34 están unidas con los dos discos de cubrimiento 33 y 32. Los dos discos de cubrimiento 32 y 33 están ahora estructurados cónicamente, diferenciándose del estado de la técnica, y ciertamente de modo preferido de tal manera que la distancia del disco de cubrimiento superior 32 desde el disco de cubrimiento 33 por el lado de la salida de la corriente desde la corona 59 de las paletas 34 hacia dentro, es decir en dirección al eje de rotación 40, se hace mayor y ciertamente de modo preferido de una manera continua, tal como por ejemplo en forma lineal o no lineal, y con una ventaja adicional de tal manera que el área de la superficie de la envoltura del cilindro recorrida por la corriente permanezca por lo menos aproximadamente constante para cada uno de los radios entre las aristas de salida de paletas y la boca de salida 20. La velocidad de salida de la corriente que se hace más pequeña como consecuencia de que el radio se va haciendo más pequeño en el caso de las soluciones conocidas, permanece por lo menos aproximadamente constante en el caso de esta solución al problema.

Aparte de la variante, explicada precedentemente y en las Fig. 3 y 3a de la estructuración del disco de cubrimiento superior 32 y del disco de cubrimiento inferior 33 es también posible que solamente uno de estos dos discos de cubrimiento 32 o 33 esté estructurado cónicamente del modo explicado y que el otro disco de cubrimiento 33 o respectivamente 32 sea plano, tal como se da el caso esto en conexión con el ejemplo de realización según la Fig. 2 para ambos discos de cubrimiento 32 y 33. En particular, en tal caso la forma del disco de cubrimiento con superficies paralelas puede ser por lo menos de manera aproximada, tal que el área de superficie de la envoltura del

cilindro recorrida por la corriente permanezca constante para cada uno de los radios entre las aristas de salida de las paletas y la boca de salida 20.

5 Una etapa esencial para el ajuste de la densidad de grupos silanoles y la disposición de los grupos silanoles sobre la superficie del ácido silícico de precipitación es, junto a la precipitación, en la que se constituye la estructura en forma de cadena, es el atemperamiento que se ha de llevar a cabo en la etapa 5. Este atemperamiento se puede llevar a cabo de un modo discontinuo (por tandas) o continuo. Para el atemperamiento se puede utilizar p.ej. un reactor de lecho turbulento, de lecho fluido o de tubo rotatorio. En tal caso hay que prestar atención a que durante el atemperamiento se asegure una distribución homogénea de la temperatura y una atmósfera homogénea del gas de proceso, de manera tal que todas las partículas del ácido silícico de precipitación sean sometidas a las mismas condiciones. El gas de proceso debe tener una suficiente concentración de vapor de agua. De manera preferida, la concentración de vapor de agua es de 10 a 95 % en volumen, de manera especialmente preferida de 40 a 90 % en peso, y de manera muy especialmente preferida de 50 a 90 % en peso.

15 En particular en el caso de la utilización de un reactor de tubo rotatorio hay que prestar atención a que reinen en todos los sitios las mismas temperaturas, es decir que no existan ningunas "zonas refrigeradas", en las cuales se podría condensar el vapor de agua. Mediante el vapor de agua condensado se puede llegar a una conglomeración de los ácidos silícicos de precipitación. Las condiciones especiales en el caso del atemperamiento conforme al invento aseguran por lo tanto también que un ácido silícico de precipitación, ya molido antes del atemperamiento, no tenga que ser molido todavía una vez más después del atemperamiento, es decir que no se formen aglomeraciones ni conglomeraciones, que tendrían que ser eliminadas de nuevo por medio de una molienda después del atemperamiento.

20 De manera preferida se utiliza un reactor de lecho turbulento o un reactor de lecho fluido. Como un lecho turbulento hay que entender lo siguiente:

25 Cuando un material a granel de grano fino, que se apoya sobre unos platos horizontales perforados, es atravesado desde abajo por una corriente de gases, se ajusta en determinadas condiciones de circulación un estado que se asemeja al de un líquido hirviendo; la capa lanza hacia fuera burbujas; las partículas del material a granel se encuentran dentro de la capa en un movimiento turbulento constante hacia arriba y hacia abajo y de esta manera permanecen en cierto modo en el estado de suspensión. Por lo tanto se habla también de un lecho en suspensión, de un lecho turbulento, de un lecho fluido así como de una fluidización. La superficie grande, vinculada con ello, del material turbulento facilita también la desecación y el atemperamiento de cuerpos sólidos.

30 Es importante que durante el atemperamiento todas las partículas del ácido silícico de precipitación estén sometidas a la misma temperatura y al mismo gas de proceso. Las diferencias de temperatura entre los sitios más calientes y más fríos deben ser lo más pequeñas que sean posibles. Por lo tanto tampoco la temperatura de los cartuchos de filtro debe estar situada por debajo de la temperatura del producto.

35 De manera muy especialmente preferida el atemperamiento en la etapa 5 del procedimiento conforme al invento se efectúa de acuerdo con las etapas parciales 5a) hasta 5e) subsiguientes:

- 5a. Introducción y relleno del ácido silícico de precipitación dentro del reactor de lecho turbulento;
- 5b. Calentamiento previo del reactor a 300 hasta 800 °C, realizándose al mismo tiempo que el reactor es atravesado por un gas inerte y/o por una mezcla de nitrógeno y aire, de tal manera que se ajusta una velocidad de fluidización de 0,02 a 0,06 m/s;
- 40 5c. Alimentación de una mezcla gaseosa I a base de vapor de agua y de un gas inerte, p.ej. nitrógeno, o de una mezcla gaseosa II a base de vapor de agua, de un gas inerte y de aire a 300 hasta 800 °C durante un período de tiempo de 0,25 a 6 h, atravesando la mezcla gaseosa el reactor con una velocidad de fluidización de 0,02 a 0,06 m/s y teniendo las mezclas gaseosas I y II una concentración de vapor de agua de 10 a 95 % en volumen y en el caso de la mezcla gaseosa II un contenido de oxígeno de 0,01 a 21 % en volumen;
- 45 5d. Interrupción de la adición de vapor y expulsión del vapor por medio de un gas inerte, p.ej. nitrógeno, y/o de una mezcla de un gas inerte y aire a 300 a 800 °C, atravesando el gas o respectivamente la mezcla gaseosa el reactor con una velocidad de fluidización de 0,02 a 0,06 m/s y, en el caso de la utilización de la mezcla de un gas inerte y aire, teniendo ésta un contenido de oxígeno de 0,01 a 21 % en volumen;
- 50 5e. Enfriamiento del ácido silícico de precipitación atemperado hasta la temperatura ambiente en una atmósfera seca de proceso, realizándose en el caso de la utilización de una mezcla de un gas inerte y aire, que ésta tiene un contenido de oxígeno de 0,01 a 21 % en volumen.

5 En tal caso, después de la introducción y del relleno del ácido silícico de precipitación en el reactor de lecho turbulento (etapa parcial 5a)), el reactor es calentado en la etapa parcial 5b) a una temperatura de funcionamiento de 300 a 800 °C, de manera preferida de 350 a 690 °C y de manera especialmente preferida de 400 a 650 °C. Durante el proceso de calentamiento, el reactor es atravesado por un gas inerte, de manera preferida nitrógeno y/o por una mezcla de un gas inerte y aire seco, de tal manera que se ajusta una velocidad de fluidización de 0,02 a 0,06 m/s.

10 Después de haberse alcanzado la temperatura de funcionamiento, en la etapa parcial 5c) una mezcla gaseosa I a base de vapor de agua y de un gas inerte, de manera preferida nitrógeno, o una mezcla gaseosa II a base de vapor de agua, de un gas inerte y de aire, se conduce durante un período de tiempo de 0,25 a 6 h, de manera preferida de 0,5 a 5 h, de manera especialmente preferida de 1 a 4 h, de manera muy especialmente preferida de 2 a 4 h a través del reactor. La velocidad de fluidización de la mezcla gaseosa es de 0,02 a 0,06 m/s. Las mezclas gaseosas I y II tienen una concentración de vapor de agua de 10 a 95 % en volumen, de manera preferida de 40 a 90 % en peso, de manera muy especialmente preferida de 50 a 90 % en peso y, en el caso de la mezcla gaseosa II, ésta tiene un contenido de oxígeno de 0,01 a 21 % en volumen.

15 El material obtenido después de la etapa 5 o de la etapa 6 es acidificado a un pH = 3 - 5, estando excluido un pH de 4 - 5. Esto se efectúa de manera preferida con un agente de acidificación gaseoso, de manera especialmente preferida con ácido clorhídrico gaseoso y/o HBr gaseoso y/o óxidos de nitrógeno y/o SO₃ evaporado y/o SOCl₂ evaporado.

20 En una primera forma de realización del procedimiento conforme al invento, la acidificación se lleva a cabo mediante puesta en contacto de por lo menos un agente de acidificación con el ácido silícico de precipitación obtenido después de la etapa 5 o 6.

25 En una segunda forma de realización, la acidificación se efectúa a través de la mezcladura de una fracción acidificada con otra fracción no acidificada del ácido silícico de precipitación conforme al invento. En esta forma de realización, el material obtenido después de la etapa 5 ó 6 es distribuido en una fracción A y una fracción B. La fracción A es acidificada mediante puesta en contacto con un agente de acidificación, de manera preferida HCl gaseoso. Después de la acidificación, la fracción A es barrida opcionalmente con un gas inerte, de manera especialmente preferida nitrógeno. La fracción A es acidificada de manera preferida a un valor del pH de 2 - 4, estando excluido el valor de pH de 4. A la fracción acidificada A se le añade seguidamente tanta cantidad de material de la fracción B hasta que se establezca un valor del pH de 3 - 5, estando excluido un valor del pH de 4 - 5.

30 El proceso de la acidificación y de la mezcladura se puede repetir durante tanto tiempo hasta que se alcance el deseado valor del pH.

Independientemente de que la acidificación se lleve a cabo según la forma de realización 1 ó 2, después de haberse efectuado la acidificación se puede efectuar un barrido con un gas inerte, de manera preferida nitrógeno, con el fin de eliminar los restos del agente de acidificación existentes sobre la superficie del ácido silícico de precipitación.

35 Los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se pueden utilizar en masas de estanqueidad, en particular en un caucho de silicona o respectivamente en masas de estanqueidad de siliconas y de manera especialmente preferida en masas de estanqueización RTV-1K. El uso es posible en diferentes sistemas de reticulación, p.ej. que se reticulan con acetoxi, que se reticulan con alcoxi o que se reticulan con oximas. Estos sistemas encuentran uso p.ej. en la industria de la construcción como masas de estanqueización de juntas, en la industria del automóvil como material adhesivo y de estanqueidad y como masas de revestimiento p.ej. para tejidos textiles.

40

Las condiciones de reacción y los datos físicos/químicos de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se determinan con los siguientes métodos:

Determinación del contenido de materiales sólidos de tortas de filtro

45 De acuerdo con este método el contenido de materiales sólidos de tortas de filtro se determina por eliminación de las porciones volátiles a 105 °C.

Para esto, en una cubeta de porcelana tarada y secada (con un diámetro de 20 cm) se pesan e introducen 100,00 g de la torta de filtro (pesaje de entrada E). Eventualmente la torta de filtro es desmenuzada con una espátula con el fin de obtener trozos más descohesionados de como máximo 1 cm³. La muestra es secada a 105 ± 2 °C en un armario de desecación hasta llegar a la constancia del peso. A continuación la muestra es enfriada en un armario desecador con gel de sílice como agente de desecación a la temperatura ambiente. El pesaje de salida A es determinado gravimétricamente.

50

El contenido de materiales sólidos (FG) se determina en % de acuerdo con

$$FG = A / E * 100 \%,$$

Con A = pesaje de salida en g y E = pesaje de entrada en g.

Determinación del contenido de materiales sólidos de suspensiones de precipitación

5 El contenido de materiales sólidos de la suspensión de precipitación se determina gravimétricamente después de una filtración de la muestra.

10 100,0 ml de la suspensión de precipitación homogeneizada ($V_{\text{suspensión}}$) se miden a la temperatura ambiente con ayuda de un cilindro de medición aforado. La muestra es filtrada con succión a través de un filtro circular (del TIPO 572, de la entidad Schleicher & Schuell) en un embudo de succión de porcelana, pero no es aspirado hasta sequedad, con el fin de impedir una formación de grietas de la torta de filtro. A continuación, se lava la torta de filtro con 100,0 ml de agua destilada. La torta del filtro lavada es transferida a una cubeta de porcelana tarada y es secada a 105 ± 2 °C en un armario de desecación hasta llegar a la constancia del peso. Después de un enfriamiento a la temperatura ambiente se determina el peso del ácido silícico de precipitación (m_{muestra}).

El contenido de materiales sólidos se determina según:

$$\text{Contenido de materiales sólidos en g/l} = (m_{\text{muestra en g}}) / V_{\text{suspensión en l}}$$

15 Determinación del contenido de materiales sólidos de la alimentación de ácido silícico de precipitación

La alimentación de ácido silícico de precipitación es secada en un aparato secador por IR (infrarrojos) hasta la constancia del peso. La pérdida por desecación se compone predominantemente de la humedad de agua.

20 En una cubeta de aluminio tarada se introducen y rellenan 2,0 g de una alimentación de ácido silícico de precipitación y se cierra la tapa de la unidad de desecación por IR (de la entidad Mettler, tipo LP 16). Después de apretar la tecla de puesta en marcha, empieza la desecación de la suspensión a 105 °C, que se termina automáticamente cuando la disminución del peso por unidad de tiempo queda por debajo del valor de 2 mg / (120 s).

La disminución del peso en % es indicada directamente por el aparato en el caso de la elección de la modalidad de 0-100 %. El contenido de materiales sólidos se establece según

$$\text{Contenido de materiales sólidos en \%} = 100 \% - \text{disminución del peso en \%}.$$

25 Determinación del valor del pH

La determinación del valor del pH del ácido silícico de precipitación se efectúa en forma de una suspensión acuosa al 5 % a la temperatura ambiente apoyándose en la norma DIN EN ISO 787-9. Frente a los datos preestablecidos de esta norma se modificaron los pesajes de entrada (5,00 g de ácido silícico de precipitación por 100 ml de agua desionizada).

30 Determinación de la conductividad eléctrica

La determinación de la conductividad eléctrica de un ácido silícico de precipitación se lleva a cabo en forma de una suspensión acuosa al 4 % a la temperatura ambiente apoyándose en la norma DIN EN ISO 787-14. Frente a los datos preestablecidos de esta norma, se modificaron los pesajes de entrada (4,00 g de ácido silícico de precipitación por 100 ml de agua desionizada).

35 Determinación de la humedad o de la pérdida por desecación

La humedad de un ácido silícico de precipitación se determinan apoyándose en la norma ISO 787-2 después de una desecación durante 2 horas a 105°C en un armario de desecación con aire circulante. Esta pérdida por desecación se compone predominantemente de la humedad del agua.

40 Determinación de la pérdida por calcinación

De acuerdo con este método se determina la pérdida de peso de un ácido silícico de precipitación apoyándose en la norma DIN ISD 3262-1 a 1.000°C. A esta temperatura se desprenden el agua combinada física y químicamente así como otros componentes volátiles. La humedad (TV) de la muestra examinada se determina de acuerdo con el

método precedentemente descrito "Determinación de la humedad o respectivamente de la pérdida por desecación" apoyándose en la norma DIN EN ISO 787-2.

5 0,5 g del ácido silícico en forma de polvo, con forma esférica o granular, se pesan con una precisión de 0,1 mg e introducen en un crisol tarado de porcelana, previamente calcinado (pesaje de entrada E). La muestra se calienta durante 2 h a 1.000 ± 50 °C en un horno de mufla. A continuación, el crisol de porcelana se enfría a la temperatura ambiente en un armario de desecación con gel de sílice como medio de desecación. El pesaje de salida A se determina gravimétricamente.

10 Se obtiene la pérdida por calcinación (DIN) GV en % según

$$GV = (1 - A / F) * 100.$$

15 F significa el pesaje de entrada corregido en g referido a la sustancia seca y se calcula de acuerdo con

$$F = E * (1 - TV / 100)$$

20 En los cálculos, significan A = el pesaje de salida en g, E = el pesaje de entrada en g y TV = la pérdida por desecación en %.

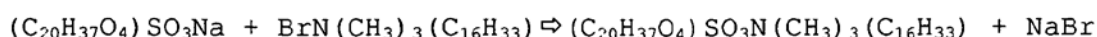
Determinación de la superficie de BET

25 La superficie específica de nitrógeno (denominada en lo sucesivo superficie de BET) del ácido silícico de precipitación en forma de polvo, de forma esférica o granular se determina apoyándose en la norma ISO 5794-1 / anejo D con el aparato TRISTAR 3000 (de la entidad Micromeritics) según la determinación de puntos múltiples de acuerdo con la norma DIN-ISO 9277.

Determinación de la superficie de CTAB

30 El método se basa en la absorción de CTAB (bromuro de N-hexadecil-N,N,N-trimetil-amonio) junto a la superficie "externa" del ácido silícico de precipitación apoyándose en la norma ASTM 3765, o respectivamente NFT45-007 (capítulo 5.12.1.3).

35 La absorción de CTAB se efectúa en una solución acuosa mediando agitación y tratamiento con ultrasonidos. El CTAB no adsorbido, en exceso, se determina mediante retrovaloración con NDSS (una solución de dioctil-sulfosuccinato de sodio, = solución "Aerosol OT") con un Titroprozessor (procesador de valoración), estando dado el punto final por el máximo del enturbiamiento de la solución y siendo determinado con un fototrodo (Phototrode). La temperatura durante todas las operaciones llevadas a cabo es de 23 – 25 °C, con el fin de impedir una separación de CTAB por cristalización. La retrovaloración se basa en la siguiente ecuación de reacción:



NDSS

CTAB

Aparatos

40 Titroprozessor METTLER Toledo tipo DL 55 y Titroprozessor METTLER Toledo tipo DL 70, equipados en cada caso con: un electrodo de pH, producto fabricado de Mettler, tipo DG 111 y un fototrodo, producto fabricado de Mettler, tipo DP 550

45 Un vaso de precipitados para valoración, con una capacidad de 100 ml a base de un polipropileno

Un recipiente de vidrio para valoración, con una capacidad de 150 ml, provisto de una tapa

50 Un aparato de filtración a presión, con una capacidad de 100 ml

Un filtro de membranas a base de nitrato de celulosa, con un tamaño de poros de 0,1 µm, un diámetro Ø de 47 mm, p.ej. de Whatman (nº de encargo 7181-004)

Reactivos

55 Las soluciones de CTAB ($C_{CTAB} = 0,015$ mol/l en agua desionizada) y de NDSS (concentración = 0,00423 mol/l en agua desionizada) se adquieren en el estado presto para el uso (de la entidad Bernd Kraft, 47167 Duisburg, nº de encargo 6056.4700 solución de CTAB 0,015 mol/l; nº de encargo 6057.4700 solución de NDSS 0,00423 mol/l), se conservan a 25 °C y se consumen en el transcurso de un mes.

Realización

1. Valoración a ciegas

5 El consumo de una solución de NDSS para la valoración de 5 ml de una solución de CTAB ha de comprobarse 1 x (una vez) por día antes de cada serie de mediciones. Para esto, el fototrodo, antes del comienzo de la valoración, es ajustado a 1.000 ± 20 mV (correspondiendo a una transparencia de 100 %).

10 Se añaden con pipeta exactamente 5,00 ml de una solución de CTAB a un vaso de precipitados para valoración y se añaden a esto 50,0 ml de agua desionizada. Mediando agitación se efectúa la valoración con una solución de NDSS, de acuerdo con el método de medición que sea habitual para el experto en la especialidad, con el Titroprozessor DL 55 hasta llegar al enturbiamiento máximo de la solución. Se determina el consumo V_A de la solución de NDSS en ml. Cada valoración ha de realizarse como una determinación por triplicado.

2. Absorción

10,0 g del ácido silícico de precipitación en forma de polvo, con forma esférica o granulado, con un contenido de humedad de 5 ± 2 % (eventualmente, el contenido de humedad es ajustado por desecación a 105 °C en un armario de desecación o por humectación uniforme) se desmenuzan a lo largo de 30 segundos con un molino (de la entidad Krups, modelo KM 75, artículo nº 2030-70). Exactamente 500,0 mg de la muestra desmenuzada (pesaje de entrada E) se transfieren a un recipiente para valoración con una capacidad de 150 ml provisto de varillas agitadoras magnéticas, y se añaden dosificadamente con exactitud 100,0 ml de una solución de CTAB (T_1). El recipiente de valoración se cierra con una tapa y se agita con un aparato agitador Ultra Turrax T 25 (con un árbol de agitación KV-18G, y un diámetro de 18 mm) a 18.000 rpm (revoluciones por minuto) como máximo durante 1 min hasta la mojadura completa. El recipiente de valoración se atornilla en el Titroprozessor DL 70 y el valor del pH de la suspensión se ajusta con KOH (0,1 mol/l) a un valor de $9 \pm 0,05$.

30 Se efectúa un tratamiento con ultrasonidos durante 4 minutos de la suspensión en el recipiente para valoración dentro de un baño de ultrasonidos (de la entidad Bandelin, Sonorex RK 106 S, 35 kHz, 100 W efectivos o respectivamente una potencia de punta de 200 W) a 25 °C. A continuación se efectúa una inmediata filtración a presión a través de un filtro de membrana con una presión de nitrógeno de 1,2 bares. La fracción previa de 5 ml se desecha.

3. Valoración

35 5,00 ml del material filtrado restante se añaden con pipeta a un vaso de precipitados para valoración con una capacidad de 100 ml y se completan con agua desionizada hasta llegar a 50,00 ml. El vaso de precipitados para valoración se atornilla en el Titroprozessor DL 55 y mediando agitación se efectúa la valoración con una solución de NDSS hasta llegar al enturbiamiento máximo. Se determina el consumo V_B de una solución de NDSS en ml. Cada valoración ha de realizarse como determinación en triplicado.

Cálculo

45
$$CTAB \text{ (no corregido en cuanto a la humedad)} = \frac{V_A - V_B}{V_A} * \frac{C_{CTAB} * M_{CTAB} * T_1 * P}{E}$$

V_A = consumo de una solución de NDSS en ml al realizar la valoración de la muestra a ciegas

50 V_B = consumo de una solución de NDSS en ml al utilizar el material filtrado

C_{CTAB} = concentración de la solución de CTAB en mol/l

55 M_{CTAB} = masa molecular de CTAB = 364,46 g/mol

T_1 = cantidad añadida de solución de CTAB en l

P = espacio ocupado de CTAB = $578,435 \text{ m}^2/\text{g}$

60 E = pesaje de entrada de ácido silícico

La superficie de CTAB se refiere al ácido silícico de precipitación anhidro, por lo cual se lleva a cabo la siguiente corrección:

65
$$CTAB = \frac{CTAB \text{ (no corregido en cuanto a humedad)} \text{ en } \text{m}^2/\text{g} * 100 \%}{\text{-----}}$$

100 % – humedad en %

La humedad del ácido silícico de precipitación se determina de acuerdo con el método de “determinación de la humedad” descrito.

5 **Determinación de la absorción de DBP**

La absorción de DBP (índice de DBP), que es una medida de la capacidad de absorción del ácido silícico de precipitación, se determina, apoyándose en la norma DIN 53601, de la siguiente manera:

10 12,50 g de un ácido silícico de precipitación en forma de polvo o de forma esférica que tiene un contenido de humedad de 0 - 10 % (eventualmente el contenido de humedad se ajusta por desecación a 105 °C en el armario de desecación) se añaden a la cámara de la amasadora (artículo número 279061) del Absorptometer (aparato medidor de la absorción) de Brabender “E” (sin amortiguación del filtro de salida del sensor captador de momentos de torsión). En el caso de granulados se utiliza la fracción granulométrica de 1 a 3,15 mm (con tamices de acero inoxidable de la entidad Retsch) (mediante suave compresión sobre los granulados con una espátula de material sintético a través del tamiz con una anchura de poros de 3,15 mm). Mediante constante mezcladura (velocidad de rotación de las paletas de la amasadora 125 rpm) se añade gota a gota a la temperatura ambiente, a través del aparato “Dosimaten Brabender T 90/50” (talato de dibutilo (= DBP) con una velocidad de 4 ml/min, a la mezcla. La introducción en la mezcla se efectúa con un consumo de fuerza solamente pequeño y se vigila con ayuda del indicador digital. Hacia el final de la determinación, la mezcla se vuelve pastosa, lo cual se indica mediante una pendiente pronunciada del consumo de fuerza. En el caso de una indicación de 600 dígitos (momento de torsión de 0,6 Nm) mediante un contacto eléctrico se desconectan tanto la amasadora como también la adición dosificada de DBP. El motor sincrónico para la aportación de DBP está acoplado con un dispositivo contador digital, de manera tal que se puede leer el consumo de DBP en ml.

25 La absorción de DBP se indica en g/100 g y se calcula con ayuda de la siguiente fórmula:

$$DBP = \frac{V * D * 100}{E} * \frac{g}{100 g} + K$$

30 con

DBP = absorción de DBP en g/(100 g)

V = consumo de DBP en ml

35 D = densidad del DBP en g/ml (1,047 g/ml a 20 °C)

E = pesaje de entrada del ácido silícico de precipitación en g

40 K = valor de corrección según la tabla de corrección de humedades en g/100 g.

La absorción de DBP es definida para el ácido silícico de precipitación secado y anhidro. En el caso de utilizarse ácidos silícicos de precipitación húmedos, hay que tomar en consideración el valor de corrección K para el cálculo de la absorción de DBP. Este valor se puede determinar con ayuda de la siguiente tabla de corrección, p.ej. un contenido de agua del ácido silícico de precipitación de 5,8 % significaría una adición de 33 g / (100 g) para la absorción de DBP. La humedad del ácido silícico de precipitación se determina de acuerdo con el método de “determinación de la humedad y respectivamente de la pérdida por desecación”.

Tabla de corrección de humedades para la absorción de ftalato de dibutilo (anhidro)

% de humedad	% de humedad				
	,0	,2	,4	,6	,8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

Determinación por IR

- 5 Mediante una espectroscopia de IR se pueden determinar los diferentes tipos de grupos SiOH (aislados, puenteados, + H₂O). Para la determinación de las intensidades de los diferentes grupos silanoles, los ácidos silícicos de precipitación se miden en forma de capas de polvos. Los valores de la extinción de los diferentes grupos silanoles son divididos (normalizados) por el valor de extinción de la banda de oscilación de la combinación con SiO a 1.870 cm⁻¹.
- 10 La determinación por espectroscopía de IR se efectúa mediante un espectrómetro FT-IR (de infrarrojos con transformada de Fourier) IFS 85 de la entidad Bruker. Para la medición, se utilizan una ventana de monocristales de NaCl (circular d = 25 mm, h = 5 mm) de la entidad K. Korth, de Kiel, un elemento distanciador en 0,5 mm a base de teflón y un soporte para la ventana. El elemento distanciador es colocado sobre una ventana de monocristales de NaCl limpia y pulida. El material de la muestra es espolvoreado entre el elemento distanciador y es cubierto con otra ventana de monocristales de NaCl limpia y pulida, no debiendo estar encerradas ningunas burbujitas de aire. Las dos ventanas de monocristales de NaCl con la capa de polvo se sujetan dentro del soporte para muestras. El soporte para la muestra es llevado a la trayectoria de los rayos IR y el recinto para la muestra se cierra. El recinto para la muestra, antes de la medición, se barre con aire purificado con respecto de vapor de agua y dióxido de carbono. En la modalidad de ajuste se llevó a cabo una "alineación (en inglés "Align")" y se comenzó la medición.
- 15
- 20 La medición se lleva a cabo con los siguientes parámetros:
 Resolución: 2 cm⁻¹
 Velocidad del escáner: 6; 10,51 Hz
 Intervalo de medición: 4.500 cm⁻¹ hasta 100 cm⁻¹
 Función de apodización: Triangular
- 25 Número de las exploraciones: 128

El espectro es expresado en números de onda continuos en el intervalo de números de ondas de 4.000 a 1.400 cm^{-1} .

La relación de extinción $\text{SiOH}_{\text{aislado}}$ se determina de la siguiente manera (Figura 4):

5 En primer lugar se establecen dos líneas de base. Para ello se trazan dos tangentes a la curva de absorción. La primera tangente (1ª línea de base) toca a la curva de absorción por una parte en el intervalo de 4.000 cm^{-1} a 3.800 cm^{-1} y por otra parte en el intervalo de 3.000 cm^{-1} a 2.100 cm^{-1} . En tal caso hay que prestar atención a que la tangente no corte a la curva de absorción ni en el intervalo de 4.000 cm^{-1} a 3.800 cm^{-1} ni tampoco en el intervalo de 3.000 cm^{-1} a 2.100 cm^{-1} . La segunda tangente (2ª línea de base) toca a la curva de absorción por una parte en el intervalo de 2.200 cm^{-1} a 2.000 cm^{-1} así como por otra parte en el intervalo de 1.850 cm^{-1} a 1.650 cm^{-1} . En tal caso
10 hay que prestar atención a que la tangente no corte a la curva de absorción ni en el intervalo de 2.200 cm^{-1} a 2.000 cm^{-1} ni tampoco en el intervalo de 1.850 cm^{-1} a 1.650 cm^{-1} .

Después del establecimiento de las líneas de base, desde el máximo de las bandas relevantes (3.750 y 1.870 cm^{-1}) se traza la perpendicular sobre la respectiva línea de base y se miden en mm las respectivas alturas desde el máximo hasta la línea de base. Se forma el siguiente cociente:

$$15 \quad \text{Relación de extinción } (\text{SiOH}_{\text{aislado}}) = \frac{\text{Altura desde el máximo a la línea de base en mm a } 3.750 \text{ cm}^{-1}}{\text{Altura desde el máximo a la línea de base en mm a } 1.870 \text{ cm}^{-1}}$$

20 De cada muestra se registran seis espectros de IR, midiéndose en cada caso con un nuevo material de muestra. Cada espectro de IR es evaluado en cada caso cinco veces de acuerdo con el modo de proceder precedentemente descrito. La relación de extinción ($\text{SiOH}_{\text{aislado}}$) es indicada finalmente como valor medio de todas las evaluaciones.

Determinación del ángulo de contacto

El ángulo de contacto se determina tal como se ha descrito en la cita de W.T. Yen, R.S. Chahal, T. Salman, Can. Met. Quart., Vol. 12, Nº 3, 1973.

25 Determinación de la densidad de grupos silanoles

En primer lugar se determina la humedad de la muestra del ácido silícico de precipitación de acuerdo con el párrafo "determinación de la humedad o de la pérdida por desecación". Según esto, 2 – 4 g de la muestra (hay que determinar con una precisión de 1 mg) se transfieren a un equipo de vidrio estanco a la presión (matraz de vidrio con un embudo de goteo) con la medición de la presión conectada. Allí, ella se seca durante 1 h a 120° C en vacío (< 1 hPa). A la temperatura ambiente se añaden gota a gota luego a partir de un embudo de goteo aproximadamente 40 ml de una solución al 2 % desgasificada de LiAlH_4 en diglima. Finalmente se añade gota a gota más cantidad de solución hasta que ya no se pueda observar ningún aumento adicional de la presión. El aumento de la presión mediante el hidrógeno resultante en el caso de la reacción del LiAlH_4 con los grupos silanoles del ácido silícico de precipitación es determinado con una precisión de ≤ 1 hPa a través de una medición de la presión (en el caso del volumen conocido por medio de una calibración del equipo efectuada antes de la medición). A partir del aumento de la presión se puede calcular de retorno, a través de la ecuación general de los gases, la concentración de grupos silanoles del ácido silícico de precipitación, habiéndose de tomar en cuenta la humedad del ácido silícico de precipitación. La influencia de la presión de vapor del disolvente ha de corregirse en este caso de una manera correspondiente. A partir de ello, la densidad de grupos silanoles se calcula de la siguiente manera:

$$40 \quad \text{Densidad de grupos silanoles} = \frac{\text{Concentración de grupos silanoles}}{\text{Superficie de BET}}$$

Determinación de la distribución de los tamaños de partículas mediante difracción de rayos láser

45 La determinación de la distribución de los tamaños de partículas se efectúa de acuerdo con el principio de la difracción de rayos láser en un difractómetro de rayos láser (de la entidad Horiba, LA-920).

Primeramente, la muestra de ácido silícico de precipitación se dispersa en 100 ml de agua sin la adición de aditivos dispersivos en un vaso de precipitados con una capacidad de 150 ml (diámetro: 6 cm) de manera tal que resulta una dispersión con una proporción ponderal de 1 % en peso de SiO_2 . Esta dispersión es dispersada después de ello con un dedo de ultrasonidos (del Dr. Hielscher UP400s, Sonotrode H7) intensamente (300 W, de manera no pulsante) durante un período de tiempo de 5 min. Para ello ha de colocarse el dedo de ultrasonidos de tal manera que su extremo inferior se sumerja hasta llegar a aproximadamente 1 cm por encima del fondo del vaso de precipitados. Inmediatamente a continuación del dispersamiento, de una muestra parcial de la dispersión solicitada de

ultrasonidos se determina con el difractómetro de rayos láser (Horiba, LA-920) la distribución de los tamaños de partículas. Para la evaluación con el software (programa lógico) patrón conjuntamente suministrado del Horiba, LA-920, ha de escogerse un índice de refracción relativo de 1,09.

- 5 Todas las mediciones se efectúan a la temperatura ambiente. La distribución de los tamaños de partículas así como las magnitudes relevantes, tales como p.ej. el tamaño de partículas d_{90} se calculan automáticamente por el aparato y se representan gráficamente. Hay tener en cuenta las indicaciones en las instrucciones de manipulación.

Determinación de la densidad apisonada modificada

- 10 En el caso de la determinación "habitual" de la densidad apisonada de acuerdo con la norma DIN EN ISO 787-11 el resultado de la medición puede ser falseado por el hecho de que el ácido silícico de precipitación ya ha experimentado una consolidación previa, p.ej. al envasar. Con el fin de excluir este hecho, se determina para los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento una "densidad apisonada modificada".

- 15 Un embudo de filtración con succión de porcelana provisto de un filtro circular (p.ej. del tipo 598, de la entidad Schleicher + Schüll) (con un tamaño nominal de 110, con un diámetro = 12 cm y una altura = 5,5 cm) es llenado con ácido silícico de precipitación en estado descohesionado hasta llegar a aproximadamente 1 cm por debajo del borde superior y es cubierto con una lámina elástica (Parafilm®). La forma y las dimensiones de la lámina elástica han de escogerse de manera tal que ésta se cierre y delimite del modo más completo que sea posible con el borde del embudo de filtración con succión de porcelana. El embudo de filtración de succión es colocado sobre una botella de aspiración y a continuación se aplica un vacío de - 0,7 bares por el período de tiempo de 5 min. En este caso el ácido silícico de precipitación es compactado uniformemente por la lámina aspirada. Después de esto se ventila cuidadosamente y la placa resultante de ácido silícico de precipitación se retira desde el embudo de succión por desplome en una cubeta de porcelana.

- 25 El material ligeramente desmenuzado de modo previo es redispersado uniformemente a través de un molino centrífugo (ZM 1, de la entidad Retsch, elemento inserto de tamizado de 0,5 mm, etapa 1 de velocidad, sin ningún ciclón y sin ningún elemento inserto de embudo interno) con una cubeta de recogida interna (el ácido silícico de precipitación (educto) es añadido a la disposición de carga del molino lentamente - a razón de aplicación con espátula por aplicación con espátula -, la cubeta de recogida interna del producto no debe estar nunca totalmente llena) (en el sentido de un aerosol de ácido silícico de precipitación / aire). En este caso el consumo de corriente eléctrica del molino no debe de sobrepasar el valor de 3 amperios. En el caso de este proceso se trata menos de una molienda clásica que de un descohesionamiento definido de la estructura del ácido silícico de precipitación (de p.ej. ácidos silícicos de precipitación molidos con chorros de aire), puesto que la entrada de energía es aquí esencialmente más débil que en el caso de una molienda con molino de chorros.

- 35 5 g del material obtenido de esta manera se pesan con una precisión de 0,1 g e introducen en el cilindro aforado de medición con una capacidad de 250 ml del medidor de volumen de apisonado (tipo STAV 2003, de la entidad Engelsmann). Apoyándose en la norma DIN ISO 787-11 se lee en la escala, después de un apisonado repetido 1.250 veces, el volumen resultante del ácido silícico de precipitación en ml.

$$\text{Densidad apisonada modificada en [g/l]} = \frac{5 \text{ g}}{\text{Volumen apisonado en [ml]}} \times \frac{1.000 \text{ ml}}{1 \text{ l}}$$

- 40 Los siguientes Ejemplos deben explicar con mayor detalle el invento, sin limitar su extensión.

El vidrio soluble y el ácido sulfúrico empleados en diferentes lugares en las siguientes prescripciones de los Ejemplos se caracterizan de la siguiente manera:

Vidrio soluble: densidad 1,348 kg/l, 27,0 % en peso de SiO₂, 8,05 % en peso de Na₂O

- 45 Ácido sulfúrico: densidad 1,83 kg/l, 94 % en peso.

Ejemplo 1

- 50 En un recipiente de precipitación con una capacidad de 2 m³ (y un diámetro de 160 cm) provisto de un fondo inclinado, con un sistema agitador de paletas inclinadas MIG y una turbina de cizalladura de fluido Ekato se disponen previamente 1.680 l de agua desionizada y se calientan a 92 °C. Después de haber alcanzado esa temperatura se añaden dosificadamente mediando agitación durante un período de tiempo de 100 min un vidrio soluble con un caudal de dosificación de 3,93 kg/min y un ácido sulfúrico con un caudal de dosificación de 0,526 kg/min. El caudal de dosificación del ácido sulfúrico ha de corregirse eventualmente de tal manera que durante todo el período de tiempo de precipitación se mantenga un valor de pH de 8,5. Después de esto se desconecta la adición

dosificada de vidrio soluble y la suspensión de precipitación se acidifica a un pH de 3 con el mismo caudal de dosificación del ácido sulfúrico. La suspensión de precipitación tiene entonces un contenido de materiales sólidos de 54 g/l.

5 La suspensión obtenida es filtrada con una prensa de filtro de membrana y la torta de filtro es lavada con agua desionizada, hasta que en las aguas de lavado se pueda comprobar una conductividad de < 1 mS/cm. La torta del filtro se presenta entonces con un contenido de materiales sólidos de < 20 %.

10 Antes de la desecación mediante un secador por atomización, la torta del filtro es redispersada con agua desionizada hasta un contenido de materiales sólidos de 8 – 13 %, habiéndose de prestar atención a que ella no sea sometida en tal caso a ningunas intensas fuerzas de cizalladura. La incorporación dosificada de la torta de filtro licuada en el secador por atomización se efectúa de tal manera que la temperatura medida a la salida del secador sea de aproximadamente 150 °C.

15 El material secado por atomización es molido previamente a través de un molino batidor mecánico hasta un tamaño medio de partículas de 10-12 μm . Después de esta molienda previa, el material es molido finísimamente en un molino de chorros opuestos en lecho fluidizado que se hace funcionar con vapor de agua, de acuerdo con las Figuras 1, 2a y 3a a una sobrepresión de 38 bares. Detalles acerca del sistema de molienda (molino) utilizado y acerca del procedimiento de molienda utilizado se pueden tomar de la memoria descriptiva anterior así como de las Figuras 1, 2a y 3a.

20 Para la preparación previa de la propia molienda con vapor de agua sobrecalentado, un molino de chorros opuestos en lecho fluidizado de acuerdo con la Figura 1 con un clasificador neumático dinámico integrado de acuerdo con las Figuras 2a y 3a es calentado primeramente, a través de las dos toberas de calefacción 5a (de las que en la Figura 1 se representa solamente una) que son cargadas con un aire a presión de 10 bares y caliente a 160 °C, hasta llegar a una temperatura de salida desde el molino de aproximadamente 105 °C.

25 Detrás del molino, para la separación del material de molienda, está conectada una instalación de filtración (no mostrada en la Figura 1) cuyo alojamiento de filtro es calentado indirectamente en el tercio inferior a través de serpentines de calefacción colocados junto a él, mediante vapor saturado de 6 bares, asimismo para la evitación de una condensación. Todas las superficies de los aparatos en la región del molino, del filtro de separación, así como de las conducciones de abastecimiento para vapor y aire a presión caliente están aisladas de un modo especial.

30 Después de haberse alcanzado la temperatura de calentamiento se desconecta el abastecimiento de las toberas de calefacción con aire a presión caliente y se comienza la carga de las tres toberas de molienda con vapor de agua sobrecalentado (37,9 bares (absolutos), a 325 °C), como medio de molienda.

Para la protección del medio de filtración empleado en el filtro de separación, así como para el ajuste de un determinado contenido de agua restante del material de molienda (véase la Tabla 1), se inyecta agua en la fase de puesta en marcha y durante la molienda en el recinto de molienda del molino a través de una tobera para dos materiales que se hace funcionar con aire a presión, dependiendo de la temperatura de salida desde el molino.

35 Se utilizan la configuración y los parámetros de funcionamiento del molino siguientes: diámetro de tobera de las toberas de molienda = 2,5 mm, tipo de toberas = Laval, número de las toberas = 3 unidades; presión interna en el molino = 1,306 bares (absolutos), presión de entrada del medio de molienda = 37,9 bares (absolutos), temperatura de entrada en el medio de molienda = 325 °C, temperatura de salida desde el molino del medio de molienda = 149,8 °C, número de revoluciones del clasificador = 3.500 min^{-1} , corriente eléctrica del clasificador = 54,5 A%,
40 diámetro de la boca de salida (diámetro del tubo de inmersión) = 100 mm.

Se comienza con la carga del producto, cuando son constantes los parámetros de proceso antes mencionados. La regulación de la cantidad cargada se efectúa en dependencia de la corriente del clasificador que se ajusta. La corriente del clasificador regula la cantidad cargada de una manera tal que no se pueda sobrepasar un 70 % de la corriente nominal.

45 Como órgano de incorporación (4) funcione en este caso una rueda de celdas regulada en el número de revoluciones, que dosifica el material cargado desde un recipiente de carga previa a través de una esclusa rítmica que sirve como cierre barométrico dentro de la cámara de molienda que está bajo una sobrepresión.

50 El desmenuzamiento del material grueso se efectúa en los chorros de vapor que se expanden (gas de molienda). En común con el gas de molienda expandido las partículas del producto suben en el centro de recipiente de molienda hacia la rueda de clasificación. Dependiendo del número de revoluciones ajustado del clasificador y de la cantidad de vapor de molienda, las partículas, que tienen una finura suficiente, llegan junto con el vapor de molienda a la salida para el material fino y desde allí al sistema de separación conectado detrás, mientras que las partículas demasiado gruesas llegan de retorno a la zona de molienda y son sometidas a un renovado desmenuzamiento. La

descarga del material fino depositado desde el filtro de separación en el ensilado y el envasado subsiguientes se realiza mediante una esclusa de rueda de celdas.

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

El material es molido hasta el tamaño de partículas definido en la Tabla 1 por el valor de d_{90} y la proporción de partículas $< 1 \mu\text{m}$.

10 A continuación, el material es tratado en el reactor de lecho turbulento (altura de lecho turbulento del lecho turbulento expandido aproximadamente 1,5 m, diámetro del lecho turbulento aproximadamente 0,5 m). Para ello han de respetarse las siguientes condiciones:

15 En primer lugar, se cargan 5 kg del polvo molido dentro del reactor del lecho turbulento con un fondo de fluidización. El fondo de fluidización es atravesado por una corriente de una mezcla gaseosa a base de nitrógeno seco y aire seco. Estos dos gases son dosificados antes de la entrada en el reactor, de tal manera que no se sobrepasa un contenido de oxígeno resultante de 6 % en volumen y que se establece una velocidad de fluidización en el reactor de 0,05 m/s. Luego el reactor es calentado desde la temperatura ambiente hasta 600 °C. Los flujos gaseosos del gas de fluidización han de regularse en la fase de calentamiento de tal manera que permanezca constante la velocidad de fluidización en el reactor de 0,05 m/s.

20 Después de haberse alcanzado los 600 °C, durante un período de tiempo de 3 h se alimenta en el reactor una mezcla gaseosa previamente calentada de vapor de agua y nitrógeno. La mezcladura de los dos componentes se efectúa de tal manera que se ajustan una concentración de vapor de agua de 90 % y un contenido de nitrógeno de 10 %. Las cantidades de los gases se adaptan de tal manera que resulta de nuevo una velocidad de gas fluidizado de 0,05 m/s.

Después de esto se interrumpe la adición de vapor y a lo largo de 30 minutos se conduce nitrógeno puro a 600 °C a través del reactor de lecho turbulento.

25 Luego el material es enfriado a la temperatura ambiente en la corriente seca de nitrógeno y es descargado desde el reactor. En la fase de enfriamiento hay que prestar atención especialmente a que ahora ya no esté presente nada de vapor de agua.

Luego, el material es acidificado con HCl gaseoso a un pH = 4,3.

Para esto el material es dividido en una porción A y una porción B.

30 La porción A es acidificada con HCl gaseoso. Para esto, 20 g de ácido silícico se gasean durante 2 minutos (con un caudal de paso de aproximadamente 250 ml/h) a la temperatura ambiente. Luego el material se barre con nitrógeno en el transcurso de 10 minutos.

Después de este tratamiento el material tiene un valor del pH de 3,7.

35 A la porción A acidificada se le añade entonces tanta cantidad de material de la porción B, hasta que se establezca un valor del pH de 4,3.

El proceso de la acidificación y la mezcladura puede repetirse tantas veces hasta que se haya alcanzado la cantidad deseada de la muestra.

Los datos químicos y físicos del Ejemplo 1 están enumerados en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo

40 Como Ejemplo comparativo se utilizó el ácido silícico de precipitación de acuerdo con el Ejemplo 2 del documento DE 102006024591.

Tabla 1:

Producto		Ejemplo 1	Ejemplo comparativo
BET	m ² /g	142	142
CTAB	m ² /g	163	157
DBP	g/100 g	286	295
Valor del pH	-	4,3	6,0
Pérdida por desecación	%	0,8	0,5
Pérdida por calcinación	%	0,9	0,9
Relación de extinción SiOH _{aislado}		3,19	3,17
Densidad de grupos silanoles	SiOH/nm ²	1,92	1,988
Densidad apisonada modificada	g/l	23	21
Proporción de partículas finas < 1 µm ¹⁾	%	74,79	66,7
Tipo de la distribución de partículas		Bimodal	Bimodal
Valor de d ₉₀ de la distribución de partículas referida al volumen	µm	5,03	5,87
Comportamiento frente al agua		Hidrófilo	Hidrófilo

¹⁾ en el caso de ultrasonidos durante 5 min con 300 vatios.

Ejemplo 3: Pruebas técnicas de uso

5 3.1 Producción de masas de estanqueidad de siliconas RTV-1K que se reticulan con acetato, con ácidos silícicos de precipitación

Las cantidades necesarias para la producción de la formulación subsiguiente se indican en la Tabla 2. Durante la producción ha de enfriarse mediante agua corriente de tal manera que la formulación no se caliente esencialmente por encima de la temperatura ambiente. La producción se efectúa a la temperatura ambiente y con una humedad relativa del aire de 40 a 60 %.

- 10 En un aparato disolvedor y de planetas (de la entidad H. Linden, tipo LPMD 2SP) equipado con un recipiente de agitación que tiene una capacidad de 2 l, provisto de una doble envoltura, una conexión con el agua de refrigeración y una propulsión de los planetas y del disolvedor regulable independientemente entre sí, se pesan e introducen un polímero de silicona, un agente plastificante (un aceite de silicona) y un agente reticulante y se homogeneizan durante 1 min a una velocidad de 50 min⁻¹ (propulsión de los planetas) y de 500 min⁻¹ (propulsión del disolvedor). A
- 15 continuación el catalizador es añadido y homogeneizado durante 15 min bajo una atmósfera de N₂ con velocidades inalteradas de la propulsión de los planetas y del disolvedor. Después de esto, se incorporan en el Ejemplo comparativo el agente estabilizador y el ácido silícico de precipitación y en el Ejemplo conforme al invento solamente el ácido silícico de precipitación, asimismo con velocidades constantes. Tan pronto como el ácido silícico de precipitación se ha mojado completamente, se aplica un vacío de aproximadamente 200 mbar y se dispersa durante
- 20 10 min a 100 min⁻¹ del dispositivo agitador de planetas y 2.000 min⁻¹ del disolvedor.

Inmediatamente después de la terminación del dispersamiento, el recipiente con sistema de agitación se ventila con nitrógeno. Con una prensa de tonel se rellena la masa de estanqueidad lo más rápidamente posible dentro de tubos de aluminio (cartuchos).

Tabla 2: Formulación para la producción de una masa de estanqueidad de silicona de un solo componente que se reticula a la temperatura ambiente (RTV-1K) sistema con acetoxi

Componente de formulación [nombre general]	Denominación química	Nombre del producto y fabricante	Agente reticulante 42 g		Agente reticulante 30 g	
			Pesaje de entrada [g]	Proporción [%]	Pesaje de entrada	Proporción [%]
Polímero de silicona Polímero de silicona terminado en OH (viscosidad = 50.000 mPa*s)	α,ω -Hidroxidimetilsiloxi-poli(dimetilsiloxano)	Silopren® E 50 GE Bayer Silicones GmbH & Co. KG	468,00	58,6	468,00	60,1
Agente plastificante Poli(dimetilsiloxano) no funcional (aceite de silicona, viscosidad = 1.000 mPa*s)	α,ω -Trimetilsiloxi-poli(dimetilsiloxano)	Oil M 1000 GE Bayer Silicones GmbH & Co. KG	184,50	23,1	184,50	23,7
Material de carga activo Ácido silícico de precipitación	Ácido silícico de precipitación	Ejemplo 1			95,79	12,3
		Ejemplo comparativo	95,79	11,99		
Agente reticulante	Etiltriacetoxisilano	Etiltriacetoxisilano ABCR GmbH & Co. KG	42,00	5,3	30,00	3,9
Agente estabilizador		TP 3556 GE Bayer Silicones GmbH & Co. KG	8,00	1,0	0,00	0,00
Catalizador	Diacetato de dibutil-estaño	TEGOKAT® 233 Goldschmidt TIB GmbH	7 Tr 0,01 g	0,001	7 Tr 0,01 g	0,001
Cantidades totales			798,3	100	778,3	100

Tr. = gotas

3.2 Determinación de las propiedades reológicas y de la estabilidad en almacenamiento de masas de estanqueidad RTV-1K

- 5 Las masas de estanqueidad producidas según el Ejemplo 3, Punto 1, "Producción de masas de estanqueidad de silicona RTV-1K que se reticulan con acetato, con ácidos silícicos de precipitación", se almacenan antes de la prueba por lo menos durante 24 h en un recinto climatizado a 23 °C / con una humedad relativa de 50 %.

- 10 Para la prueba de la estabilidad en almacenamiento de las masas de estanqueidad se almacenan dos tubos durante 35 días en un recinto climatizado a 23 °C / humedad relativa de 50 % y se ensaya en cada caso durante un período de tiempo de almacenamiento de 0, 7, 14, 21, 28 y 35 días. Además, se almacena otro tubo adicional en un horno de aire circulante a 50 °C durante 35 días y se ensaya después de un período de tiempo de almacenamiento de 1, 7, 14, 21, 28 y 35 días.

- 15 La determinación de las propiedades reológicas se efectúa mediante un reómetro RheoStress 1 de la entidad Haake (regulación a través de un ordenador personal mediante el programa RheoWin Pro). La manipulación del aparato y del programa lógico se describe detalladamente en las instrucciones de funcionamiento de la entidad Haake. Para la medición se ha de utilizar una estampa con un diámetro de 35 mm y el conjunto superior de placa de medición MPC 35. La medición se lleva a cabo en las siguientes condiciones:

- Distancia de rendija entre la estampa y el conjunto superior de placa de medición: 0,5 mm
- Temperatura de medición: 23 °C
- 20 Intervalo de medición (velocidad de cizalladura): 0 – 10 l/s
- Número de los puntos de medición : 400

- 25 Los puntos de medición se representan en un diagrama, que representa en el eje de las x la velocidad de cizalladura γ y en el eje de las y la tensión de empuje τ . Con la velocidad de cizalladura = 10 l/s se lee la tensión de empuje y a partir de ella se calcula la viscosidad η a 10 l/s según la ecuación $\eta = \tau / \gamma$. Se miden dos tubos, por cada tubo se llevan a cabo por lo menos tres mediciones. A partir de los seis resultados individuales se tachan el valor más alto y el más bajo. A partir de los restantes cuatro resultados se calcula el valor medio.

Para la determinación del límite de fluidez se utiliza el modelo según Casson. Como base de datos para el cálculo de la curva de fluidez según Casson se toma como fundamento el intervalo de 0,2 a 2 l/s procedente del diagrama de velocidad de cizalladura y tensión de empuje. Se define la siguiente dependencia:

$$\tau = f(\dot{\gamma})$$

El valor en el eje de las y, en el que éste corta a la curva de fluidez calculada según Casson, se indica como límite de fluidez según Casson.

5 La determinación tanto de la viscosidad a 10 l/s como también el límite de fluidez según Casson se efectúa automáticamente en las condiciones antes mencionadas mediante el programa lógico RheoWin Pro.

3.3 Valoración de los resultados

Para la valoración de la estabilidad estructural de formulaciones de cauchos de silicona, en las que se habían incorporado los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento, sirven los resultados de medición para el límite de fluidez según Casson y la viscosidad con una velocidad de cizalladura de 1/10 (Tabla 3).

10 Como estabilidad estructural se ha de entender el comportamiento reológico de una masa de estanqueidad de silicona RTV-1K. Se designa como buena la estabilidad estructural cuando un caucho de silicona aplicado sobre una superficie vertical se adhiere allí a lo largo de 24 h durante el endurecimiento sin correrse. Una estabilidad estructural suficientemente buena se puede reconocer en una viscosidad de ≥ 100 Pas y en un límite de fluidez de ≥ 90 Pa. Los valores para el límite de fluidez según Casson de las formulaciones de cauchos de siliconas de los
15 Ejemplos 3a y 3b están situados en una región comparablemente buena, y a pesar de ello la formulación de caucho de silicona 3a contiene una cantidad de reticulación más baja en un 30 % así como no contiene ningún estabilizador. Por consiguiente, las formulaciones que contienen el ácido silícico de precipitación conforme al invento permanecen conservadas en la forma en la que habían sido aplicadas y no muestran ninguna tendencia al corrimiento. Esto es confirmado también por medio de los valores de la viscosidad. Aquí, los ácidos silícicos de precipitación conformes
20 al invento muestran una viscosidad manifiestamente mejorada, es decir más alta, frente a los Ejemplos comparativos.

La estabilidad en almacenamiento, es decir la modificación de las propiedades reológicas tales como el límite de fluidez y la viscosidad así como el comportamiento de endurecimiento negativo en el tubo a lo largo del tiempo, se representa en las Tablas 4 y 5. En tal caso, se consideraron el almacenamiento tanto a la temperatura ambiente
25 como también a una temperatura elevada (50 °C).

Las Tablas 4 y 5 demuestran la baja cantidad necesaria de agente reticulante en el caso de la utilización del ácido silícico de precipitación conforme al invento en comparación con el ácido silícico de precipitación del Ejemplo comparativo. La cantidad del agente reticulante pudo ser reducida en aproximadamente un 30 %. Junto a la baja cantidad de agente reticulante, de solamente 30 g por 95,79 g de ácido silícico de precipitación, en el caso de la
30 utilización del ácido silícico de precipitación conforme al invento, al contrario que en el Ejemplo comparativo, se podría prescindir también de la utilización de un agente estabilizador. Así, la Tabla 3 muestra que la viscosidad de la formulación con el ácido silícico de precipitación conforme al invento es manifiestamente mejor que la del Ejemplo comparativo, mientras que el límite de fluidez en ambos Ejemplos está en un nivel muy bueno, comparable.

A pesar de la baja cantidad de agente reticulante y de la ausencia del agente estabilizador, las formulaciones con el ácido silícico de precipitación de carácter ácido conforme al invento muestra un muy buen comportamiento en almacenamiento, lo cual se manifiesta también en la constancia de la viscosidad y del límite de fluidez de la formulación almacenada durante 35 días a la temperatura ambiente y a 50 °C (Tablas 4 y 5).
35

A pesar de la ausencia de un agente estabilizador, las muestras del Ejemplo conforme al invento se endurecen de una manera correcta a 50 °C incluso después de un periodo de tiempo de almacenamiento de 35 días. Los ácidos silícicos de precipitación con unos valores más altos del pH, tal como se muestra en el Ejemplo comparativo, necesitan por el contrario un agente estabilizador y unas cantidades más altas del agente reticulante con el fin de endurecerse de una manera correcta después de un más largo periodo de tiempo de almacenamiento a una temperatura elevada.
40

Tabla 3: Ensayo de estabilidad funcional

Ejemplo	Ácido silícico empleado del	Carga [%]	Contenido de agente reticulante [g]	Estabilizador GE TP 3556 [g]	Límite de fluidez según Casson [Pa]	Viscosidad a 10 l/s [Pa*s]
3a	Ejemplo 1	12	30,0	0,0	241	159
3b	Ejemplo comparativo	12	42,0	8,0	260	118

Tabla 4: Reología a lo largo de 35 días a la temperatura ambiente (TA)

Ejemplo	Ácido silícico empleado del	Carga [%]	Contenido de agente reticulante [g]	Estabilizador GE TP 3556 [g]	Temp. en [°C]	Duración en [d]	Viscosidad a 10 l/s en [Pa*s]	Límite de fluidez según Casson en [Pa]
3a	Ejemplo 1	12	30	0,0	23	0	159	241
						35	163	235
3b	Ejemplo comparativo	12	42	8,0	23	0	118	260
						35	124	270

5 Tabla 5: Reología a lo largo de 35 días a 50 °C

Ejemplo	Ácido silícico empleado del	Carga [%]	Contenido de agente reticulante [gv]	Estabilizador GE TP 3556 [g]	Temp. en [°C]	Duración en [d]	Viscosidad a 10 l/s en [Pa*s]	Límite de fluidez según Casson en [Pa]
3 ^a	Ejemplo 1	12	30	0,0	50	0	162	259
						35	159	300
3b	Ejemplo comparativo	12	42	8,0	50	0	113	252
						35	112	279

Lista de signos de referencia para las Figuras 1, 2, 2a, 3 y 3a

	1	molino de chorros
	2	alojamiento cilíndrico
	3	cámara de molienda
5	4	disposición de carga del material de molienda
	5	entrada para los chorros de molienda
	5a	toberas de calefacción
	6	salida del producto
	7	clasificador neumático
10	8	rueda de clasificación
	8a	rendija del clasificador
	9	orificio de entrada o tobera de entrada
	10	chorro de molienda
	11	fuelle de calefacción
15	12	fuelle de calefacción
	13	tubo de aportación
	14	envoltura aislante de la temperatura
	15	entrada
	16	salida
20	17	centro de la cámara de molienda
	18	disposición de depósito o de producción
	19	disposiciones de conducciones
	20	boca de salida (tubo de inmersión)
	21	alojamiento del clasificador
25	22	parte superior del alojamiento
	23	parte inferior del alojamiento
	24	brida periférica
	25	brida periférica
	26	articulación
30	27	flecha
	28	alojamiento de recinto de clasificación
	28a	brazos de soporte
	29	cono de descarga
	30	brida
35	31	brida
	32	disco de cubrimiento
	33	disco de cubrimiento
	34	paletas
	35	árbol de la rueda de clasificación
40	35a	cojinete de rotación
	36	planchas elaboradas superiores
	37	plancha elaborada inferior
	38	segmento extremo del alojamiento
	39	boca para la carga del producto
45	40	eje de rotación
	41	cámara de salida
	42	plancha de cubrimiento superior
	43	tapa desmontable
	44	brazos de soporte
50	45	alojamiento anular de forma cónica
	46	filtro de succión
	47	placa perforada
	48	tubo para la descarga del material fino
	49	cono repelente
55	50	espiral para la entrada del aire de clasificación
	51	disposición para la descarga del material grueso
	52	brida
	53	brida
	54	zona de dispersión
60	55	brida (biselada) elaborada en la arista interior y revestimiento
	56	tubo protector recambiable
	57	tubo protector recambiable
	58	salida/descarga del material fino
	59	corona de paletas
65		

REIVINDICACIONES

- 5 1. Ácido silícico de precipitación con una relación de extinción $\text{SiOH}_{\text{aislado}}$ mayor o igual que 1,5, una densidad de grupos silanoles de 1 a 3,0 SiOH/nm^2 y una densidad apisonada modificada de 1 a 50 g/l, caracterizado porque él tiene un valor del pH de 3-5, estando excluido un ácido silícico de precipitación con un valor del pH de 4 - 5.
2. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque él tiene las siguientes propiedades:
- | | |
|--------------------|--------------------------------|
| Superficie de BET | 50 - 600 m^2/g |
| Superficie de CTAB | 50 - 350 m^2/g |
| DBP (anhidro) | 150 - 400 g/100 g |
- 10 3. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque de un 30 a un 100 % de las partículas de la curva de distribución de partículas referida al volumen son $< 1 \mu\text{m}$ y/o porque el valor de d_{90} no es mayor que 0,001 – 10 μm .
4. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque la curva de distribución de partículas es bimodal.
- 15 5. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque la pérdida por calcinación es de 0,1 – 3,0 % en peso y/o porque la pérdida por desecación es de 0,1 – 3,0 % en peso.
6. Ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque se trata de un ácido silícico de precipitación hidrófilo.
7. Procedimiento para la producción de un ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque comprende las siguientes etapas;
- 20 1. Reacción de por lo menos un silicato con por lo menos un agente de acidificación;
2. Filtración y lavado del ácido silícico de precipitación obtenido;
3. Desecación del ácido silícico de precipitación obtenido o respectivamente de la torta de filtro;
4. Molienda opcional del ácido silícico de precipitación obtenido después de la etapa 3;
- 25 5. Atemperamiento del ácido silícico de precipitación secado y/o molido;
6. Molienda opcional del ácido silícico de precipitación obtenido después de la etapa 5,
- caracterizado porque después de las etapas 3 y/o 4 y/o de la etapa 5 y/o de la etapa 6 se añade por lo menos un agente de acidificación, de tal manera que el ácido silícico de precipitación obtenido al final del procedimiento tenga un valor del pH de 3 – 5, estando excluido un ácido silícico de precipitación con un valor del pH de 4 - 5.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque la etapa 1 abarca las siguientes etapas parciales:
- 1a Producción de una carga previa a base de agua o respectivamente a base de agua y de por lo menos un silicato y/o de una solución de un silicato, estando situado el valor del pH de la carga previa así obtenida de manera preferente entre un pH de 5 y un pH de 10 y estando situada la temperatura de la carga previa de manera preferida entre 80 y 100 °C;
- 35 1b Adición dosificada de por lo menos un silicato y/o de una solución de un silicato y de por lo menos un agente de acidificación mediando agitación a 80 hasta 100 °C a la carga previa procedente de la etapa parcial 1a), durante tanto tiempo hasta que se haya alcanzado un contenido de materiales sólidos de la suspensión de precipitación, que conduce al contenido de materiales sólidos que se ha de alcanzar en la etapa parcial 1c);
- 40 1c) Adición de un agente de acidificación a una temperatura de la suspensión de precipitación de 80 a 100 °C, de manera tal que el valor del pH de la suspensión de precipitación sea disminuido a 2 hasta 6 y el contenido de materiales sólidos de la suspensión de precipitación al final de esta etapa parcial esté situado entre 30 y 70 g/l.
- 45 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque el valor del pH a lo largo de la duración de la etapa parcial (1b) es mantenido constante en un valor comprendido entre un pH de 7 y un pH de 10.
- 50 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 hasta 9, caracterizado porque los parámetros de molienda se escogen de tal manera que el producto molido tiene en el intervalo $< 1 \mu\text{m}$ de la distribución de partículas referida al volumen una proporción de partículas finas de 5 a 100 % y/o un valor de d_{90} de la curva de distribución de partículas referida al volumen comprendido entre 0,001 y 10 μm .

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque para la molienda se utiliza un molino de chorros, de manera preferida un molino de chorros opuestos en lecho fluidizado.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque el molino de chorros opuestos en lecho fluidizado se hace funcionar con vapor de agua como medio de funcionamiento.
- 5 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 hasta 12, caracterizado porque la molienda se lleva a cabo mediante un sistema de molienda (equipo de molienda), de manera preferida mediante un sistema de molienda que comprende un molino de chorros y porque el molino es hecho funcionar en la fase de molienda con un medio de funcionamiento, escogido entre el grupo que se compone de un gas y/o un vapor, de manera preferida un vapor de agua y/o un vapor de agua que contiene un gas, y porque el recinto de molienda se calienta en una fase de calentamiento, es decir antes del funcionamiento propiamente dicho con el medio de funcionamiento, de tal manera que la temperatura en el recinto de molienda y/o a la salida del molino esté situada en un valor más alto que el punto de rocío del vapor y/o del medio de funcionamiento.
- 10
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 hasta 13, caracterizado porque el atemperamiento del ácido silícico de precipitación conforme al invento en la etapa 5 se lleva a cabo en un reactor de lecho turbulento, de lecho fluido o de tubo rotatorio.
- 15
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado porque se utiliza un reactor de lecho turbulento y porque se llevan a cabo las siguientes etapas parciales:
- 5a. Llenado del ácido silícico de precipitación en el reactor de lecho turbulento;
- 5b. Calentamiento previo del reactor a 300 hasta 800 °C, siendo recorrido al mismo tiempo el reactor por un gas inerte y/o por una mezcla de nitrógeno y aire, de tal manera que se ajusta una velocidad de fluidización de 0,02 a 0,06 m/s;
- 5c. Alimentación de una mezcla gaseosa I a base de vapor de agua y de un gas inerte, o de una mezcla gaseosa II a base de vapor de agua, de un gas inerte y de aire a 300 hasta 800 °C durante un período de tiempo de 0,25 a 6 h, recorriendo la mezcla gaseosa el reactor con una velocidad de fluidización de 0,02 a 0,06 m/s y teniendo las mezclas gaseosas I y II una concentración de vapor de agua de 10 a 95 % en volumen y en el caso de la mezcla gaseosa II un contenido de oxígeno de 0,01 a 21 % en volumen;
- 5d. Interrupción de la adición de vapor y expulsión del vapor mediante un gas inerte, p.ej. nitrógeno, y/o una mezcla de un gas inerte y aire a 300 hasta 800 °C, atravesando el gas o respectivamente la mezcla gaseosa al reactor con una velocidad de fluidización de 0,02 a 0,06 m/s y, en el caso de la utilización de la mezcla de un gas inerte y aire, teniendo ésta un contenido de oxígeno de 0,01 a 21 % en volumen;
- 5e. Enfriamiento del ácido silícico de precipitación atemperado a la temperatura ambiente en una atmósfera de proceso seca, y en el caso de la utilización de una mezcla de un gas inerte y aire, teniendo ésta un contenido de oxígeno de 0,01 a 21 % en volumen.
- 20
- 25
- 30
- 35 16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 hasta 15, caracterizado porque el ácido silícico de precipitación obtenido de acuerdo con las etapas 5 y/o 6 es acidificado con un agente de acidificación gaseoso, de manera preferida HCl y/o HBr y/u óxidos de nitrógeno y/o SO₃ evaporado y/o SOCl₂ evaporado, a un valor del pH de 3 – 5, estando excluido un valor del pH de 4 – 5.
- 40 17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado porque el ácido silícico de precipitación obtenido después de las etapas 5 y/o 6, es acidificado con un agente de acidificación gaseoso, de manera preferida HCl y/o HBr y/u óxidos de nitrógeno y/o SO₃ evaporado y/o SOCl₂ evaporado, a un valor del pH de 3 – 5, estando excluido un valor del pH de 4 – 5, y después de esto se barre con un gas inerte, de manera preferida nitrógeno y/o aire seco.
- 45 18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 hasta 15, caracterizado porque el ácido silícico de precipitación obtenido después de las etapas 5 y/o 6 es subdividido en una fracción A y una fracción B, la fracción A es acidificada con un agente de acidificación gaseoso, de manera preferida HCl y/o HBr y/u óxidos de nitrógeno y/o SO₃ evaporado y/o SOCl₂ evaporado, a un valor del pH de 2 a 4,5, y después de ello la fracción A acidificada se mezcla con la fracción B de tal manera que el ácido silícico de precipitación así obtenido tenga al final del procedimiento un valor del pH de 3 – 5, estando excluido un valor del pH de 4 – 5.
- 50 19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, caracterizado porque el ácido silícico de precipitación obtenido después de las etapas 5 y/o 6 es subdividido en una fracción A y una fracción B, la fracción A es acidificada con un agente de acidificación gaseoso, de manera preferida HCl y/o HBr y/u óxidos de nitrógeno y/o SO₃ evaporado y/o SOCl₂ evaporado, a un valor del pH de 2 a 4,5, es barrida con un gas inerte, de manera preferida nitrógeno y/o aire seco, y después de ello la fracción acidificada A es mezclada con la fracción B de tal manera que el ácido silícico de precipitación así obtenido tenga al final del procedimiento un valor del pH de 3 - 5, estando excluido un valor del pH de 4 – 5.
- 55

20. Utilización de ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6 para la producción de masas de estanqueidad.

5 21. Utilización de acuerdo con la reivindicación 20, caracterizado porque en el caso de la masa de estanqueidad se trata de un caucho de silicona RTV-1K o respectivamente de masas de estanqueidad de siliconas de los diferentes sistemas de reticulación (que se reticulan con acetoxi, que se reticulan con alcoxi y/o que se reticulan con oximas).

22. Masa de estanqueidad que contiene por lo menos un ácido silícico de precipitación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6.

10 23. Masa de estanqueidad de acuerdo con la reivindicación 22, caracterizada porque en el caso de esta masa de estanqueidad se trata de un caucho de silicona RTV-1K o respectivamente de masas de estanqueidad de siliconas de los diferentes sistemas de reticulación (que se reticulan con acetoxi, que se reticulan con alcoxi y/o que se reticulan con oximas).

24. Utilización de la masa de estanqueidad de acuerdo con la reivindicación 22 ó 23 en la industria de la construcción como masas de la estanqueidad de juntas, en la industria de los automóviles como material adhesivo y de estanqueidad y/o como masas de revestimiento para tejidos textiles.

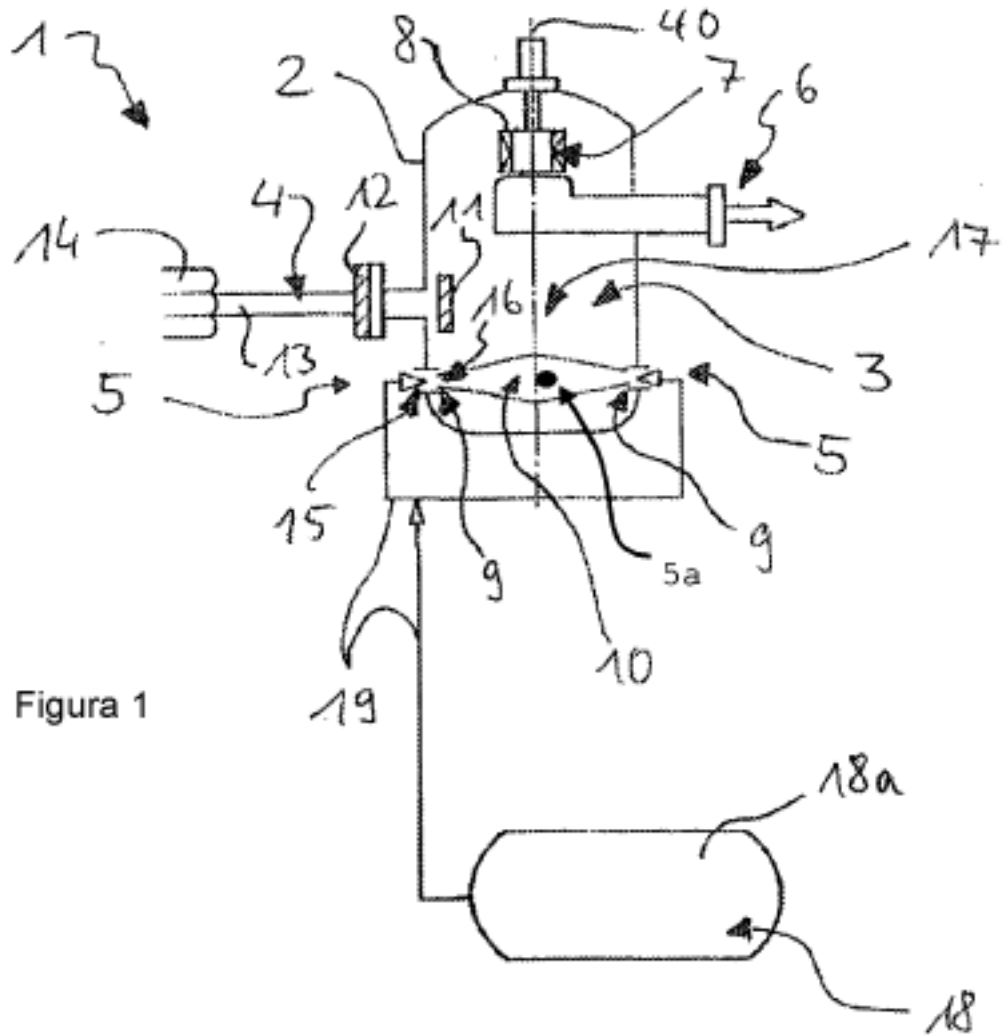
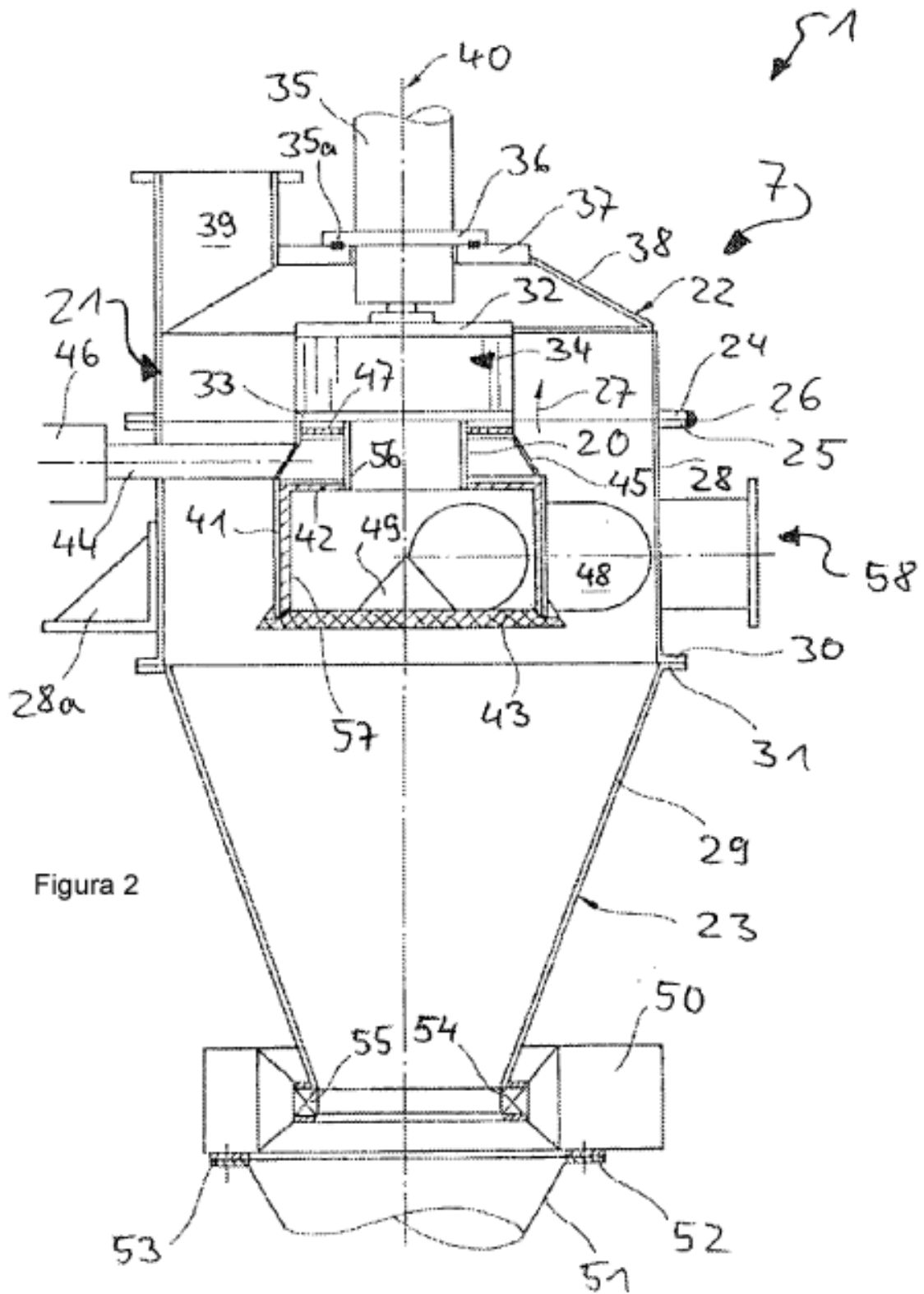
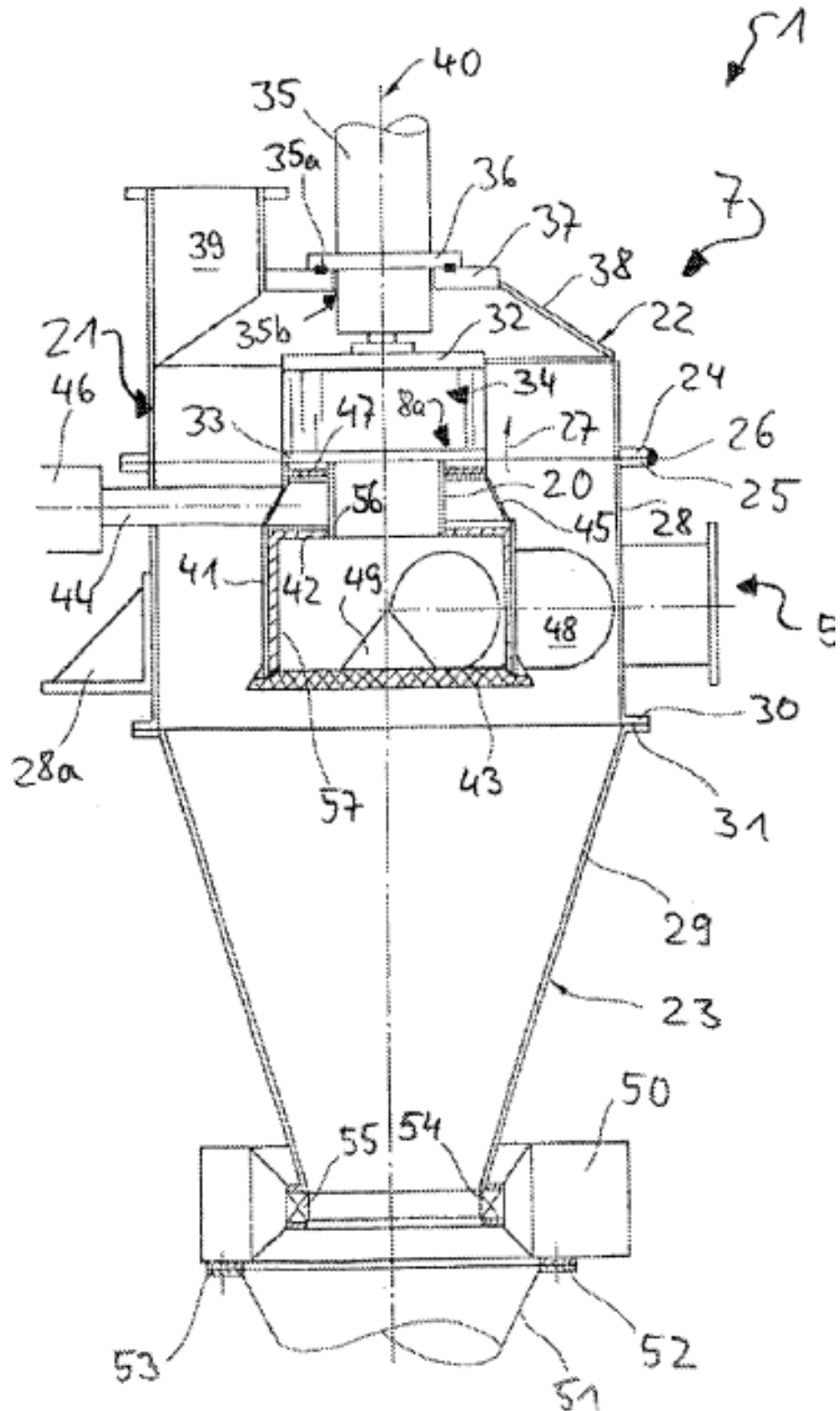


Figura 1





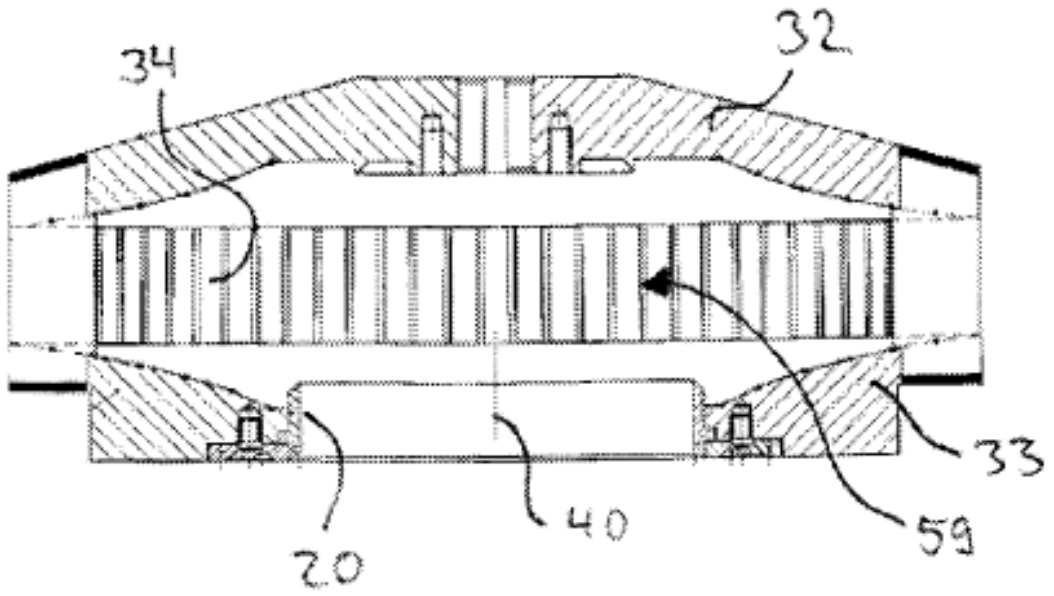


Figura 3

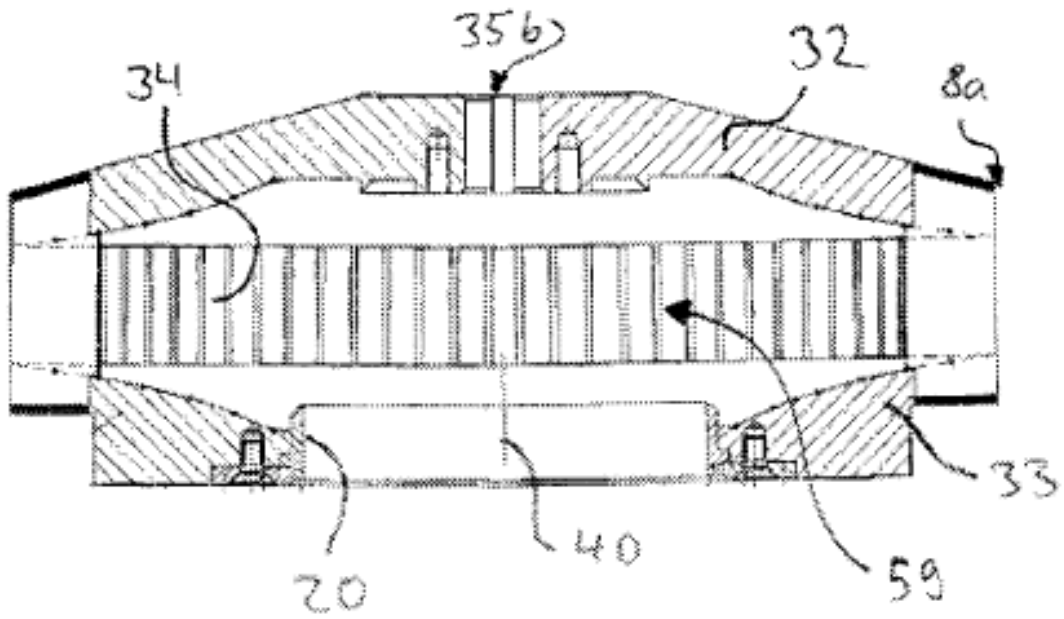


Figura 3a

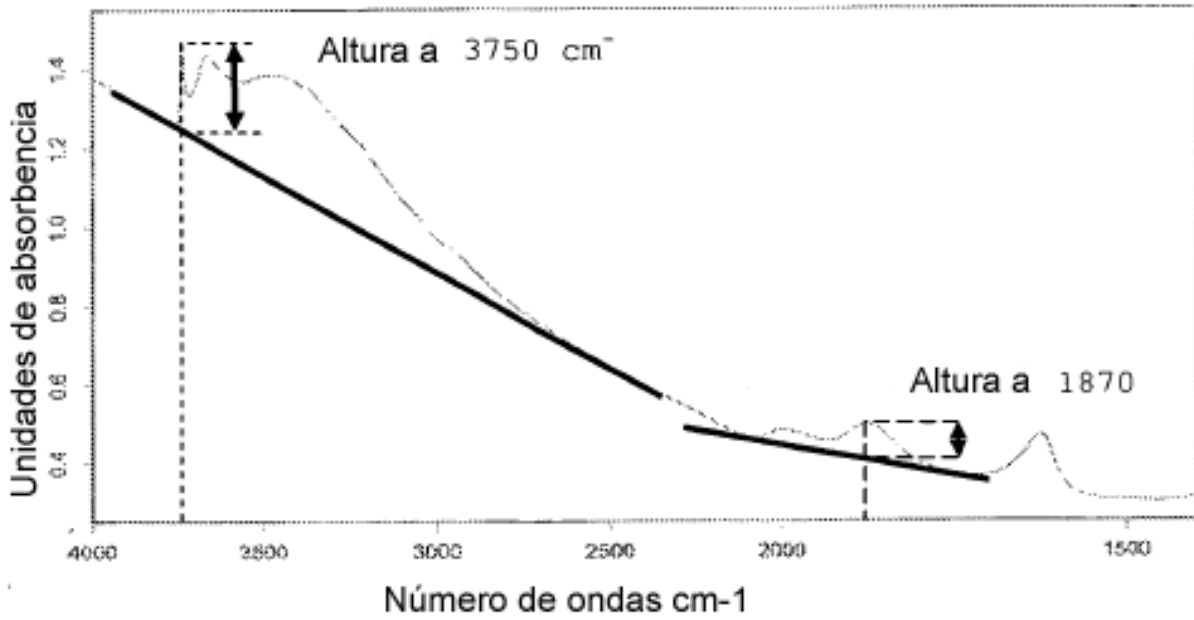


Figura 4: Esquema para la evaluación de los espectros de IR