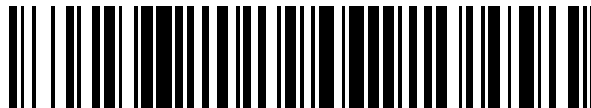


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 818**

51 Int. Cl.:

C09C 3/06 (2006.01)

C09K 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2010 E 10788251 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2015 EP 2507321**

54 Título: **Partículas sólidas con recubrimiento de silicato**

30 Prioridad:

02.12.2009 DE 102009056634

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

12.11.2015

73 Titular/es:

**GIESECKE & DEVRIENT GMBH (100.0%)
Prinzregentenstrasse 159
81677 München, DE**

72 Inventor/es:

**KECHT, JOHANN y
STEINLEIN, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 550 818 T3

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

DESCRIPCIÓN

Partículas sólidas con recubrimiento de silicato.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de partículas sólidas con un recubrimiento de sílice, es decir, para el recubrimiento de partículas sólidas con sílice. De este modo, los productos obtenidos en el procedimiento tienen un núcleo y una envoltura, en los que dicha envoltura comprende sílice o está compuesta por sílice, mientras que el núcleo es un sólido distinto de la sílice.

10 El procedimiento, según la presente invención, es básicamente adecuado para el recubrimiento con sílice de cualquier partícula sólida. Por ejemplo, puede recubrirse cualquier sólido inorgánico estable en las condiciones de procesamiento del procedimiento de recubrimiento, particularmente sustancias lábiles en medio ácido, teniendo como objetivo principal el procedimiento de la invención la protección de sustancias distintivas. A continuación, la presente invención se describe considerando las sustancias distintivas lábiles en medio ácido como partículas
15 sólidas destinadas a ser recubiertas.

Los documentos de valor, por ejemplo los billetes, las acciones, los bonos, los certificados, los cheques y otros documentos con riesgo de falsificación, tales como pasaportes u otros documentos de identidad, suelen presentar diversas características de seguridad para aumentar la protección contra su falsificación. Típicamente, una
20 característica de seguridad de este tipo presenta, como mínimo, una sustancia distintiva. Dichas sustancias distintivas son, por ejemplo, sustancias luminiscentes, magnéticas, conductoras de la electricidad o absorbentes en determinados intervalos de longitudes de onda.

Sin embargo, con frecuencia las sustancias distintivas presentan como desventaja una baja estabilidad frente a
25 influencias externas, tales como el oxígeno, la humedad, los disolventes orgánicos y las sustancias oxidantes o reductoras. Otro problema importante es la sensibilidad de muchas sustancias distintivas a los ácidos.

Existe una gran variedad de compuestos que presentan características físicas intrínsecas que los harían muy
30 adecuados como sustancias distintivas para documentos de valor. Sin embargo, estas propiedades físicas varían, más o menos rápidamente, durante la utilización efectiva en un documento de valor, por lo que la prueba de autenticidad del documento de valor puede arrojar resultados erróneos. Con frecuencia, el principal obstáculo que imposibilita la utilización de las sustancias distintivas en los documentos de valor es la sensibilidad de las sustancias
35 distintivas a los ácidos. Los documentos de valor, y en particular los billetes de banco, están en frecuente contacto con la piel humana, que tiene un pH ácido de entre 5 y 6. Debido a este contacto repetido con dicho medio ácido, muchas sustancias distintivas sufren una modificación química, lo que necesariamente modifica sus propiedades legibles mecánicamente o perceptibles visualmente. Por ello, se han llevado a cabo intentos para proteger las sustancias adecuadas como sustancias distintivas, pero que no pueden satisfacer las elevadas exigencias de estabilidad de sus propiedades legibles mecánicamente o perceptibles visualmente, que deben cumplirse en su
40 utilización en documentos de valor, frente a las influencias externas, en particular frente a la acción de medios ácidos.

En el documento WO 2006/072380 se propone proporcionar a una sustancia distintiva lábil en medio ácido una
45 envoltura compuesta esencialmente por un óxido metálico. Para formar la envoltura, se hacen reaccionar una o más sustancias distintivas y uno o más precursores de óxido metálico en un disolvente en condiciones básicas, con un pH máximo de 8, o bien se dispersan una o más sustancias distintivas en un disolvente en condiciones básicas, con un pH máximo de 8, y, a continuación, se añaden lentamente y gota a gota uno o más precursores de óxido metálico disueltos en un disolvente, o bien se dispersan o disuelven una o más sustancias distintivas y uno o más
50 precursores de óxido metálico en un disolvente, a un pH neutro o ligeramente básico, y, a continuación, se añade lentamente y gota a gota una base. Son precursores metálicos adecuados los compuestos organometálicos que dan lugar a la formación del óxido metálico de la envoltura a través de reacciones de condensación. Mediante el control cinético de la reacción de hidrólisis a través de parámetros como el pH, la velocidad de goteo y la temperatura, puede evitarse una gelificación descontrolada, que podría provocar la formación no deseada de aglomerados o redes tridimensionales extendidas. Como subproducto de la hidrólisis de los compuestos organometálicos pueden generarse compuestos orgánicos volátiles, desventajosos desde el punto de vista técnico de proceso.

55 El documento WO 2006/030001 da a conocer un procedimiento para preparar un recubrimiento de sílice sobre partículas, que comprende añadir a una dispersión de las partículas, simultáneamente, una solución que contiene silicato y un ácido. Con el fin de evitar la aglomeración, la dispersión se somete a excitación acústica, por ejemplo, mediante ultrasonidos.

60 En los documentos US 2 885 366, GB 2 042 574 A y US 6132 773, por ejemplo, se conocen otros procedimientos para preparar un recubrimiento de sílice sobre partículas.

65 En el procedimiento del documento US 2 885 366, mediante la acidificación de un silicato de metal alcalino se prepara "sílice activa", que se añade a una suspensión acuosa del material destinado a ser recubierto. La acidificación se lleva a cabo, preferentemente, con ácido sulfúrico. En el procedimiento dado a conocer en el

documento GB 2 042 574, en una dispersión acuosa de un pigmento inorgánico se genera un hidrosol de sílice añadiendo un silicato de metal alcalino y un compuesto capaz de producir el hidrosol de sílice a partir del silicato de metal alcalino. Dichos compuestos son fuentes de ácidos, tales como ácidos orgánicos, ácidos fosfóricos, ésteres de borato, ésteres de fosfato, sales de metales alcalinos, sales de amonio, ácido bórico y carbonato de etileno. El documento US 6 132 773 da a conocer un procedimiento para el recubrimiento de partículas con una envoltura de sílice, en el que a las partículas destinadas a ser recubiertas se añaden, simultáneamente, un silicato y una fuente de ácido, añadiéndose además un electrolito para aumentar la concentración de iones y, con ello, la velocidad de depósito de la sílice. Como fuente de ácido se utiliza, por ejemplo, un ácido inorgánico, un ácido orgánico o ácido carbónico, y el electrolito es una sal de metal alcalino.

La mayoría de los procedimientos mencionados tienen en común la preparación de una dispersión del sólido destinado a ser recubierto, a la que se añaden, simultáneamente, un precursor de dióxido de silicio y un ácido. Esta forma de proceder presenta diversas desventajas. Para formar capas homogéneas y que cubran bien, con una elevada resistencia a los ácidos, las cantidades añadidas de silicato y de ácido deben ajustarse cuidadosamente, es decir, hay que llevar a cabo un minucioso control de la dosificación y del pH. Las fluctuaciones del pH provocan irregularidades en el crecimiento de las nanopartículas de sílice, es decir, a diferencias de tamaño y a aglomeraciones de las nanopartículas de sílice. En el peor de los casos, la sustancia distintiva lábil en medio ácido se puede disolver o disolver parcialmente. Esto se debe a que, en el punto de goteo del ácido, y hasta que este se mezcla con la solución circundante, se genera brevemente un exceso de ácido que es suficiente para destruir parcialmente las características lábiles en medio ácido. Además, los subproductos derivados de la sustancia distintiva disuelta o parcialmente disuelta pueden dar lugar a señales distintivas alteradas, por ejemplo, a bandas de luminiscencia adicionales bajo el efecto de luz fluorescente, lo que conduce a resultados erróneos en las pruebas de autenticidad o puede resultar cuestionable desde el punto de vista toxicológico. Además, trabajar con ácidos fuertes no es deseable desde el punto de vista de la seguridad en el trabajo.

Un procedimiento de recubrimiento comparativamente bueno es el que se da a conocer en el documento WO 2006/072380 A2. Sin embargo, dicho procedimiento no se basa en la acidificación de precursores de dióxido de silicio básicos a base de silicato, sino en la hidrólisis básica de precursores de óxidos metálicos organometálicos. Este procedimiento requiere un control cuidadoso del pH y es propenso a inestabilidades que provocan problemas de aglomeración.

El documento JP 3 650 292 B2 (= D1) describe un procedimiento para preparar partículas pulverulentas de color amarillo, que presentan en su superficie un recubrimiento, por ejemplo una envoltura de sílice. Dicho recubrimiento se forma mediante la reacción de una sal metálica en una solución acuosa. En un ejemplo de realización, se describe la adición de partículas de magnetita en una solución tampón a base de ácido bórico. A dicha solución se añade una solución de silicato de sodio con el fin de depositar una envoltura de sílice sobre la superficie.

El documento EP 1548 071 A1 (= D2) describe un procedimiento para la preparación de un polvo, particularmente un polvo de interferencia, cuyas partículas están recubiertas con una película de múltiples capas. En un ejemplo de realización, se describe la adición de las partículas de hierro destinadas a ser recubiertas a una solución tampón a base de ácido bórico. A dicha solución se añade una solución de silicato de sodio con el fin de depositar una envoltura de sílice sobre la superficie. A continuación, se genera una segunda capa, formada por óxido de aluminio, y una tercera capa, formada por óxido de titanio.

El documento EP 1 179 507 A1 (= D3) describe un procedimiento para preparar un polvo blanco, cuyas partículas están recubiertas en su superficie, como mínimo, por una película a base de un agregado de partículas cristalizadas. En un ejemplo de realización, se describe la adición de las partículas de magnetita destinadas a ser recubiertas en una solución tampón a base de ácido bórico. A dicha solución se añade una solución de silicato de sodio con el fin de depositar una envoltura de sílice sobre la superficie. A continuación, se genera una segunda capa, formada por óxido de titanio.

El documento US 6132 773 A (= D4) describe un procedimiento para preparar partículas con un núcleo que presenta actividad biológica y una envoltura de sílice. La preparación se lleva a cabo mediante la precipitación rápida de sílice activa a partir de una solución acuosa de silicato de metal alcalino con ajuste del pH mediante una sustancia acidificante.

Partiendo de estos antecedentes, la presente invención tiene como objetivo dar a conocer un procedimiento mejorado con respecto al estado de la técnica para el recubrimiento de sólidos pulverulentos con un recubrimiento protector frente a influencias externas, particularmente frente a la acción de los medios ácidos. Dicho procedimiento debe ser particularmente adecuado para el recubrimiento de sustancias distintivas lábiles en medio ácido.

Este objetivo se alcanza por el procedimiento que tiene las características especificadas en la reivindicación independiente. Las realizaciones del procedimiento según la presente invención se especifican en las reivindicaciones dependientes.

La presente invención se basa en la idea de utilizar un sistema tamponador como fuente de ácido para la precipitación de sílice a partir de soluciones de silicato. En ningún momento del procedimiento se requiere la adición simultánea y coordinada de un ácido como segundo componente de dosificación para neutralizar la solución básica de silicato. En cambio, se prepara una dispersión de las partículas sólidas destinadas a ser recubiertas, que se
5 basifica mediante un sistema tamponador, y a dicha dispersión se le adiciona únicamente una solución básica de silicato. El carácter ácido del sistema tamponador se utiliza para precipitar la sílice, con lo que el pH de la dispersión, de acuerdo con el sistema de equilibrio cambiante de la solución tampón, aumenta continua y lentamente de una forma estrictamente definida y controlada. De este modo se evitan las fluctuaciones bruscas del pH durante el proceso de recubrimiento y las desventajas que ello conlleva.

La presente invención ha sido concebida particularmente, aunque no exclusivamente, para la protección de sustancias distintivas lábiles en medio ácido. La estabilidad de las sustancias distintivas frente a ácidos se valora determinando la estabilidad de las propiedades físicas de las sustancias distintivas bajo la acción de un medio ácido. Tal como se ha mencionado, en su utilización en documentos de valor, las sustancias distintivas deben satisfacer estrictas exigencias referidas a la estabilidad de sus propiedades legibles mecánicamente o perceptibles visualmente. El contacto con un medio ácido, tal como la piel humana, puede provocar una modificación química de las sustancias distintivas, lo que necesariamente provoca una modificación de las propiedades legibles mecánicamente o perceptibles visualmente.

La expresión "sustancias distintivas lábiles en medio ácido" se refiere a sustancias distintivas cuyas propiedades físicas legibles mecánicamente o perceptibles visualmente se modifican cuando se exponen a un medio ácido. Las sustancias distintivas lábiles en medio ácido recubiertas, según la presente invención, presentan una mayor estabilidad frente a ácidos que las sustancias distintivas lábiles en medio ácido sin recubrir, es decir, sus propiedades físicas legibles mecánicamente o perceptibles visualmente no se modifican, preferentemente, cuando se exponen a un medio ácido, o lo hacen en un grado tan pequeño que el examen de una propiedad física particular en el marco de un ensayo de autenticidad no arroja ningún resultado erróneo. Con respecto a la definición de los conceptos "estabilidad frente a ácidos" y "labilidad en medio ácido", o a la diferenciación entre los mismos, y con respecto a las pruebas apropiadas (pruebas de billetes) para comprobar la estabilidad frente a ácidos, se hace referencia a la descripción al respecto contenida en el documento WO 2006/072380.

En cuanto a las sustancias distintivas lábiles en medio ácido, o mezclas de sustancias distintivas lábiles en medio ácido, adecuadas para el recubrimiento, se hace asimismo referencia al documento WO 2006/072380 y a las sustancias dadas a conocer en el mismo (núcleo lábil en medio ácido). El procedimiento de recubrimiento, según la presente invención, es generalmente adecuado para recubrir todos los sólidos inorgánicos poco solubles. Algunos ejemplos, que no deben tomarse como limitativos, son los óxidos, particularmente óxidos de metales de valencia 3 y 4, tales como óxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de hierro, óxido de boro, óxido de itrio, óxido de cerio, óxido de circonio, óxido de bismuto, así como los óxidos complejos, tales como los granates, tales como granate de itrio y hierro, granate de itrio y aluminio, granate gadolinio y galio; perovskitas, tales como perovskita de itrio y aluminio, perovskita de lantano y galio; espinelas, tales como espinelas de zinc y aluminio, espinelas de magnesio y aluminio, espinelas de manganeso y hierro; u óxidos mixtos, tales como ITO (óxido de indio y estaño); oxihaluros y oxicalcogenuros, particularmente oxicluros, tales como oxicluro de itrio, oxicluro de lantano; y oxisulfuros, tales como oxisulfuro de itrio, oxisulfuro de gadolinio; sulfuros y otros calcogenuros, tales como sulfuro de zinc, sulfuro de cadmio, seleniuro de zinc, seleniuro de cadmio; sulfatos, particularmente sulfato de bario y sulfato de estroncio; fosfatos, particularmente fosfato de bario, fosfato de estroncio, fosfato de calcio, fosfato de itrio, fosfato de lantano, así como compuestos complejos a base de fosfato, tales como apatita, por ejemplo, hidroxiapatita de calcio, fluoroapatita de calcio, cloroapatita de calcio; o espodiositas, tales como espodiosita de calcio y flúor, espodiosita de calcio y cloro; metales, tales como cobalto o níquel; silicatos y aluminosilicatos, particularmente zeolitas, tales como zeolita A, zeolita Y; compuestos zeolíticos, tales como sodalitas; feldespatos, tales como feldespatos alcalinos, plagioclasas; y otras clases de compuestos inorgánicos, tales como vanadatos, germanatos, arseniatos, niobatos, tantalatos.

Naturalmente, los sólidos inorgánicos mencionados también pueden doparse adicionalmente, por ejemplo, para formar una sustancia distintiva luminiscente, con uno o más elementos, particularmente con combinaciones de tierras raras o metales de transición.

Además de sólidos inorgánicos, en principio pueden recubrirse igualmente cualquier otro sólido y mezclas de sólidos, por ejemplo, materiales orgánicos, tales como partículas de pigmentos orgánicos, siempre que sean compatibles con las condiciones del procedimiento, es decir, sean poco solubles en agua, presenten una humectabilidad, una estabilidad térmica y una estabilidad química suficientes en el intervalo de pH del sistema tamponador, y sean inertes frente a la sílice.

Además, los recubrimientos según la presente invención no sólo protegen contra la acción de los ácidos, sino contra las influencias ambientales de todo tipo. Por ejemplo, mediante el recubrimiento de la presente invención pueden protegerse los sólidos sensibles a la oxidación contra la acción del oxígeno atmosférico, los sólidos sensibles a la acción de determinados disolventes u otras sustancias químicas pueden protegerse contra la acción de los respectivos disolventes o sustancias químicas, las sustancias inflamables pueden protegerse frente a la ignición o

incluso puede mejorarse la estabilidad mecánica de los sólidos frágiles. De este modo, el procedimiento de recubrimiento de la presente invención resulta adecuado, en términos generales, para la estabilización y la protección de partículas sólidas contra las influencias externas.

5 Para algunas partículas sólidas puede ser ventajoso mejorar la adherencia del recubrimiento de sílice mediante el tratamiento previo de las mismas con un agente de adherencia. Entre los agentes de adherencia adecuados se incluyen, por ejemplo, un compuesto aminometoxifuncional (por ejemplo, addid900 de Wacker Chemie) o APS (3-(2-aminoetilamino)propiltrimetoxisilano) o KR44 de Wacker Chemie (titanato de isopropil-tri(etilendiamino)etilo). Para el
10 tratamiento con el agente de adherencia, preferentemente las partículas sólidas se dispersan primero en un disolvente y luego se les añade el agente de adherencia. Los agentes de adherencia se hidrolizan autocatalíticamente. Después de que se haya depositado una primera capa fina de agente de adherencia sobre las partículas sólidas, las mismas están preparadas para llevar a cabo el procedimiento de recubrimiento según la presente invención.

15 Si las partículas sólidas recubiertas, según la presente invención, son sustancias distintivas, existen determinadas restricciones en cuanto al tamaño de las partículas sólidas iniciales (núcleos) y de las partículas sólidas recubiertas acabadas (núcleos con envoltura de sílice). Estas restricciones se deben a que las partículas sólidas recubiertas deben ser adecuadas para su incorporación en el sustrato de documentos de valor o para su aplicación mediante procesos de impresión. Así, habitualmente, el tamaño de los núcleos depende de la aplicación prevista.

20 Los núcleos con un diámetro comprendido entre 1 μm y 50 μm , preferentemente entre 1 μm y 20 μm , y de forma particularmente preferente de aproximadamente 10 μm , son particularmente adecuados para sustancias distintivas luminiscentes, magnéticas y conductoras de la electricidad. Los núcleos con un diámetro mayor de 1 μm son adecuados para su utilización en un proceso de serigrafía o para la incorporación de las sustancias distintivas en el
25 sustrato de documentos de valor durante su producción. Los núcleos con un diámetro menor de 1 μm , de forma particularmente preferente menor de 600 nm, son adecuados para su utilización en un proceso de chorros de tinta.

30 Las envolturas de sílice tienen un espesor de 10 μm y menor, de forma particularmente preferente de 1 μm y menor. Con ello, las partículas sólidas recubiertas (núcleo más envoltura de sílice) tienen un diámetro comprendido entre 0,5 μm y 60 μm . Preferentemente, las partículas de sustancia distintiva tienen un diámetro comprendido entre 1 μm y 20 μm . Preferentemente, el 99% de todas las partículas distintivas tienen un diámetro de partícula inferior a 20 μm .

35 Con los intervalos de diámetro especificados para las partículas distintivas recubiertas pueden prepararse sin problemas todo tipo de elementos de seguridad, papeles de seguridad y documentos de valor.

En el procedimiento de recubrimiento, según la presente invención, se proporciona a las partículas sólidas un recubrimiento de sílice. La sílice es una forma amorfa del dióxido de silicio, SiO_2 .

40 La sílice se puede obtener de diferentes maneras y a partir de diferentes precursores. En el procedimiento de recubrimiento, según la presente invención, se precipita a partir de soluciones fuertemente básicas que contienen silicatos. Son soluciones adecuadas que contienen silicatos los vidrios solubles de sodio y potasio. La precipitación se lleva a cabo provocando una condensación del silicato disuelto mediante la modificación del pH, por ejemplo, mediante una acidificación selectiva de la solución de silicato. El proceso de condensación se muestra en la figura 1. En la condensación, por ejemplo, se unen dos grupos silanol (Si-OH), que se forman por la acidificación de las
45 especies de silicato cargadas negativamente (con grupos Si-O^-), con liberación de agua. Otras vías de reacción alternativas para la condensación de la sílice se describen, por ejemplo, en la bibliografía especializada sobre procesos de tipo sol-gel. Mediante una condensación adicional se producen oligómeros de silicatos, que, tras una reticulación adicional, llevan a la formación de nanopartículas coloidales.

50 Según el pH, la concentración, la temperatura, etcétera, una determinada cantidad de sílice, en forma de silicatos, es soluble en una solución, es decir, no precipita sílice en forma de partículas coloidales. Si se modifica uno solo de estos parámetros, por ejemplo, mediante la acidificación o el aumento de la concentración, se supera el estado estable y se obtiene una solución "sobresaturada". En dicha solución sobresaturada, al principio se forman nanopartículas muy pequeñas (gérmenes) de sílice, con lo que disminuye la sobresaturación, ya que, con la
55 precipitación de la sílice sólida, disminuye la concentración de silicato en la solución. Esta fase de formación de gérmenes se denomina "nucleación".

60 En general, se cumple lo siguiente: cuanto mayor es la sobresaturación, más gérmenes se forman y de manera más rápida. A menor sobresaturación, menor es la velocidad de formación de gérmenes y se forman pocos. A continuación, los gérmenes resultantes crecen absorbiendo el exceso de silicato de la solución. Dado que los gérmenes compiten entre sí en la absorción de silicato, un número elevado de gérmenes garantiza partículas más pequeñas, mientras que un número bajo de gérmenes produce partículas más grandes. De este modo, se produce una influencia directa del pH, que afecta en gran medida a la sobresaturación, y del tamaño de partícula de las nanopartículas de sílice resultantes.

65

Eventualmente, este efecto puede reforzarse mediante la aglomeración entre sí de las nanopartículas de sílice, dependiente del pH. Análogamente, una sobresaturación demasiado alta, localmente brusca, puede provocar una aglomeración, ya que se forman demasiadas partículas en un espacio limitado.

5 Para formar un recubrimiento lo más homogéneo posible y de espesor uniforme en las partículas sólidas, resulta ventajoso formar, con una sobresaturación uniforme, muchos gérmenes pequeños de sílice con un tamaño lo más constante posible y con una buena distribución. En el procedimiento según la presente invención, en el que una solución básica de silicato no se acidifica adicionalmente, sino que se añade directamente a una solución tampón, se forman numerosos gérmenes de sílice pequeños, ya que el sistema tamponador, en comparación con la adición de un ácido, tal como HCl o H₂SO₄, proporciona los iones de hidrógeno necesarios para formar los grupos silanol en una concentración espacialmente muy homogénea y bien definida. Así, la formación de gérmenes, el crecimiento de los mismos y el comportamiento de aglomeración dependiente del pH de las nanopartículas de sílice son muy homogéneos en todo el volumen de reacción, por lo que se obtienen nanopartículas de sílice no aglomeradas con un tamaño uniforme. En cambio, cuando se añade un ácido se produce un fuerte gradiente local de pH (por ejemplo, muy ácido en el punto de adición del ácido), y con ello unas condiciones de nucleación muy heterogéneas.

En la formación del recubrimiento de sílice sobre las partículas de sustancia distintiva u otras partículas sólidas, se dan tres procesos competitivos:

20 La aglomeración de partículas sólidas y partículas de sílice, lo que conduce finalmente al recubrimiento de las partículas sólidas con las partículas de sílice,

la aglomeración entre sí de partículas de sílice, que en un grado pequeño no es perjudicial, pero que no es deseable si provoca la formación de grandes aglomerados de sílice, y

25 la aglomeración entre sí de partículas sólidas destinadas a ser recubiertas, lo que también es indeseable.

Por consiguiente, en el procedimiento de recubrimiento, según la presente invención, las condiciones se seleccionan de tal modo que se promueve la aglomeración de las partículas sólidas destinadas a ser recubiertas y las partículas de sílice, inhibiéndose los dos procesos competitivos.

30 Un factor importante es la concentración de iones en la dispersión de las partículas relacionadas entre sí. Las partículas del mismo tipo tienen la misma carga superficial, por ejemplo, una carga superficial negativa en el caso de las partículas de sílice. Por consiguiente, se repelen entre sí electrostáticamente. Si se introducen a continuación iones de carga positiva en la solución o dispersión, los mismos pueden anular la carga negativa. De este modo se facilita el acercamiento de las partículas, que al colisionar pueden aglomerarse de forma permanente. La cohesión de las partículas tras la colisión puede estar causada, por ejemplo, por las fuerzas de corto alcance de van der Waals. Según la presente invención, debido a la elevada concentración de tampón necesaria para compensar completamente la solución de silicato alcalino añadida, también se genera una fuerza iónica elevada en la solución de reacción. Esto facilita, al mismo tiempo, el rápido depósito de las partículas de sílice sobre las partículas distintivas.

También se sabe que el rápido depósito se ve favorecido por las temperaturas elevadas. A temperaturas más altas, se producen entre las partículas más colisiones exitosas, en las que se han superado las fuerzas de repulsión electrostática entre las partículas. Por consiguiente, según la presente invención, el procedimiento debe llevarse a cabo, como mínimo, a 60°C, puesto que, de lo contrario, incluso con una adición de solución básica de silicato relativamente más lenta, la velocidad de depósito de las partículas de sílice es tan baja que, debido a las altas concentraciones de nanopartículas de sílice libres que no se repelen, es posible que se produzca una fuerte aglomeración o una gelificación de la solución.

50 Cabe señalar que los aglomerados de partículas grandes (del orden de los μm) se pueden separar fácilmente mediante la aplicación de fuerzas de cizallamiento, mientras que los aglomerados de partículas muy pequeñas (del orden de los nm) son difíciles de separar. Dado que cierta aglomeración de las partículas de sílice no es perjudicial, pero teniendo en cuenta que los aglomerados de sílice del orden de los nm permanecen inalterados, la presente invención garantiza que la aglomeración de las partículas de sílice entre sí tenga lugar solo dentro de ciertos límites. Por ello, la dispersión de las partículas sólidas destinadas a ser recubiertas se mantiene preferentemente en movimiento durante la adición de la solución básica de silicato a la dispersión de partículas sólidas, por ejemplo, mediante la agitación vigorosa de la dispersión de partículas sólidas, de modo que se garantiza en todo momento un buen mezclado de las partículas sólidas destinadas a ser recubiertas y de las partículas de sílice que se forman y se aglomeran entre sí. Este buen mezclado provoca una distribución homogénea de las nanopartículas de sílice y las partículas sólidas destinadas a ser recubiertas, de modo que hay pocas nanopartículas de sílice disponibles como "pareja de aglomeración" para un número relativamente elevado de partículas sólidas destinadas a ser recubiertas. Sin este mezclado, localmente puede formarse una cantidad relativamente elevada de nanopartículas de sílice, por lo que aumenta la probabilidad de que se produzca una aglomeración indeseada de las nanopartículas de sílice entre sí. En cambio, una adición lenta de la solución básica de silicato a la dispersión de partículas sólidas a lo largo de un periodo prolongado mantiene bajo el número de nanopartículas de sílice, de modo que la aglomeración de las

partículas de sílice con las partículas sólidas destinadas a ser recubiertas prevalece significativamente frente a la aglomeración de las partículas de sílice entre sí.

5 Un buen mezclado, particularmente con aplicación de fuerzas de cizallamiento, por ejemplo mediante dispositivos de
mezclado generadores de fuerzas de cizallamiento adecuados, tal como un Ultra-Turrax de la empresa IKA,
garantiza también que las partículas sólidas destinadas a ser recubiertas se aglomeren en un grado pequeño, y que,
si se forman aglomerados más grandes, los mismos se vuelven a separar. Esto se debe a la buena separabilidad de
los aglomerados de partículas del orden de los μm . Las nanopartículas de sílice que se adhieren a las partículas
10 sólidas destinadas a ser recubiertas, en cambio, no se separan significativamente de las partículas sólidas
destinadas a ser recubiertas debido a su pequeño tamaño.

15 Las figuras 2 y 3 muestran el depósito esquemático de nanopartículas de sílice -2- sobre partículas sólidas
destinadas a ser recubiertas -1-, formándose partículas sólidas con recubrimiento de sílice -3-. La figura 2a y la
figura 3a muestran la fase de formación de gérmenes de sílice (nucleación), la figura 2b y la figura 3b muestran la
fase de crecimiento de la película, y la figura 2c y la figura 3c muestran el producto final respectivo, es decir, las
partículas sólidas recubiertas. En la figura 2, se representa un proceso de depósito en el que la aglomeración de
partículas de sílice entre sí representa un proceso favorecido. Dicha secuencia de proceso se obtiene cuando se da
una adición muy rápida de la solución básica de silicato a la dispersión de partículas sólidas y/o cuando la dispersión
no se mezcla suficientemente durante el proceso de recubrimiento. En particular, se obtiene una secuencia de
20 proceso de este tipo cuando se añade ácido localmente para la precipitación de las partículas de sílice. Tal como
indica la flecha de la figura 2a, las partículas de sílice adyacentes pueden colisionar fácilmente en las zonas de alta
concentración y en consecuencia, debido a las fuerzas de corto alcance de van der Waals, unirse formando
aglomerados de sílice -4-, que ya no pueden volverse a separar. Las partículas sólidas recubiertas de sílice -3- no
presentan un recubrimiento de sílice uniforme. Además, en la superficie de las partículas sólidas hay, por un lado,
25 aglomerados de partículas de sílice y, por el otro, zonas de la superficie sin recubrir o poco recubiertas, esto es,
recubiertas de forma muy heterogénea.

30 En la secuencia de proceso de la figura 3 ocurre algo distinto. En el procedimiento según la presente invención, las
partículas de sílice no se precipitan mediante la adición de un ácido, sino a través de los iones de hidrógeno del
sistema tamponador de la dispersión de partículas sólidas. Además, la solución básica de silicato se añade a la
dispersión de partículas sólidas tamponada a lo largo de un periodo prolongado, es decir, a lo largo de unos minutos,
y mientras tanto la dispersión se mezcla vigorosamente.

35 De este modo, la concentración de partículas de sílice en la dispersión se mantiene baja y, particularmente, las
partículas de sílice -2- formadas permanecen bien distribuidas y bien mezcladas con las partículas sólidas
destinadas a ser recubiertas -1-. Por consiguiente, se favorece la unión de las partículas de sílice -2- a las partículas
sólidas destinadas a ser recubiertas -1- en detrimento de la aglomeración de las partículas de sílice entre sí, tal
como se indica en la figura 3a mediante la flecha. Progresivamente, más partículas de sílice -2- se unen a las
partículas sólidas -1- (figura 3b). Finalmente, se forman como producto partículas sólidas recubiertas de sílice -3-
40 que presentan un recubrimiento homogéneo y uniforme de nanopartículas de sílice, sin zonas de la superficie de las
partículas sólidas sin recubrir, o como mínimo esencialmente sin dichas zonas. Se evitan los subproductos, tales
como los aglomerados de sílice -4- mostrados en la figura 2.

45 Las nanopartículas de sílice formadas son oligómeros de especies de silicato condensadas entre sí, con un grado de
condensación y de reticulación no definidos con precisión, que han alcanzado un tamaño que las convierte en
partículas coloidales dentro de la solución. Las partículas oligoméricas tienen tamaños con diámetros comprendidos
aproximadamente entre 1 nm y 10 nm. Las partículas primarias oligoméricas pueden aglomerarse en cierta medida
en nanopartículas de sílice un poco mayores, no sobrepasando, preferentemente, el diámetro de las nanopartículas
de sílice formadas de 100 nm.

50 El pH del sistema de recubrimiento también tiene una gran influencia en el procedimiento de recubrimiento. Para
poder precipitar partículas de sílice a partir de soluciones básicas de silicato, debe proporcionarse ácido en alguna
forma. El curso de la reacción de formación de sílice, sin embargo, depende mucho del pH. Por ejemplo, la hidrólisis
de los enlaces $[\text{Si-O-Si}]$ presentes puede ser catalizada tanto con bases como con ácidos, de modo que la velocidad
de esta reacción es más alta en medios fuertemente básicos y fuertemente ácidos. Se da una relación más compleja
55 en el caso de la dependencia de la velocidad de condensación, y con ello de la velocidad de formación de las
nanopartículas de sílice, con respecto al valor del pH. Tal como se muestra en la figura 4, la condensación transcurre
con lentitud en el intervalo de pH ligeramente ácido, así como en el intervalo de pH fuertemente básico, pero en el
intervalo de ligera a moderadamente básico, y en el intervalo fuertemente ácido, transcurre rápidamente.

60 Se da una velocidad de condensación aceptable para un procedimiento de recubrimiento dentro de un intervalo de
pH comprendido entre 7 y 11. Sin embargo, a un pH de 7, la concentración de hidróxido es muy baja y la
sobresaturación y la formación de gérmenes, por consiguiente, son pequeñas, por lo que los gérmenes de sílice se
hacen desventajosamente grandes. Del mismo modo, la solubilidad de la sílice aumenta con el pH, por lo que, a
partir de un pH de 11, una proporción significativa de la sílice está disuelta. Por ello, el procedimiento se lleva a cabo
65 preferentemente, según la presente invención, dentro de un intervalo de pH básico comprendido entre 8 y 11. El

intervalo de pH en el que la velocidad de condensación, y por consiguiente la velocidad de formación de gérmenes, es más elevada, es el comprendido entre 8,5 y 10,5. En este intervalo, se forman ventajosamente, a una velocidad elevada, un gran número de pequeños gérmenes de sílice. Por consiguiente, según la presente invención, el pH de la dispersión de partículas sólidas se ajusta, preferentemente, entre 8,5 y 10,5.

Una característica esencial de la presente invención consiste en que el pH de la dispersión de reacción, es decir, de la dispersión de partículas sólidas a la que se incorpora la solución básica de silicato, se mantiene en un estrecho intervalo de valores durante toda la adición del componente básico de silicato mediante la utilización de un sistema tamponador adecuado.

Un sistema tamponador es una combinación de un ácido (HA) y su base correspondiente (A⁻), cuya mezcla es capaz de estabilizar el pH de una solución dentro de un estrecho intervalo, alrededor de un determinado valor. De este modo, los cambios de pH se ven amortiguados por el hecho de que, o bien el ácido HA libera protones, o bien los absorbe la base A⁻.

En un sistema sin tamponar, la adición de un ácido fuerte (por ejemplo, HCl), incluso en pequeñas cantidades, provoca un cambio brusco del pH. En un sistema tamponado, los protones proporcionados por el ácido fuerte son absorbidos por la base del tampón (A⁻), que de este modo se convierte en el ácido (débil) del tampón (HA), reteniendo así los protones. Lo mismo ocurre con la adición de una base fuerte (por ejemplo, NaOH), cuyos iones hidróxido extraen protones del ácido del tampón. El cambio del valor del pH en un sistema tamponado se ajusta aproximadamente a la ecuación de Henderson-Hasselbalch, en la que el valor de pK_s es una constante específica del tipo de tampón:

$$\text{pH} = \text{pK}_s - \lg \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$$

Si c(HA) y c(A⁻) son iguales, pH = pK_s ("punto de equivalencia"). Incluso si la adición de ácidos fuertes o de bases fuertes consume un componente del tampón hasta el punto de que los dos componentes del mismo se encuentran en una proporción de 10:1, debido a esta relación logarítmica se produce un cambio de pH de sólo ± 1.

Para los propósitos de la presente invención, debe escogerse un sistema tamponador cuyo pK_s esté numéricamente en el límite superior del intervalo óptimo de pH para el depósito de sílice sobre las partículas sólidas destinadas a ser recubiertas, es decir, ventajosamente, el pK_s debe estar comprendido aproximadamente entre 10 y 11. De este modo, es posible que el ácido del tampón se encuentre en un gran exceso con respecto a la base del tampón y, aun así, mantener el pH dentro del intervalo óptimo. Sin embargo, para sistemas tamponadores con un pK_s cercano al límite inferior del intervalo de valores óptimos de pH, es decir, con un pK_s comprendido entre 7 y 8, el ácido del tampón y la base del tampón deben estar presentes, como mínimo, a partes iguales, ya que, de lo contrario, el pH durante la fase inicial del proceso se encuentra fuera del intervalo óptimo de recubrimiento. Entre los sistemas tamponadores con un valor de pK_s comprendido entre 7 y 11 se incluyen los sistemas hidrogenocarbonato de potasio/carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de sodio/carbonato de sodio, dihidrogenofosfato de potasio/hidrogenofosfato de potasio, hidrogenosulfito de potasio/sulfito de potasio. Por supuesto, también pueden utilizarse mezclas de varios sistemas tamponadores en diferentes cantidades y con diferentes proporciones relativas de los diversos componentes del tampón, a fin de controlar específicamente la evolución precisa del pH durante el recubrimiento. Resulta particularmente preferente el sistema tamponador de hidrogenocarbonato de potasio/carbonato de potasio, con un pK_s de aproximadamente 10,3.

A continuación, se describen el sistema tamponador y su función a partir del sistema hidrogenocarbonato de potasio/carbonato de potasio, y con vidrio soluble de potasio como solución básica de silicato. Cabe puntualizar que dicha descripción es válida para otros sistemas tamponadores y otras soluciones básicas de silicato, tales como vidrio soluble de sodio.

En el procedimiento de recubrimiento, según la presente invención, las partículas sólidas destinadas a ser recubiertas se introducen en forma de dispersión en una solución tampón. El vidrio soluble de potasio se añade a esta dispersión tamponada. Se utiliza un exceso de hidrogenocarbonato de potasio para, durante la precipitación del SiO₂ a partir del vidrio soluble de potasio añadido, mantener el pH en un intervalo óptimo para la formación de nanopartículas de sílice por debajo del punto de equivalencia (preferentemente a un pH de 8 a 10) gracias a los protones del hidrogenocarbonato de potasio.

La figura 5 muestra un perfil de pH controlado a modo de ejemplo durante un procedimiento de recubrimiento de partículas sólidas según la presente invención. En el eje de abscisas se indica la adición de base, es decir, la adición de vidrio soluble de potasio, en unidades relativas, y en el eje de ordenadas se indica el correspondiente valor de pH. Según la presente invención, el procedimiento se lleva a cabo, preferentemente, dentro del área delimitada por el pequeño rectángulo. En consecuencia, las cantidades de sistema tamponador y de solución básica de silicato se ajustan de tal modo que, cuando se alcanza el borde derecho del rectángulo (adición de base relativa de

aproximadamente 0,37), se ha añadido toda la solución básica de silicato necesaria para el recubrimiento. Antes de iniciar la adición de la solución básica de silicato, el pH del tampón se ajusta a un punto de inicio deseado, en el caso mostrado a un pH = 8,75. En el curso del procedimiento de recubrimiento, el pH aumenta de forma lenta y continua hasta 10. La curva está determinada, principalmente, por la cantidad de tampón presente, el punto de partida está determinado, principalmente, por la relación de los componentes del tampón entre sí, y el punto final está determinado por la cantidad total de solución básica de silicato añadida.

Las soluciones básicas de silicato que se utilizan preferentemente, según la presente invención, son vidrio soluble de potasio y vidrio soluble de sodio. "Vidrio soluble de potasio" y "vidrio soluble de sodio" son designaciones que se refieren a silicatos de potasio y silicatos de sodio vítreos solubles en agua, o a sus soluciones acuosas viscosas. Los vidrios solubles no tienen ninguna estequiometría definida, por lo que habitualmente se caracterizan mediante la relación de masa o la relación molar de SiO_2 /óxido alcalino, así como por la densidad de la solución acuosa. Puesto que la composición puede variar dependiendo del fabricante y del lote, es necesario conocer, para cada lote, la proporción de base ("KOH") y la proporción de sílice disuelto (" SiO_2 "), a fin de garantizar un proceso reproducible.

Para precipitar la proporción de SiO_2 , contenido como silicato disuelto en el vidrio soluble de potasio, debe neutralizarse el contenido de KOH. Por consiguiente, la cantidad de hidrogenocarbonato utilizada en el procedimiento de recubrimiento, según la presente invención, depende del contenido de KOH del vidrio soluble de potasio utilizado. Para ello puede modificarse, por un lado, la relación entre el ácido de tampón y la base de tampón del sistema tamponador, aunque de este modo se modifica también el perfil del pH durante el recubrimiento. Así, por ejemplo, para una proporción más elevada de KOH, puede escogerse una mayor proporción de ácido de tampón en el sistema tamponador, con lo que el pH al comienzo de la reacción de recubrimiento es más bajo. Alternativamente, la cantidad de tampón puede ajustarse a una relación constante de ácido de tampón y base de tampón, en cuyo caso la variación del pH permanece, incluso tras el ajuste a diferentes proporciones de KOH, aproximadamente constante.

Preferentemente, el sistema tamponador se ajusta de tal modo que, para un equivalente de hidróxido en la solución básica de silicato, hay de 1 a 4 equivalentes molares, de forma particularmente preferente 3 equivalentes molares, de ácido de tampón. Por consiguiente, para un sistema tamponador de hidrogenocarbonato de potasio/carbonato de potasio y vidrio soluble de potasio como solución básica de silicato, la cantidad de hidrogenocarbonato de potasio utilizada corresponde, preferentemente, a entre 1 y 4 equivalentes molares, más preferentemente 3 equivalentes molares, de la cantidad de KOH del vidrio soluble de potasio.

El ajuste de la mezcla tamponadora a un valor inicial del pH adecuado se lleva a cabo, por ejemplo, mediante la disolución de cantidades apropiadas de los componentes individuales del sistema tamponador, es decir, en el caso del sistema tamponador de hidrogenocarbonato de potasio/carbonato de potasio, la disolución de hidrogenocarbonato de potasio y carbonato de potasio en agua. Alternativamente, el ácido de tampón puede tratarse con cantidades adecuadas de una base, o la base de tampón puede tratarse con cantidades apropiadas de un ácido, por ejemplo, en el caso del hidrogenocarbonato de potasio, mediante la adición de una solución de hidróxido de potasio. En una realización preferente, el ajuste de la mezcla de tampón a un valor inicial de pH adecuado se lleva a cabo automáticamente calentando una dispersión de partículas sólidas en una solución de hidrogenocarbonato de potasio.

Cuando se utiliza hidrogenocarbonato de potasio, con el calentamiento de la solución o dispersión (por encima de 50°C) se descomponen pequeñas cantidades del hidrogenocarbonato de potasio, dando hidróxido de potasio y dióxido de carbono, por lo que, a través de la reacción posterior entre el hidróxido de potasio y el hidrogenocarbonato, se forma carbonato libre. Esto da lugar a una mezcla de partida de tampón de hidrogenocarbonato/carbonato con un pH ventajoso de aproximadamente 8,5.

Por supuesto, debe disponerse una cantidad total suficiente de sistema tamponador para que, durante todo el procedimiento de recubrimiento, esté disponible suficiente ácido de tampón para, a partir de la cantidad añadida de solución básica de silicato, precipitar la sílice necesaria para el recubrimiento y, al mismo tiempo, mantener el pH dentro del intervalo óptimo para el recubrimiento, de entre 7 y 11.

A fin de asegurar unas condiciones óptimas para la formación de la capa de sílice sobre las partículas distintivas destinadas a ser recubiertas u otras partículas sólidas destinadas a ser recubiertas, el método de recubrimiento de la presente invención se lleva a cabo, preferentemente, como sigue:

En primer lugar, el sólido destinado a ser recubierto se dispersa en forma de polvo en un medio acuoso, preferentemente agua, y el pH de la dispersión se ajusta a un valor inicial, como mínimo, de 7,0 con un sistema tamponador apropiado, preferentemente con hidrogenocarbonato de potasio/carbonato de potasio. Alternativamente, puede prepararse primero una solución tampón con el pH apropiado y a continuación dispersar en ella las partículas sólidas en polvo. Preferentemente, por cada 100 g de partículas sólidas se utilizan aproximadamente de 500 a 1.000 ml de agua. La cantidad y la composición exacta del sistema tamponador depende de la cantidad y composición de la solución básica de silicato que se utiliza para recubrir las partículas sólidas. Preferentemente, se utiliza como solución básica de silicato una solución de vidrio soluble

de potasio, eventualmente diluida con agua antes de la reacción de recubrimiento, que contiene entre 10 g/l y 360 g/l de SiO₂ y entre 5 g/l y 280 g/l de KOH. De forma particularmente preferente, las concentraciones son de 60 g/l a 200 g/l de SiO₂ y de 30 g/l a 150 g/l de KOH, y de forma muy particularmente preferente corresponden a 80 g/l de SiO₂ y 40 g/l de KOH. Por supuesto, en lugar de KOH, la solución básica de silicato puede contener una cantidad equivalente de NaOH u otro hidróxido, o de otra base. En este caso, debe tenerse en cuenta que otras bases y sus productos de reacción pueden tener solubilidades diferentes, por lo que las concentraciones utilizadas deben ajustarse a la correspondiente solubilidad para obtener una solución.

Dado que el sistema tamponador es la única fuente de ácido para la precipitación de sílice a partir de la solución básica de silicato, debe prepararse una cantidad suficiente de tampón para precipitar la cantidad deseada de sílice. Con respecto a una determinada cantidad de hidróxido en la solución básica de silicato, deben estar disponibles de 1 a 4 equivalentes molares, preferentemente 3 equivalentes molares, de ácido de tampón. La composición adecuada del tampón se puede ajustar, por ejemplo, mediante la adición de ácido o base, o mediante el mezclado adecuado de los componentes individuales del tampón. Al elegir la cantidad y la composición del sistema tamponador, también debe tenerse en cuenta que el pH tras finalizar la adición de la solución básica de silicato debe ser, como máximo, de 11,0. A valores de pH más elevados, la solubilidad de la sílice es demasiado alta y la formación de sílice a partir de la solución de vidrio soluble añadida está limitada o ya no es posible. Preferentemente, la solución tampón se prepara en una cantidad y una composición tales que el pH al comienzo del procedimiento de recubrimiento es, como mínimo, de 8,0, ya que, a valores menores de 8,0, la velocidad de formación de gérmenes es baja y se forman gérmenes de sílice bastante grandes. Según una realización particularmente preferente, la solución tampón se prepara en una cantidad y una composición tales que el pH al principio del procedimiento de recubrimiento es aproximadamente de 8,5 y al final del procedimiento de recubrimiento es aproximadamente de 10,5.

Preferentemente, la dispersión de partículas sólidas en solución tampón se agita vigorosamente bajo la acción de fuerzas de cizallamiento para evitar una aglomeración indeseada de las partículas destinadas a ser recubiertas y de las partículas de sílice formadas entre sí, y para garantizar que se da un buen mezclado de las partículas de sílice y las partículas sólidas destinadas a ser recubiertas. De este modo, se facilita el depósito de las partículas de sílice en la superficie de las partículas destinadas a ser recubiertas.

Además, es preferible calentar la dispersión de partículas sólidas tamponada, preferentemente a una temperatura comprendida entre 60°C y 90°C, más preferentemente entre 70°C y 90°C y, de forma particularmente preferente, entre 70°C y 80°C. Gracias a este calentamiento, se aumenta la velocidad de depósito de las nanopartículas de sílice en las partículas distintivas.

A continuación, a la dispersión de partículas sólidas tamponada se añade la solución básica de silicato. La adición se lleva a cabo a una velocidad que tiene en cuenta el contenido de SiO₂ en la solución básica de silicato y la superficie de partículas sólidas destinadas a ser recubiertas. Preferentemente, la solución básica de silicato se añade con una velocidad comprendida entre 0,08 g y 1,6 g de SiO₂ por m² de superficie de partículas sólidas por hora (0,08 g a 1,6 g de SiO₂·m⁻²·h⁻¹), preferentemente entre 0,3 g y 1,2 g de SiO₂·m⁻²·h⁻¹, más preferentemente de 0,6 g de SiO₂·m⁻²·h⁻¹. De este modo, se garantiza que siempre se forma un número suficiente de nanopartículas de sílice por condensación, y que estas nanopartículas de sílice formadas también se mezclan suficientemente bien con las partículas sólidas destinadas a ser recubiertas para evitar aglomerados de sílice y favorecer el depósito en las partículas sólidas destinadas a ser recubiertas, y para formar un recubrimiento sustancialmente homogéneo en la superficie de las partículas sólidas. En total, por 1 m² de superficie de partículas sólidas destinada a ser recubierta se añade una cantidad de solución básica de silicato que contiene aproximadamente de 0,8 g a 3,5 g de SiO₂, preferentemente de 1,2 a 2,8 g de SiO₂, y de forma particularmente preferente 2 g de SiO₂. De este modo, se forma sobre la superficie de las partículas sólidas destinadas a ser recubiertas un recubrimiento de sílice que envuelve de forma sustancialmente completa las partículas sólidas, tal como muestra la sección a través de las partículas sólidas recubiertas -3- representada en la figura 3c.

Preferentemente, durante todo el periodo de recubrimiento, la temperatura se mantiene en el valor establecido previamente y la dispersión de partículas sólidas se dispersa. Una vez finalizado el recubrimiento, las partículas sólidas recubiertas se separan de la dispersión, por ejemplo, por filtración, y se secan. Si, durante la etapa de filtración o de secado, las partículas se han aglomerado fuertemente entre sí, o si, al presionar el polvo húmedo, se ha producido una fuerte compactación, también se puede llevar a cabo un tratamiento posterior para separar las partículas o desagregar el polvo seco compactado.

Inmediatamente después del recubrimiento, la protección frente a ácidos de la capa de sílice todavía es baja o inexistente. No se alcanza una buena protección frente a los ácidos hasta que se lleva a cabo el tratamiento posterior del polvo en una etapa de recocido. Según una realización preferente, las partículas sólidas recubiertas de sílice se someten a recocido a una temperatura, como mínimo, de 150°C. La capa de sílice "recién depositada" comprende, concretamente, nanopartículas de sílice individuales que se adhieren entre sí únicamente mediante fuerzas de cohesión, con lo que se forma una estructura de capa esférica permeable, y además, también pueden aparecer agujeros individuales por la presencia de defectos entre las nanopartículas de sílice, a través de los cuales la superficie de las partículas sólidas es más accesible. Sin embargo, mediante un proceso de recocido a una temperatura suficientemente elevada, pueden cerrarse dichos huecos y unirse químicamente las partículas

individuales de sílice. El enlace químico se alcanza, a su vez, por condensación de los grupos silanol presentes en la superficie de las nanopartículas de sílice. El producto final es una partícula con una red de sílice relativamente cerrada, con lo que la permeabilidad de la capa, por ejemplo, frente a los ácidos, se reduce muy notablemente.

- 5 Durante el recocido, los grupos silanol se condensan entre sí en la superficie de las partículas de sílice adyacentes, de modo que las partículas de sílice del recubrimiento están químicamente unidas entre sí, en mayor o menor grado, a través de puentes de oxígeno. Si se produjera la condensación total de todos los grupos silanol, se formaría una capa ininterrumpida que envolvería completamente las partículas sólidas destinadas a ser recubiertas con una red de átomos de silicio enlazados a través de átomos de oxígeno. En la práctica, ni siquiera mediante el recocido se
10 forma una envoltura tridimensional continua de este tipo, pero se forma un número suficiente de enlaces químicos entre las nanopartículas de sílice para garantizar una adherencia duradera de las nanopartículas de sílice del recubrimiento entre sí, y para minimizar, cerrar o volver impermeables los huecos o cavidades entre las nanopartículas individuales por procesos de sinterización.
- 15 Unas condiciones de recocido particularmente preferentes son 12 horas a 150°C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, y, alternativamente, cuatro horas a 250°C o 2 horas a 300°C, preferentemente también con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

A continuación se describe una realización a título de ejemplo:

- 20 Un reactor de vidrio de temperatura controlada, equipado con un termostato, un Ultra-Turrax T50 de la empresa IKA con un cabezal Turrax G45M, una bomba peristáltica de la empresa Ismatek y una balanza de Sartorius (para controlar el caudal de vidrio soluble de potasio a través del peso), se llenó con 245 g de agua destilada y
25 43,5 g de hidrogenocarbonato de potasio de Sigma Aldrich (calidad técnica, 98%) disuelto en ella. La solución se calentó a una temperatura de entre 70°C y 80°C. A continuación se dispersaron 32 g de una sustancia distintiva inorgánica en polvo destinada a ser recubierta, con una superficie de 7,7 m², y se dispersó durante un minuto con el Ultra-Turrax para obtener una dispersión. A continuación, mediante una bomba, se añadieron de forma continua y a lo largo de 30 minutos, 210 g de una solución de vidrio soluble de potasio, previamente
30 diluida con agua destilada, con un contenido de SiO₂ de 80 g/l y un contenido de KOH de 40 g/l. Durante toda la duración de la adición, la temperatura de la dispersión se mantuvo entre 70°C y 80°C y se mantuvo el Ultra-Turrax en funcionamiento. Una vez finalizada la adición, la dispersión se filtró, se lavó con 500 ml de agua y se sometió a recocido en el horno con una velocidad de calentamiento de 5°C por minuto a 300°C durante 2 h. Se obtuvieron 50 g de producto recubierto.

- 35 El procedimiento según la presente invención para preparar partículas sólidas con un recubrimiento de sílice, en el que un sistema tamponador actúa como única fuente de ácido para la precipitación de nanopartículas de sílice, tiene una serie de ventajas en comparación con los métodos según la técnica anterior, en los que, para precipitar la sílice, se añade ácido por separado. Así, en el procedimiento en un solo recipiente según la presente invención, no se requiere ningún control de la dosificación para ajustar la adición de silicato y la adición de ácido, y tampoco es
40 necesario controlar el pH, ya que el sistema tamponador, como única fuente de ácido, garantiza un perfil de pH autorregulado "perfecto". Además, si se producen fluctuaciones en la velocidad de adición de la solución básica de silicato, no se produce ninguna variación significativa del pH, lo que mejora las propiedades del producto. En el procedimiento según la presente invención pueden evitarse las aglomeraciones y diferencias de tamaño indeseadas de las nanopartículas de sílice, que son consecuencia de las variaciones del pH. Además, el intervalo de pH utilizado y su variación durante el recubrimiento se pueden ajustar de forma muy precisa seleccionando específicamente la
45 composición del tampón y la cantidad de tampón.

- En el recubrimiento de sólidos lábiles en medio ácido, tales como sustancias distintivas lábiles en medio ácido, el procedimiento de la invención tiene la ventaja adicional de que, al contrario que en los procedimientos según la
50 técnica anterior, la adición directa de ácido no produce ninguna destrucción parcial de los sólidos lábiles en medio ácido. En los procedimientos según la técnica anterior, con una adición directa de ácido, en el punto de goteo del ácido se produce durante un breve periodo, hasta que el mismo se mezcla con la solución circundante, un exceso de ácido que daña a los sólidos sensibles al medio ácido. Esto constituye un problema, particularmente, para las sustancias distintivas lábiles en medio ácido, ya que, por un lado, dichas sustancias distintivas con frecuencia son
55 muy costosas y, por otro, los subproductos derivados de la sustancia distintiva disuelta o alterada pueden dar lugar a señales distintivas alteradas, por ejemplo, a bandas adicionales de luminiscencia bajo el efecto de sustancias luminiscentes, o pueden ser cuestionables desde el punto de vista toxicológico.

- El procedimiento según la presente invención está diseñado para el recubrimiento con sílice de sustancias distintivas lábiles en medio ácido para características de seguridad. Las sustancias distintivas recubiertas según la presente
60 invención son óptimas para la preparación de características de seguridad para su utilización en billetes de banco. Para esta aplicación, es necesario evitar las aglomeraciones grandes, que pueden surgir, por ejemplo, por la sinterización de las partículas de sustancia distintiva entre sí, y los grandes aglomerados de sílice, es decir, el tamaño de partícula del producto final debe ser menor de 20 µm. Además, las sustancias distintivas recubiertas
65 presentan una resistencia duradera a los ácidos y "estabilidad mecánica", es decir, la capa de sílice debe ser muy densa y homogénea y soportar una tensión mecánica fuerte. Las partículas de recubrimiento heterogéneo o

5 sinterizadas con aglomerados de sílice son desventajosas, dado que se rompen más fácilmente por acción de una tensión mecánica, o bien los aglomerados pueden desagregarse, dejando al descubierto y sin protección la superficie característica. Estos requisitos quedan satisfechos por los recubrimientos de sílice preparados según la presente invención. Las sustancias distintivas recubiertas, según la presente invención, alcanzan una gran estabilidad frente a ácidos, incluso después de haber sufrido una tensión mecánica, por ejemplo, por molienda en un molino de ultracentrifugación.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de partículas sólidas con un recubrimiento de sílice, que son adecuadas como sustancias distintivas para aumentar la seguridad contra la falsificación de documentos de valor, en el que las partículas sólidas recubiertas de sílice tienen diámetros comprendidos entre 0,5 μm y 60 μm y el recubrimiento de sílice tiene un espesor comprendido entre 100 nm y 10 μm , y en el que dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:
- dispersión de las partículas sólidas lábiles en medio ácido destinadas a ser recubiertas en un medio acuoso para preparar una dispersión de partículas sólidas y ajuste del pH de la dispersión de partículas sólidas con un sistema tamponador para preparar una dispersión de partículas sólidas tamponada, o
 - disolución de un sistema tamponador en un medio acuoso para preparar una solución tampón con un determinado valor de pH y dispersión de las partículas sólidas destinadas a ser recubiertas en la solución tampón para preparar una dispersión de partículas sólidas tamponada, y
 - adición de una solución básica de silicato a la dispersión de partículas sólidas tamponada para formar el recubrimiento de sílice sobre las partículas sólidas durante un periodo de recubrimiento, en la que la composición y las cantidades de sistema tamponador y de solución básica de silicato se seleccionan de tal modo que el pH antes de la adición de la solución básica de silicato es, como mínimo, 7,0, y tras finalizar la adición de la solución básica de silicato es, como máximo, 11,0, y el sistema tamponador se selecciona dentro del grupo que comprende los sistemas tamponadores hidrogenocarbonato de potasio/carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de sodio/carbonato de sodio, dihidrogenofosfato de potasio/hidrogenofosfato de potasio, hidrogenosulfito de potasio/sulfito de potasio, y sus mezclas, siendo preferentemente el sistema hidrogenocarbonato de potasio/carbonato de potasio.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición y las cantidades de sistema tamponador y de solución básica de silicato se seleccionan de tal modo que el pH antes de la adición de la solución básica de silicato es, como mínimo, 8,5, y tras la adición de la solución básica de silicato es, como máximo, 10,5.
3. Procedimiento, según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la adición de la solución básica de silicato a la dispersión de partículas sólidas tamponada se lleva a cabo mediante el mezclado con presencia simultánea de fuerzas de cizallamiento, preferentemente con agitación y utilización simultánea de un Ultra-turrax, de la dispersión de partículas sólidas tamponada.
4. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la temperatura de la dispersión de partículas sólidas tamponada se ajusta, antes de la adición de la solución básica de silicato, a un valor comprendido entre 60°C y 90°C, preferentemente entre 70°C y 90°C, de forma particularmente preferente entre 70°C y 80°C, y se mantiene durante el periodo de recubrimiento de las partículas sólidas.
5. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como solución básica de silicato se utiliza vidrio soluble de potasio o vidrio soluble de sodio.
6. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la solución básica de silicato contiene de 10 g/l a 360 g/l de SiO_2 , preferentemente de 60 g/l a 200 g/l de SiO_2 , más preferentemente 80 g/l de SiO_2 , y de 5 g/l a 280 g/l de KOH, preferentemente de 30 g/l a 150 g/l de KOH, de forma particularmente preferente 40 g/l de KOH, o una cantidad equivalente a estas concentraciones de KOH de NaOH u otra base.
7. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utiliza un sistema tamponador con un contenido de ácido tampón correspondiente a entre 1 y 4 equivalentes molares, preferentemente 3 equivalentes molares, con respecto a 1 equivalente de hidróxido en la solución básica de silicato.
8. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque, por 1 m^2 de superficie de las partículas sólidas destinadas a ser recubiertas, se añade una cantidad de solución básica de silicato que contiene de 0,8 g a 3,5 g de SiO_2 , preferentemente de 1,2 g a 2,8 g de SiO_2 , más preferentemente 2 g de SiO_2 .
9. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque, para preparar la dispersión de partículas sólidas tamponada, por cada 100 g de partículas sólidas, se utilizan de 500 ml a 1.000 ml de agua.
10. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la solución básica de silicato se añade a la dispersión de partículas sólidas tamponada con una velocidad comprendida entre 0,08 g y 1,6 g de SiO_2 por m^2 de superficie de partículas sólidas por hora (0,08 g a 1,6 g de $\text{SiO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), preferentemente entre 0,3 y 1,2 g de $\text{SiO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, más preferentemente de 0,6 g de $\text{SiO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.
11. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque, tras finalizar el periodo de recubrimiento, las partículas sólidas recubiertas de sílice de la dispersión de partículas sólidas tamponada se

separan, se secan y se someten a recocido, llevándose a cabo la etapa de recocido a una temperatura comprendida entre 150°C y 350°C y durante un periodo, como mínimo, de 1 hora.

5 12. Procedimiento, según la reivindicación 11, caracterizado porque las partículas sólidas recubiertas de sílice se someten a recocido a 150°C durante 12 horas, o a 250°C durante 4 horas, o a 300°C durante 2 horas, calentándose a una velocidad de 5°C/min hasta 150°C, 250°C o 300°C, respectivamente.

10 13. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque, como partículas sólidas destinadas a ser recubiertas, se utilizan sólidos inorgánicos.

15 14. Procedimiento, según la reivindicación 13, caracterizado porque, como sustancias distintivas lábiles en medio ácido, se utilizan una o más sustancias luminiscentes con propiedades luminiscentes distintivas, o una o más sustancias magnéticas, o una o más sustancias conductoras de la electricidad, o una o más sustancias absorbentes específicamente en el intervalo de longitudes de onda del infrarrojo.

20 15. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque se forma una envoltura de nanopartículas de sílice sobre las partículas sólidas destinadas a ser recubiertas, presentando dichas nanopartículas de sílice diámetros comprendidos entre 1 nm y 100 nm.

16. Procedimiento, según la reivindicación 15, caracterizado porque las nanopartículas de sílice de la envoltura se condensan, como mínimo parcialmente, dando lugar a la formación de una red tridimensional que rodea, de forma sustancialmente desprovista de agujeros, las partículas sólidas destinadas a ser recubiertas.

FIG 1

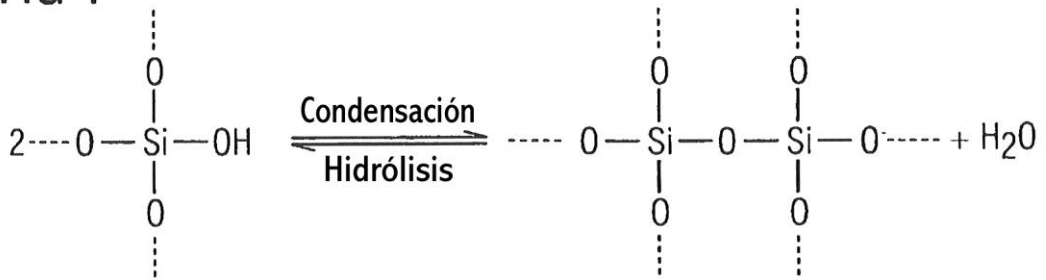


FIG 2

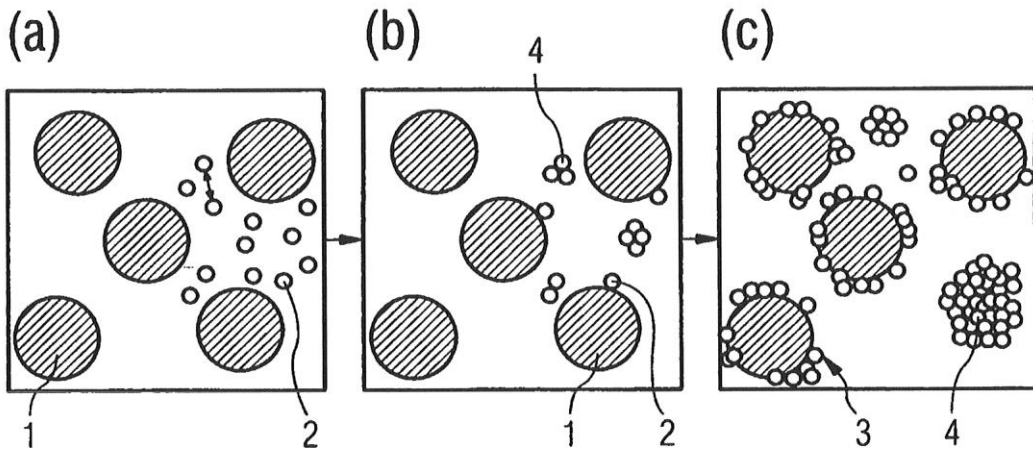


FIG 3

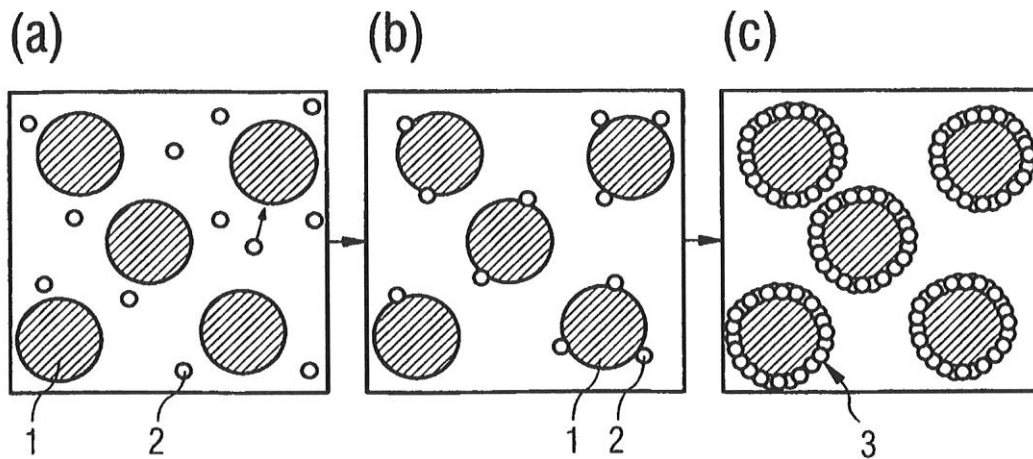


FIG 4

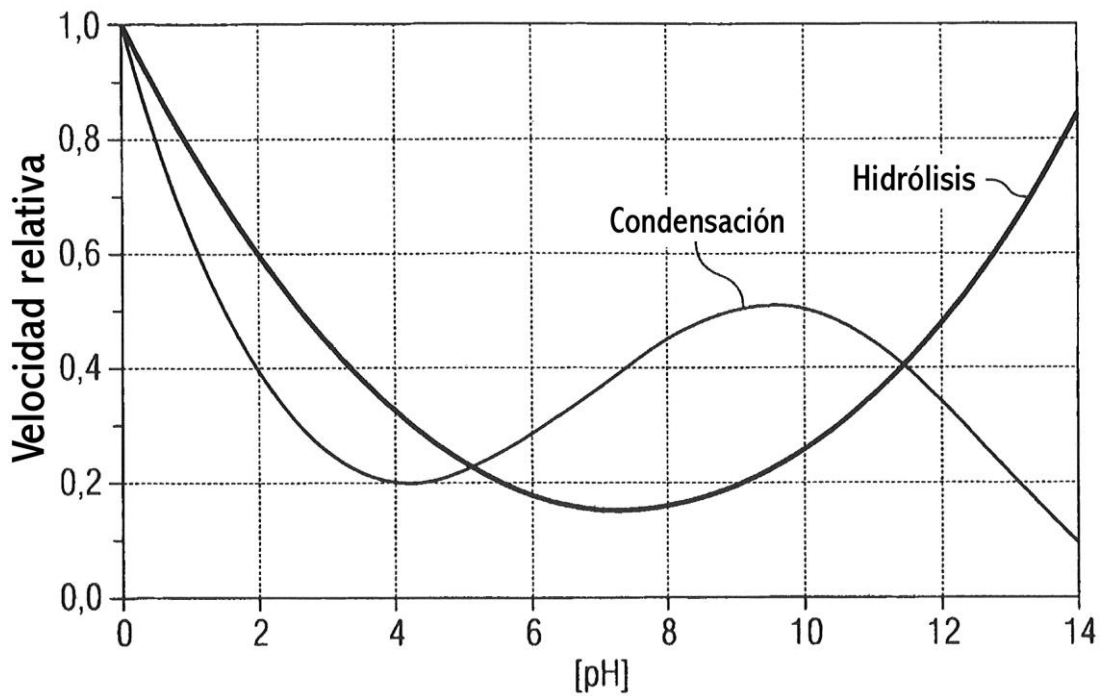


FIG 5

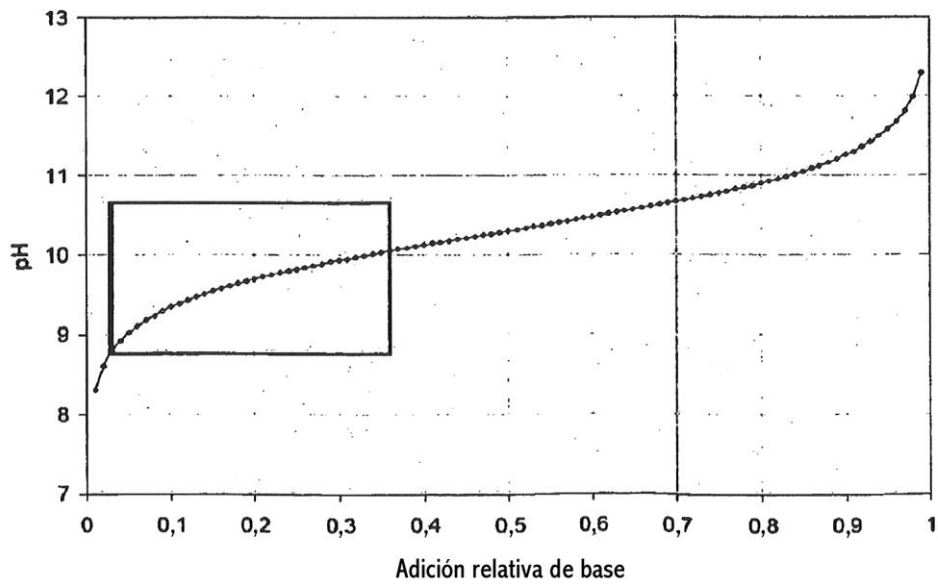


FIG 6

