

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 590**

51 Int. Cl.:

C01B 33/193 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

A43B 13/04 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.08.2002 PCT/FR2002/02872**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.02.2003 WO03016215**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2002 E 02774872 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 1419106**

54 Título: **Procedimiento de preparación de sílices con distribución granulométrica y/o reparto de poros particulares**

30 Prioridad:

13.08.2001 FR 0111001

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

28.04.2017

73 Titular/es:

**RHODIA CHIMIE (100.0%)
25, rue de Clichy
75009 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**VALERO, RÉMI y
HERNANDEZ, JULIEN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 610 590 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

Procedimiento de preparación de sílices con distribución granulométrica y/o reparto de poros particulares

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

Se conoce el uso de cargas blancas de refuerzo en polímeros, en particular en elastómeros, como por ejemplo la sílice precipitada.

10 La invención propone un nuevo procedimiento de preparación de la sílice que comprende la reacción de un silicato con un agente acidulante mediante el que se obtiene una suspensión de sílice, y después la separación y el secado de esta suspensión, caracterizado por que la reacción de silicato con el agente acidulante se lleva a cabo de acuerdo con las siguientes etapas sucesivas:

15 (i) se forma un pie de cuba acuoso que tienen un pH comprendido entre 2 y 5,

(ii) se añaden a dicho pie de cuba, simultáneamente, silicato y el agente acidulante, de tal forma que el pH del medio de reacción se mantenga entre 2 y 5,

20 (iii) se detiene la adición del agente acidulante, pero se mantiene la adición de silicato al medio de reacción hasta la obtención de un valor de pH del medio de reacción comprendida entre 7 y 10,

(iv) se añaden al medio de reacción, simultáneamente, silicato y el agente acidulante, de tal forma que el pH del medio de reacción se mantenga entre 7 y 10,

25 (v) se detiene la adición del silicato, pero se mantiene la adición del agente acidulante al medio de reacción hasta la obtención de un valor de pH del medio de reacción inferior a 6.

30 Se ha descubierto de esta forma que la sucesión de etapas especiales, y en particular la presencia de una primera adición simultánea de agente acidulante y silicato a medio ácido con un pH entre 2 y 5 y una segunda adición simultánea del agente acidulante y de silicato en medio básico a un pH comprendido entre 7 y 10, constituyen las condiciones importantes para transmitir a los productos obtenidos sus características y propiedades especiales.

La selección del agente acidulante y del silicato se realiza de una forma bien conocida por sí misma.

35 Como agente acidulante, se utiliza de forma general un ácido mineral fuerte como el ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido clorhídrico, o un ácido orgánico como el ácido acético, ácido fórmico o ácido carbónico.

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

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

45 Además, como silicato se puede utilizar cualquier forma normal de silicato tales como metasilicatos, disilicatos y ventajosamente un silicato de metal alcalino, especialmente el silicato de sodio o de potasio.

50 El silicato puede tener una concentración (expresada en SiO₂) comprendida entre 40 y 330 g/l, por ejemplo, entre 60 y 300 g/l, en especial entre 60 y 260 g/l.

De manera general, se utiliza, como agente acidulante, ácido sulfúrico, y, como silicato, el silicato de sodio.

55 Cuando se utiliza silicato de sodio, este presenta, en general, una relación en peso SiO₂/Na₂O comprendida entre 2,5 y 4, por ejemplo, entre 3,2 y 3,8.

En lo que respecta más especialmente al procedimiento de preparación de la invención, la reacción del silicato con el agente acidulante se realiza de una forma muy específica de acuerdo con las etapas siguientes.

60 En primer lugar, se forma un pie de cuba acuoso que tiene un pH comprendido entre 2 y 5.

Preferentemente, el pie de cuba tiene un pH comprendido entre 2,5 y 5, especialmente entre 3 et 4,5; este pH está por ejemplo comprendido entre 3,5 y 4,5.

65 Este pie de cuba inicial se puede obtener por adición de agente acidulante al agua de forma que se obtenga un valor de pH para el pie de cuba 2 y 5, preferentemente entre 2,5 y 5, especialmente entre 3 y 4,5 y por ejemplo entre 3,5 y 4,5.

También se puede obtener por la adición de agente acidulante a una mezcla de agua + silicato de forma que se obtenga este valor del pH.

5 También se puede preparar mediante la adición de agente acidulante a un pie de cuba que contiene partículas de sílice previamente conformadas a un pH inferior a 7, de forma que se obtenga un valor de pH entre 2 y 5, preferentemente entre 2,5 y 5, especialmente entre 3 y 4,5 y por ejemplo entre 3,5 y 4,5.

10 El pie de cuba formado en la etapa (i) puede comprender, opcionalmente, un electrolito. Sin embargo, preferentemente, no se añade ningún electrolito durante el proceso de preparación, especialmente en la etapa (i).

15 El término electrolito se entiende en el presente documento con su significado normal, es decir, que significa cualquier sustancia iónica o molecular que, cuando está en solución, se descompone o se disocia para formar iones o partículas cargadas. Como electrolito se puede citar una sal del grupo de sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, especialmente la sal de metal de silicato de partida y de agente acidulante, por ejemplo, cloruro de sodio en el caso de la reacción de un silicato de sodio con ácido clorhídrico o, preferentemente, sulfato de sodio en el caso de la reacción de un silicato de sodio con ácido sulfúrico.

20 La segunda etapa (etapa (ii)) consiste en una adición simultánea del agente acidulante y el silicato, de tal forma (especialmente a caudales tales) que el pH del medio de reacción se mantenga entre 2 y 5, preferentemente entre 2,5 y 5, especialmente entre 3 et 4,5, por ejemplo, entre 3,5 y 4,5.

Esta adición simultánea se realiza ventajosamente de forma tal que el valor del pH del medio de reacción sea constantemente igual a (aproximadamente $\pm 0,2$) al obtenido al finalizar la etapa inicial (i).

25 Después, en una etapa (iii), se detiene la adición del agente acidulante, pero se mantiene la adición de silicato al medio de reacción de forma que se obtiene un valor de pH del medio de reacción comprendida entre 7 y 10, preferentemente entre 7,5 y 9,5.

30 Puede ser ventajoso entonces realizar, justo después de esta etapa (iii) y por tanto justo antes de la detención de la adición de silicato, una maduración del medio de reacción, especialmente al pH obtenido al finalizar la etapa (iii), y en general con agitación; esta maduración puede durar, por ejemplo, de 2 a 45 minutos, especialmente de 5 a 25 minutos y no incluye preferentemente ni adición de agente acidulante, ni adición de silicato.

35 Después de la etapa (iii) y de la maduración opcional, se efectúa una nueva adición simultánea de agente acidulante y silicato, de tal forma (especialmente a caudales tales) que el pH del medio de reacción se mantenga entre 7 y 10, preferentemente entre 7,5 y 9,5.

40 Esta segunda adición simultánea (etapa (iv)) se realiza ventajosamente de forma tal que el valor del pH del medio de reacción sea constantemente igual a (aproximadamente $\pm 0,2$) al obtenido al finalizar la etapa anterior.

45 Cabe señalar que se puede, entre la etapa (iii) y la etapa (iv), por ejemplo, entre, por una parte, la maduración opcional después de la etapa (iii), y, por otra parte, la etapa (iv), añadir al medio de reacción agente acidulante, estando el pH del medio de reacción al finalizar esta adición de agente acidulante comprendido, sin embargo, entre 7 y 9,5, preferentemente entre 7,5 y 9,5.

Por último, en una etapa (v), se detiene la adición del silicato, pero se mantiene la adición de agente acidulante al medio de reacción de forma que se obtiene un valor de pH del medio de reacción inferior a 6, preferentemente comprendido entre 3 y 5,5, en especial entre 3 y 5, por ejemplo, entre 3 y 4,5.

50 Puede ser ventajoso entonces realizar después de esta etapa (v) y por tanto justo antes de la detención de la adición de agente acidulante, una maduración del medio de reacción, especialmente al pH obtenido al finalizar la etapa (v), y en general con agitación; esta maduración puede durar, por ejemplo, de 2 a 45 minutos, especialmente de 5 a 20 minutos y no incluye preferentemente ni adición de agente acidulante, ni adición de silicato.

55 El sitio de reacción en el que se realiza el conjunto de la reacción entre el silicato y el agente acidulante suele ser provisto de un equipo de agitación y de un equipo e calentamiento adecuados.

60 El conjunto de la reacción entre el silicato y el agente acidulante se suele llevar a cabo entre 70 y 95 °C, en especial entre 75 y 90 °C.

De acuerdo con una variante de la invención, el conjunto de la reacción entre el silicato y el agente acidulante se suele llevar a temperatura constante, normalmente comprendida entre 70 y 95 °C, en especial entre 75 y 90 °C.

65 De acuerdo con otra variante de la invención, la temperatura al finalizar la reacción es más alta que al principio de la reacción: de esta forma, se mantiene la temperatura al principio de la reacción (por ejemplo, durante las etapas (i) a (iii)) preferentemente entre 70 y 85 °C, después se aumenta la temperatura, preferentemente hasta un valor

comprendido entre 85 y 95 °C, valor al que se mantiene (por ejemplo, durante las etapas (iv) y (v)) hasta el final de la reacción.

5 Se obtiene, al finalizar las etapas que se acaban de describir, un caldo de silicio que posteriormente se separa (separación líquido-sólido).

10 La separación aplicada en el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención comprende normalmente una filtración, seguida de lavado en caso necesario. La filtración se realiza según cualquier método adecuado, por ejemplo, mediante un filtro prensa, un filtro de bandas, un filtro al vacío.

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

Este secado se puede realizar por cualquier medio conocido por sí mismo.

15 Preferentemente, el secado se realiza mediante atomización. A tal fin, se puede utilizar cualquier tipo de atomizador adecuado, especialmente un atomizador de turbina, de boquilla, de presión de líquido o de dos fluidos. En general, cuando la filtración se realiza mediante un filtro prensa, se utiliza un atomizador de boquilla, y, cuando la filtración se realiza mediante un filtro a vacío, se utiliza un atomizador de turbina.

20 Se debe destacar que la torta de filtración no siempre está en condiciones que permitan la atomización, especialmente debido a su alta viscosidad. De una forma conocida por sí misma, se somete en ese caso la torta a una operación de disgregación. Esta operación se puede realizar de forma mecánica, haciendo pasar la torta a un molino de tipo coloidal o de bolas. La disgregación se suele llevar a cabo en presencia de un compuesto de aluminio, especialmente de aluminato de sodio y, opcionalmente, en presencia de un agente acidulante tal como se describe anteriormente (en este último caso, el compuesto de aluminio y el agente acidulante se suelen añadir de forma simultánea). La operación de disgregación permite especialmente disminuir la viscosidad de la suspensión que posteriormente se debe secar.

30 Cuando el secado se realiza mediante un atomizador de boquilla, la sílice que se puede obtener en ese caso se suele presentar en forma de bolas prácticamente esféricas.

A la finalización del secado, se puede proceder entonces a una etapa de trituración del producto recuperado. La sílice que se puede obtener en ese caso tiene por lo general forma pulverulenta.

35 Cuando el secado se realiza mediante un atomizador de turbina, la sílice que se puede obtener en ese caso se puede presentar en forma pulverulenta.

40 Por último, el producto seco (especialmente mediante un atomizador de turbina) triturado como se ha indicado anteriormente puede someterse opcionalmente a una etapa de aglomeración, que consiste por ejemplo en una compresión directa, una granulación por vía húmeda (es decir, mediante la utilización de un aglutinante como el agua, suspensión de sílice...), extrusión o, preferentemente, una compactación en seco. Cuando se aplica esta última técnica, puede parecer oportuno, antes de proceder a la compactación, desairear (operación que también se denomina predensificación o desgasificado) los productos pulverulentos a fin de eliminar el aire incluido en los mismos y garantizar un compactado más regular.

45 La sílice que se puede obtener mediante esta etapa de aglomeración se suele presentar en forma de gránulos.

50 El polvo, así como las bolas, de sílice obtenidas según el procedimiento de acuerdo con la invención tienen así la ventaja, entre otras, de proporcionar gránulos de manera simple, eficaz y económica, especialmente para operaciones clásicas de conformación, tales como, por ejemplo granulación o compactación, sin que estas últimas conlleven degradaciones que puedan enmascarar, incluso suprimir, las buenas propiedades intrínsecas asociadas a dichos con estos polvo o bolas, como puede ser el caso de la técnica anterior, que aplica polvo clásico.

55 El procedimiento de preparación de acuerdo con la invención permite especialmente obtener sílices, más bien del tipo de sílices precipitadas, que, por una parte, están muy estructuradas y no se desmenuzan, y, por otra parte, tienen generalmente una buena capacidad de dispersión (dispersabilidad) en polímeros, transmiten a estos un equilibrio de propiedades muy satisfactorio, especialmente en sus propiedades dinámicas y mecánicas (especialmente buen efecto de refuerzo y buena resistencia a la abrasión), sin penalizar sus propiedades reológicas. Las sílices obtenidas tienen preferentemente una distribución granulométrica y/o un reparto poroso especiales.

60 Se describen las sílices que se pueden obtener de acuerdo con el procedimiento de la invención.

65 Se describen otras sílices, más bien del tipo de sílices precipitadas, que son muy estructuradas y que tienen una distribución granulométrica específica y/o un reparto poroso especial; además, tienen generalmente una buena capacidad de dispersión (dispersabilidad) en polímeros, transmiten a estos un equilibrio de propiedades muy satisfactorio, en especial de sus propiedades dinámicas (en particular la disminución de la disipación de energía de

deformación (débil efecto Payne), débiles pérdidas histeréticas a alta temperatura (especialmente disminución de la tangente delta a 60 °C), sin penalizar sus propiedades reológicas (y por lo tanto sin penalizar su aptitud para la aplicación/conformación (por ejemplo, menor viscosidad en crudo en la isosuperficie específica)), y tienen buenas propiedades mecánicas, especialmente un buen efecto de refuerzo, especialmente en término de módulos, y una muy buena resistencia a la abrasión, de ahí una resistencia mejorada al desgaste en los artículos acabados mediante dichos polímeros.

En la exposición que sigue, la superficie específica BET se determina de acuerdo con el método de BRUNAUER - EMMET - TELLER descrito en "The journal of the American Chemical Society", Vol. 60, página 309, febrero de 1938 y que se corresponde con la norma internacional ISO 5794/1 (anexo D).

La superficie específica CTAB es la superficie externa determinada según la norma NF T 45007 (noviembre de 1987) (5.12).

La toma de aceite DOP se determina según la norma NF T 30-022 (marzo de 1953) aplicando el dioctilftalato.

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

El método de análisis granulométrico XDC por sedimentación centrífuga, mediante la que se mide, por una parte, la amplitud de la distribución de tamaño de objetos de sílice, y, por otra parte, el modo XDC que ilustra el tamaño de los objetos, se describe a continuación:

Material necesario

- granulómetro de sedimentación centrífuga BI-XDC (BROOKHAVEN-INSTRUMENT X DISC CENTRIFUGE) comercializado por la empresa Brookhaven Instrument Corporation)
- vaso de precipitados de forma alta de 50 ml
- probeta graduada de 50 ml
- sonda de ultrasonidos BRANSON 1500 vatios, sin tapa, con un diámetro de 13 mm,
- agua de intercambio
- cristalizador relleno de hielo
- con agitador magnético

Condiciones de medición

- versión DOS 1.35 del programa informático (suministrado por el fabricante del granulómetro)
- modo fijo
- velocidad de rotación
- duración del análisis: 120 minutos
- densidad (sílice): 2,1
- volumen de la solución a muestrear: 15 ml

Preparación de la muestra

Añadir al vaso de precipitados de forma alta 3,2 g de sílice y 40 ml de agua de intercambio.

Introducir el vaso de precipitados que contiene la suspensión en el cristalizador lleno de hielo.

Introducir la sonda de ultrasonidos en el vaso de precipitados.

Desaglomerar la suspensión durante 16 minutos mediante la sonda BRANSON de 1500 vatios (usada al 60 % de la potencia máxima).

Cuando la desaglomeración ha finalizado, poner el vaso de precipitados sobre un agitador magnético.

Preparación del granulómetro

Encender el aparato y dejarlo calentar durante 30 minutos.

Enjuagar 2 veces el disco con el agua de intercambio.

Introducir en el disco 15 ml de la muestra a analizar y conectar la agitación.

Introducir en el programa informático las condiciones de medición mencionadas anteriormente. Realizar las mediciones.

Cuando se han realizado las mediciones:

- 5 Detener la rotación del disco.
- Enjuagar varias veces el disco en el agua de intercambio.
- Detener el aparato.

Resultados

10 En el registro del aparato, recuperar los valores de los diámetros que superen un 16 %, 50 % (o mediana) y 84 % (% masa) así como el valor de la moda (la derivada de la curva granulométrica acumulada proporciona una curva de frecuencia cuya abscisa del máximo (abscisa de la población principal) se le denomina la moda).

15 La longitud Ld de la distribución de tamaño de los objetos, medida por granulometría XDC, tras la desaglomeración con ultrasonidos (en agua), corresponde a la relación (d84 - d16)/d50 en la que dn es el tamaño para el cual se tiene un n % de partículas (en masa) de tamaño inferior a dicho tamaño (la longitud Ld de distribución se calcula, por tanto, sobre la curva granulométrica acumulada, tomada en su totalidad).

20 La longitud L'd de la distribución de tamaño de los objetos menor de 500 nm, medida por granulometría XDC, tras la desaglomeración con ultrasonidos (en agua), corresponde a la relación (d84 - d16)/d50 en la que dn es el tamaño para el cual se tiene un n % de partículas (en masa), con respecto a las partículas de tamaño inferior a 500 nm, de tamaño inferior a dicho tamaño (la longitud L'd de distribución se calcula, por tanto, sobre la curva granulométrica acumulada, truncada por encima de 500 nm).

25 Además, se puede medir, mediante este método de análisis granulométrico XDC por sedimentación centrífuga, un tamaño medio (en masa) de las partículas (es decir, de las partículas secundarias o agregados), representada con d_w , después de la dispersión, por desaglomeración con ultrasonidos, de la sílice en agua. El método se diferencia del anteriormente descrito porque la suspensión formada (sílice + agua de intercambio) se desaglomera, por una parte, durante 8 minutos, y, por otra parte, mediante una sonda de ultrasonidos VIBRACELL 1,9 cm (comercializada por la empresa Bioblock) de 1500 vatios (utilizada al 60 % de la potencia máxima). Después del análisis (sedimentación durante 120 minutos) la distribución en masa de los tamaños de partícula se calcula mediante el programa informático del granulómetro. La media geométrica en masa de los tamaños de partículas ("media geométrica (Xg)" según la denominación del programa informático), representada con d_w , se calcula mediante el programa informático a partir de la ecuación siguiente:

35
$$\log d_w = \left(\sum_{(i = 1 \text{ a } i = n)} m_i \log d_i \right) / \left(\sum_{(i = 1 \text{ a } i = n)} m_i \right), \text{ donde } m_i \text{ es la masa de}$$

donde m_i la masa del conjunto de los objetos en la categoría de tamaño d_i .

40 El volumen de los poros dados se mide mediante porosimetría de mercurio; la preparación de cada muestra se realiza de la siguiente forma: cada muestra se seca previamente secado durante 2 horas en la estufa a 200 °C, después se introduce en un recipiente de ensayo en los 5 minutos siguientes a su salida de la estufa y se desgasifica al vacío, por ejemplo, mediante una bomba de álabes rotatorios; el diámetro de los poro (porosímetro MICROMERITICS Autopore III 9420) se calculan según la relación de WASHBURN con un ángulo de contacto teta igual a 140° y una tensión superficial gamma igual a 484 dinas/cm (o N/m).

45 $V_{(d5 - d50)}$ representa el volumen poroso formado por los poros con diámetros comprendidos entre d_5 y d_{50} , y $V_{(d5 - d100)}$ representa el volumen poroso formado por los poros con diámetros comprendidos entre d_5 y d_{100} , siendo d_n aquí el diámetro de poros para el cual el n % de la superficie total de todos los poros está conformada por los poros de diámetro superior a dicho diámetro (la superficie total de los poros (S_0) se puede determinar a partir de la curva de captura de mercurio).

50 La anchura de la distribución de poros l_{dp} se obtiene a partir de la curva de reparto de poros, como se indica en la figura 1, volumen de poros (ml/g) en función del diámetro de poro (nm): se toman las coordenadas del punto S correspondiente a la población principal, es decir, los valores del diámetro (nm) X_S y del volumen de poros (ml/g) Y_S ; se traza una recta de ecuación $Y = Y_S/2$; esta recta corta la curva de reparto de poros en dos puntos, A y B, que tienen por abscisa (nm) respectivamente X_A y X_B a una y otra parte de X_S ; la anchura de la distribución de poros l_{dp} es igual al cociente $(X_A - X_B) / X_S$.

55 En algunos casos, la propensión a la dispersión (y a la desaglomeración) de la sílice descrita se puede cuantificada mediante pruebas específicas de desaglomeración.

60 Una de las pruebas de desaglomeración se realiza mediante el protocolo siguiente:

ES 2 610 590 T3

la cohesión de los aglomerados se evalúa por una medida granulométrica (mediante difracción láser), realizada sobre una suspensión de sílice previamente desaglomerada mediante ultrasonidos; se mide de esta forma la predisposición a desaglomeración de la sílice (rotura de objetos de 0,1 a varias decenas de micrómetros). La desaglomeración con ultrasonidos se realiza mediante un sonicador VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), provisto de una sonda de 19 mm de diámetro. La medida granulométrica se realiza mediante difracción láser con un granulómetro SYMPATEC.

Se pesa en un pesasustancias (altura: 6 cm y diámetro: 4 cm) 2 gramos de silicio y se completa hasta 50 gramos mediante la adición de agua de intercambio: se obtiene de esta forma una suspensión acuosa de sílice al 4 % que se homogeniza durante 2 minutos por agitación magnética. A continuación se realiza la desaglomeración mediante ultrasonidos de la siguiente forma: cuando la sonda está sumergida a una profundidad de 4 cm, se regula la potencia de salida de forma que se obtenga una desviación de la aguja del cuadrante de potencia que indica el 20 %. La desaglomeración se realiza durante 420 segundos. A continuación se realiza la medida granulométrica después de haber introducido en la cubeta del granulómetro un volumen (expresado en ml) conocido por la suspensión homogeneizada.

Cuanto menor es el diámetro medio \bar{D}_{50S} (o del diámetro medio Sympatec) que se obtiene, mayor es la propensión de la sílice presente para desaglomerarse. También se puede determinar el cociente (10 x volumen de suspensión introducida (en ml))/densidad óptica de la suspensión detectada por el granulómetro (esta densidad óptica es de aproximadamente 20). Este cociente indica la tasa de partículas de tamaño inferior a 0,1 μm que no se detectan mediante el granulómetro. Este cociente se determina factor de desaglomeración (Sympatec) con ultrasonidos (F_{DS}).

Otro ensayo de desaglomeración se realiza mediante el protocolo siguiente:

la cohesión de los aglomerados se evalúa por una medida granulométrica (mediante difracción láser), realizada sobre una suspensión de sílice previamente desaglomerada mediante ultrasonidos; se mide de esta forma la predisposición a desaglomeración de la sílice (rotura de objetos de 0,1 a varias decenas de micrómetros). La desaglomeración con ultrasonidos se realiza mediante un sonicador VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), utilizado al 80 % de la potencia máxima, provisto de una sonda de 19 mm de diámetro. La medida granulométrica se realiza mediante difracción láser con un granulómetro MALVERN (Mastersizer 2000).

En pesasustancias, se pesa (altura: 6 cm y diámetro: 4 cm) 1 gramo de silicio y se completa hasta 50 gramos mediante la adición de agua de intercambio: se obtiene de esta forma una suspensión acuosa de sílice al 2 % que se homogeniza durante 2 minutos por agitación magnética. A continuación se efectúa la desaglomeración con ultrasonidos durante 420 segundos. A continuación se efectúa la medida granulométrica después de haber introducido en la cubeta del granulómetro la totalidad de la suspensión homogeneizada.

Cuanto menor es el diámetro medio \bar{D}_{50M} (o del diámetro medio Malvern) que se obtiene, mayor es la propensión de la sílice presente para desaglomerarse. También se puede determinar el cociente (10 x valor de oscurecimiento del láser azul) / valor oscurecimiento del láser rojo. Este cociente indica la tasa de partículas de tamaño inferior a 0,1 μm . Este cociente se determina factor de desaglomeración (Malvern) con ultrasonidos (F_{DS}).

La velocidad de desaglomeración, representada con α , se puede medir con otro ensayo de desaglomeración con ultrasonidos, con una sonda de 600 vatios a un 100 % de potencia, que funciona en modo pulsado (es decir: 1 segundo encendida, 1 segundo apagada) para evitar un calentamiento excesivo de la sonda de ultrasonidos durante la medición. Este ensayo conocido, que es especialmente el objeto de la solicitud WO 99/28376 (véanse también las solicitudes WO 99/28380, WO 00/73372, WO 00/73373), permite medir de forma continua la evolución en el tamaño medio (en volumen) de los aglomerados de partículas durante una sonificación, de acuerdo con las indicaciones siguientes. El montaje utilizado se compone de un granulómetro láser (tipo "MASTERSIZER S", comercializado por Malvern Instruments - fuente láser He-Ne que emite en el rojo, longitud de onda 632,8 nm) y su preparador ("Malvern Small Sample Unit MSX1"), entre los que se ha intercalado una celda de tratamiento en flujo continuo (BIOBLOCK M72410) provista de una sonda de ultrasonidos (sonicador de 12,7 mm tipo VIBRACELL de 600 vatios comercializado por la empresa Bioblock). Se introduce poca cantidad (150 mg) de la sílice a analizar en el preparador con 160 ml de agua, fijándose la velocidad de circulación a su máximo. Se realizan al menos tres mediciones consecutivas para determinar, según el método de cálculo conocido como método de Fraunhofer (matriz de cálculo Malvern 3\$\$\$D) el diámetro inicial medio (en volumen) de los aglomerados, representado con $d_v[0]$. La sonificación (modo pulsado: 1 s encendido, 1 s apagado) se conecta a continuación a una potencia de 100 % (es decir, 100 % de la posición máxima de la "amplitud de la punta") y se realiza un seguimiento durante aproximadamente 8 minutos de la evolución del diámetro medio (en volumen) $d_v[t]$ en función del tiempo "t" realizando una medición aproximadamente cada 10 segundos. Después de un periodo de inducción (aproximadamente 3-4 minutos), se observa que la inversa del diámetro medio (en volumen) $1/d_v[t]$ varía linealmente, o de forma prácticamente lineal, con el tiempo "t" (régimen de desaglomeración estable). La velocidad de desaglomeración α se calcula por regresión lineal de la curva de evolución de $1/d_v[t]$ en función del tiempo "t", en la zona de régimen de desaglomeración estable (en general, entre 4 y 8 minutos, aproximadamente); se expresa en $\mu\text{m}^{-1}.\text{mn}^{-1}$.

La solicitud WO 99/28376 anteriormente citada describe en detalle un dispositivo de medida que se puede utilizar en la realización de este ensayo de desaglomeración con ultrasonidos. Este dispositivo consiste en un circuito cerrado en el que puede circular un flujo de aglomerados de partículas en suspensión en un líquido. Este dispositivo incluye esencialmente un preparador de muestra, un granulómetro láser y una celda de tratamiento. La puesta a la presión atmosférica, tanto en el preparador de la muestra como en la celda de tratamiento, permite eliminar de forma continua las burbujas de aire que se forman durante la sonicación (acción de la sonda de ultrasonidos). El preparador de muestra ("Malvern Small Sample Unit MSX1") está destinado a recibir la muestra de sílice a ensayar (en suspensión en el líquido) y de hacerla circular a través del circuito a la velocidad establecida (potenciómetro - velocidad máxima de aproximadamente 3 l/mn), en forma de un flujo de suspensión líquida. Este preparador consiste simplemente en una cubeta de recepción que contiene, y a través de la que circula, la suspensión a analizar. Está provista de un motor de agitación, de velocidad modulable, para evitar la sedimentación de los aglomerados de partículas de la suspensión; la circulación se garantiza mediante una minibomba centrífuga en el circuito; la entrada del preparador está conectada al aire libre a través de una abertura destinada para recibir la muestra de carga a ensayar y/o el líquido utilizado para la suspensión. Al preparador está conectado un granulómetro láser ("Mastersizer S") cuya función es medir de forma continua, en intervalos de tiempo regulares, el tamaño medio en volumen "d_v" de los aglomerados, al paso del flujo, gracias a una célula de medida a la que se han acoplado los medios de registro y de cálculo automáticos el granulómetro. Se recuerda aquí brevemente que los granulómetros láser aprovechan, de forma continua, el principio de difracción de la luz por los objetos sólidos puestos en suspensión en un medio cuyo índice de refracción es diferente del sólido. Según la teoría de Fraunhofer, existe una relación entre el tamaño del objeto y el ángulo de difracción de la luz (cuanto más pequeño es el objeto mayor será el ángulo de difracción de la luz). En la práctica, basta con medir la cantidad de luz difractada a diferentes ángulos de difracción para poder determinar la distribución de tamaño (en volumen) de la muestra, d_v que corresponde al tamaño promedio en volumen de esta distribución ($d_v = \frac{\sum(n_i d_i^4)}{\sum(n_i d_i^3)}$ donde n_i es el número de objetos de la clase de tamaño o diámetro d_i). Intercalada entre el preparador y el granulómetro láser se encuentra, finalmente, una celda de tratamiento provista de una sonda de ultrasonidos, que puede funcionar de modo continuo o pulsado, destinado a romper de forma continua los aglomerados de partículas al paso del flujo. Este flujo está termostatzado mediante un circuito de enfriamiento dispuesto, en la celda, en una envoltura doble que rodea la sonda, estando controlada la temperatura mediante una sonda de temperatura sumergida en el líquido del preparador.

El número de Sears se determina según el método descrito por G. W. SEARS en un artículo de "Analytical Chemistry, vol. 28, n.º 12, diciembre de 1956", titulado "Détermination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxyde".

El número de Sears es el volumen de solución de hidróxido de sodio 0,1 M necesario para elevar el pH de 4 a 9 de una suspensión de sílice de 10 g/l en medio cloruro de sodio a 200 g/l.

Para ello, se preparan, a partir de 400 gramos de cloruro de sodio, una solución de cloruro de sodio 200 g/l acidificada a pH 3 con una solución de ácido clorhídrico 1 M. La pesada se realiza con una balanza de precisión METTLER. Se añaden con cuidado 150 ml de esta solución de cloruro de sodio a un vaso de precipitados de 250 ml en el cual se había introducido previamente una masa M (g) de la muestra a analizar que corresponde a 1,5 gramos de sílice seca. A la dispersión obtenida se aplican ultrasonidos durante 8 minutos (sonda de ultrasonidos BRANSON de 1500 W, amplitud de 60 %, diámetro de 13 mm), estando el vaso de precipitados introducido en un cristallizador lleno de hielo. A continuación, se homogeniza la solución obtenida mediante agitación magnética, mediante una barra imantada de dimensiones 25 mm x 5 mm. Se comprueba que el pH de la suspensión es inferior a 4, ajustando si es necesario con una solución de ácido clorhídrico 1 M. A continuación se añade mediante un pH-metro valorador Metrohm (titroprocesseur 672, dosimat 655), previamente calibrado con ayuda de soluciones tampón de pH 7 y pH 4, una solución de hidróxido de sodio 0,1 M a un caudal de 2 ml/min. (El pH-metro valorador se programó de la siguiente forma: 1) Activar el programa "Get pH", 2) Introducir los siguientes parámetros: pausa (tiempo de espera antes de iniciar la valoración): 3 s, caudal de reactivo: 2 ml/min, previsión (adaptación de la velocidad de valoración a la pendiente de la curva de pH): 30, detener pH: 9,40, EP crítico (sensibilidad de detección del punto de equivalencia): 3, informe (parámetros de impresión del informe de valoración): 2,3,5 (es decir, creación de un informe detallado, lista de puntos de medición, curva de valoración)). Se determinan por interpolación los volúmenes V₁ y V₂ exactos de la solución de hidróxido de sodio añadida para obtener respectivamente un pH de 4 y un pH de 9. El número de Sears por 1,5 gramos de sílice seca es igual a $((V_2 - V_1) \times 150) / (ES \times M)$, con:

V₁: volumen de solución de hidróxido de sodio 0,1 M a pH₁ = 4

V₂: volumen de solución de hidróxido de sodio 0,1 M a pH₂ = 9

M: masa de la muestra (g)

ES: extracto seco en %

La anchura de la distribución de tamaño de poro también se puede ilustrar igualmente mediante el parámetro L/IF determinado mediante porosimetría con mercurio. La medición se realiza mediante porosímetros PASCAL 140 y PASCAL 440 comercializados por ThermoFinnigan, actuando de la forma siguiente: una cantidad de muestra comprendida entre 50 y 500 mg (en el caso presente 140 mg) se introduce en una celda de medición. Esta célula de medición se coloca en el poste de medición del aparato PASCAL 140. La muestra se desgasifica seguidamente al

vacío, durante el tiempo necesario para alcanzar una presión de 0,01 kPa (normalmente aproximadamente 10 minutos). La célula de medición se rellena a continuación con mercurio. La primera parte (presiones inferiores a 400 kPa) de la curva de captación de mercurio $V_p = f(P)$, donde V_p es el volumen de captación de mercurio y P es la presión aplicada, se determina con el porosímetro PASCAL 140. La célula de medición se coloca a continuación en el poste de medición del porosímetro PASCAL 440, determinándose la segunda parte de la curva de captación de mercurio $V_p = f(P)$ (presiones comprendidas entre 100 kPa y 400 MPa), en el porosímetro PASCAL 440. Los porosímetros se utilizan en modo "PASCAL", de forma que se ajuste de manera permanentemente la velocidad de captación del mercurio en función de las variaciones del volumen del volumen de captación. El parámetro de velocidad en modo "PASCAL" se fija a 5. Los radios de poro R_p se calculan a partir de los valores de presión P mediante la relación de WASHBURN, con una hipótesis de poros cilíndricos, seleccionando un ángulo de contacto θ igual a 140° y una tensión superficial γ igual a 480 dinas/cm (o N/m). El volumen de los poros V_p se refieren a la masa de la sílice introducida, y se expresan en cm^3/g . La señal $V_p = f(R_p)$ se suaviza combinando un filtro logarítmico (parámetro de filtro "smooth dumping factor" $F = 0,96$) y un filtro de media móvil (parámetro de filtro "number of points to average" $f = 20$). La distribución del tamaño de poro se obtiene calculando la derivada dV_p/dR_p de la curva de captación suavizada. El índice de finura IF es el valor del radio de poro (expresado en angstroms) correspondiente al máximo de la distribución del tamaño de poro dV_p/dR_p . Se indica L , la anchura a la semialtura de la distribución del tamaño de poro dV_p/dR_p .

El número de silanoles por nm^2 de superficie se determina por inserción de metanol sobre la superficie de la sílice. En un primer momento, 1 gramo de sílice bruta se pone en suspensión en 10 ml de metanol, en un autoclave de 110 ml (Top Industrie, referencia 09990009). Se introduce en el autoclave una barra imantada, cerrada herméticamente y calorifugada, se calienta a 200°C (40 bares (4000 kPa)) sobre el agitador magnético calentando durante 4 horas. El autoclave se enfría a continuación en un baño de agua fría. La sílice injertada se recupera por decantación y el metanol residual se evapora bajo una corriente de nitrógeno. Por último, la sílice injertada se seca a 130°C al vacío durante 12 horas. El contenido en carbono se determina mediante el analizador elemental (analizador NCS 2500 de CE Instruments) para la sílice bruta y la sílice injertada. Esta dosificación de la sílice injertada se realiza en los tres días siguientes al final del secado, ya que la humedad del aire o el calor pueden producir la hidrólisis del injerto de metanol. El número de silanoles por nm^2 se calcula entonces mediante la fórmula siguiente:

$$N_{\text{SiOH}/\text{nm}^2} = [(\%C_g - \%C_b) \times 6,023 \times 10^{23}] / [S_{\text{BET}} \times 10^{18} \times 12 \times 100]$$

donde $\%C_g$: porcentaje másico de carbono presente en la sílice injertada
 $\%C_b$: porcentaje másico de carbono presente sobre la sílice bruta
 S_{BET} : superficie específica BET de la sílice (m^2/g)

Se describe ahora, de acuerdo con una primera variante, una sílice caracterizada por que tiene:

- una superficie específica CTAB (S_{CTAB}) comprendida entre 40 y $525 \text{ m}^2/\text{g}$,
- una superficie específica BET (S_{BET}) comprendida entre 45 y $550 \text{ m}^2/\text{g}$,
- una anchura L_d ($(d_{84} - d_{16})/d_{50}$) de distribución de tamaño de los objetos medida según granulometría XDC después de la desaglomeración con ultrasonidos de al menos 0,91, en particular de al menos 0,94, y
- un reparto del volumen de poros en función del tamaño de poro de tal forma que el cociente $V_{(d_5-d_{50})}/V_{(d_5-d_{100})}$ es al menos 0,66, en particular de al menos 0,68.

La sílice de acuerdo con esta variante tiene, por ejemplo:

- una anchura L_d ($(d_{84} - d_{16})/d_{50}$) de distribución de tamaño de los objetos medida según granulometría XDC después de la desaglomeración con ultrasonidos de al menos 1,04 y
- un reparto del volumen de poros en función del tamaño de poro de tal forma que el cociente $V_{(d_5-d_{50})}/V_{(d_5-d_{100})}$ es al menos 0,71.

Esta sílice puede presentar un cociente $V_{(d_5 - d_{50})}/V_{(d_5 - d_{100})}$ de al menos 0,73, en particular de al menos 0,74. Este cociente puede ser de al menos 0,78, especialmente de al menos 0,80, es decir de al menos 0,84.

Una segunda variante consiste en una sílice caracterizada que tiene:

- una superficie específica CTAB (S_{CTAB}) comprendida entre 40 y $525 \text{ m}^2/\text{g}$,
- una superficie específica BET (S_{BET}) comprendida entre 45 y $550 \text{ m}^2/\text{g}$,
- una anchura de distribución de poros L_{dp} mayor de 0,70, en particular mayor de 0,80, especialmente mayor de 0,85.

Esta sílice puede mostrar una anchura de distribución de poros L_{dp} mayor de 1,05, por ejemplo, de 1,25, es decir de 1,40.

ES 2 610 590 T3

La sílice de acuerdo con esta variante tiene preferentemente una anchura L_d ((d84 - d16)/d50) de distribución de tamaño de los objetos medida según granulometría XDC después de la desaglomeración con ultrasonidos de al menos 0,91, en particular de al menos 0,94, por ejemplo, de al menos 1,0.

5 También se propone, de acuerdo con una tercera variante, una sílice caracterizada por que tiene:

- una superficie específica CTAB (S_{CTAB}) comprendida entre 40 y 525 m^2/g ,
- una superficie específica BET (S_{BET}) comprendida entre 45 y 550 m^2/g ,
- 10 – una anchura $L'd$ ((d84 - d16)/d50) de la distribución de tamaño de los objetos menor de 500 nm, medida según granulometría XDC después de la desaglomeración con ultrasonidos, de al menos 0,95 y
- un reparto del volumen de poros en función del tamaño de poro de tal forma que el cociente $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$ es al menos 0,71.

15 Esta sílice puede presentar un cociente $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$ de al menos 0,73, en particular de al menos 0,74. Este cociente puede ser de al menos 0,78, especialmente de al menos 0,80, es decir de al menos 0,84.

Una cuarta variante consiste en una sílice caracterizada que tiene:

- una superficie específica CTAB (S_{CTAB}) comprendida entre 40 y 525 m^2/g ,
- 20 – una superficie específica BET (S_{BET}) comprendida entre 45 y 550 m^2/g ,
- una anchura $L'd$ ((d84 - d16)/d50) de la distribución de tamaño de los objetos menor de 500 nm, medida según granulometría XDC después de la desaglomeración con ultrasonidos, de al menos 0,90, en particular de al menos 0,92, y
- 25 – un reparto del volumen de poros en función del tamaño de poro de tal forma que el cociente $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$ es al menos 0,74.

Esta sílice puede presentar un cociente $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$ de al menos 0,78, especialmente de al menos 0,80, es decir de al menos 0,84.

30 En las sílices de acuerdo con una de las cuatro variantes descritas, el volumen de poros aportado por los poros más grandes representa, normalmente, la mayor parte de la estructura.

Pueden mostrar al mismo tiempo una anchura L_d de distribución del tamaño de los objetos de al menos 1,04 y una anchura $L'd$ de distribución del tamaño de los objetos (inferiores a 500 nm) de al menos 0,95.

35 La anchura L_d de la distribución del tamaño de los objetos de las sílices descritas puede ser, en algunos casos, de al menos 1,10, en particular de al menos 1,20; puede ser de al menos 1,30, por ejemplo, de al menos 1,50, es decir de al menos 1,60.

40 Análogamente, la anchura $L'd$ de la distribución del tamaño de los objetos (inferiores a 500 nm) de las sílices descritas puede ser por ejemplo de al menos 1,0, en particular de al menos 1,10, especialmente de al menos 1,20.

45 Preferentemente, las sílices descritas tienen una química superficial particular, ya que muestran un cociente (número de Sears x 1000) / (superficie específica BET (S_{BET})) inferior a 60, preferentemente inferior a 55, por ejemplo, inferior a 50.

Las sílices descritas tienen generalmente un tamaño de los objetos elevada y, por tanto, atípica, que puede ser tal que su modo de distribución granulométrica medido por granulometría XDC después desaglomeración con ultrasonidos (en agua) responda a la condición: Modo XDC (nm) \geq (5320 / S_{CTAB} (m^2/g)) + 8, es decir la condición:
50 Modo XDC (nm) \geq (5320 / S_{CTAB} (m^2/g)) + 10.

Las sílices descritas pueden tener, por ejemplo, un volumen de poros (V_{80}) formado por los poros de diámetros comprendidos entre 3,7 y 80 nm de al menos 1,35 cm^3/g , en particular de al menos 1,40 cm^3/g , incluso de al menos 1,50 cm^3/g .

55 Las sílices descritas tienen, preferentemente, una propensión satisfactoria a la dispersión (dispersabilidad) en polímeros.

60 Su diámetro medio (\varnothing_{50S}), tras desaglomeración con ultrasonidos, suele ser generalmente inferior a 8,5 μm ; puede ser inferior a 6,0 μm , por ejemplo, inferior a 5,5 μm .

Análogamente, su diámetro medio (\varnothing_{50M}), tras desaglomeración con ultrasonidos, suele ser generalmente inferior a 8,5 μm ; puede ser inferior a 6,0 μm , por ejemplo, inferior a 5,5 μm .

65 Pueden tener igualmente una velocidad de desaglomeración α , medida en el ensayo de desaglomeración con

ES 2 610 590 T3

ultrasonidos en modo pulsante anteriormente descrito, con una sonda de ultrasonidos de 600 vatios a un 100 % de potencia, de al menos $0,0035 \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$, en particular de al menos $0,0037 \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$.

5 Las sílices descritas pueden tener un factor de desaglomeración con ultrasonidos (F_{DS}) superior a 3 ml, en particular superior a 3,5 ml, especialmente superior a 4,5 ml.

Su factor de desaglomeración con ultrasonidos (F_{DM}) puede ser superior a 6, en particular superior a 7, especialmente superior a 11.

10 Las sílices descritas pueden tener un tamaño medio (en masa) de partícula, medida según granulometría XDC después de la desaglomeración con ultrasonidos, d_w , comprendida entre 20 y 300 nm, especialmente entre 30 y 300 nm, por ejemplo, entre 40 y 160 nm.

15 En general, las sílices descritas también tienen al menos una, incluso todas, de las tres características siguientes:

- una distribución del tamaño de partícula tal que $d_w \geq (16500 / S_{CTAB}) - 30$
- una porosidad tal que $L/IF \geq - 0,0025 S_{CTAB} + 0,85$
 - un número de silanoles por unidad de superficie N_{SiOH/nm^2} tal cual

20
$$N_{SiOH/nm^2} \leq - 0,027 S_{CTAB} + 10,5.$$

De acuerdo con una realización, las sílices descritas tienen de forma general:

- 25
- una superficie específica CTAB comprendida entre 60 y 330 m^2/g , en especial entre 80 et 290 m^2/g ,
 - una superficie específica BET comprendida entre 70 y 350 m^2/g , en particular entre 90 y 320 m^2/g .

Su superficie específica CTAB puede estar comprendida entre 90 y 230 m^2/g , especialmente entre 95 y 200 m^2/g , por ejemplo, entre 120 y 190 m^2/g .

30 Análogamente, su superficie específica BET puede estar comprendida entre 110 y 270 m^2/g , especialmente entre 115 y 250 m^2/g , por ejemplo, entre 135 y 235 m^2/g .

De acuerdo con otra realización, las sílices descritas tienen de forma general

- 35
- una superficie específica CTAB comprendida entre 40 y 380 m^2/g , en especial entre 45 et 280 m^2/g ,
 - una superficie específica BET comprendida entre 45 y 400 m^2/g , en particular entre 50 y 300 m^2/g .

Su superficie específica CTAB puede estar comprendida entre 115 y 260 m^2/g , especialmente entre 145 et 260 m^2/g .

40 Análogamente, su superficie específica BET puede estar comprendida entre 120 y 280 m^2/g , especialmente entre 150 et 280 m^2/g .

Las sílices descritas pueden tener una determinada microporosidad; así, las sílices descritas son normalmente tales que $(S_{BET} - S_{CTAB}) \geq 5 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente $\geq 15 \text{ m}^2/\text{g}$, por ejemplo $\geq 25 \text{ m}^2/\text{g}$.

45 Esta microporosidad no suele ser generalmente muy importante; las sílices descritas son generalmente tales que $(S_{BET} - S_{CTAB}) < 50 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente $< 40 \text{ m}^2/\text{g}$.

50 El pH de las sílices descritas suele estar comprendido entre 6,3 y 7,8, especialmente entre 6,6 y 7,5.

Tienen una captación de aceite DOP variable, con mayor frecuencia, entre 220 y 330 ml/100 g, por ejemplo, entre 240 y 300 ml/100 g.

55 Pueden presentarse en forma de bolas prácticamente esféricas con un tamaño medio de al menos 80 μm .

Este tamaño medio de las bolas puede ser de al menos 100 μm , por ejemplo, de al menos 150 μm ; suele ser como máximo de 300 μm y se sitúa preferentemente entre 100 y 270 μm . Este tamaño medio se determina según la norma NF X 11507 (diciembre de 1970) por tamizado en seco y determinación del diámetro correspondiente a un rechazo acumulado del 50 %.

60 Las sílices descritas también se pueden presentar en forma de polvo con un tamaño promedio de al menos 15 μm ; este, por ejemplo, está comprendido entre 15 y 60 μm (especialmente entre 20 y 45 μm) o entre 30 y 150 μm (especialmente entre 45 y 120 μm).

65 También pueden presentarse en forma de gránulos con un tamaño de al menos 1 mm, en particular comprendido

entre 1 y 10 mm, según el eje de su mayor dimensión (longitud).

Las sílices descritas se preparan preferentemente según el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención y descrito anteriormente.

5 Las sílices descritas o preparadas según el procedimiento de acuerdo con la invención son de aplicación especialmente interesante en el refuerzo de polímeros, naturales o sintéticos.

10 Las composiciones de polímero(s) en las que se utilizan, especialmente como carga de refuerzo, suelen estar basadas en uno o varios polímeros o copolímeros, en particular de uno o varios elastómeros, especialmente los elastómeros termoplásticos, que tienen, preferentemente, al menos una temperatura de transición vítrea comprendida entre -150 y +300 °C, por ejemplo, entre -150 y +20 °C.

15 Como polímeros posibles, se pueden citar los polímeros diénicos, en especial los elastómeros diénicos.

20 Por ejemplo, se pueden utilizar polímeros o copolímeros que derivan de monómeros alifáticos o aromáticos, que comprenden al menos una insaturación (tales como, especialmente, etileno, propileno, butadieno, isopreno, estireno), poliacrilato de butilo, o sus mezclas; también se pueden citar los elastómeros de silicona, los elastómeros funcionalizados (por ejemplo, por funciones susceptibles de reaccionar con la superficie de la sílice) y los polímeros halogenados. Se pueden mencionar las poliamidas.

El polímero (copolímero) puede ser un polímero (copolímero) en masa, un látex de polímero (copolímero) o bien una solución de polímero (copolímero) en agua o en cualquier otro líquido dispersante adecuado.

25 Como ejemplo de elastómeros diénicos, se pueden citar, por ejemplo, los polibutadienos (BR), los poliisoprenos (IR), los copolímeros de butadieno, los copolímeros de isopreno, o sus mezclas, y en particular los copolímeros de estireno-butadieno (SBR, especialmente ESBR (emulsión) o SSBR (solución)), los copolímeros de isopreno-butadieno (BIR), los copolímeros de isopreno estireno (SIR), los copolímeros de isopreno-butadieno-estireno (SBIR), los terpolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM).

30 También se puede citar el caucho natural (NR).

Las composiciones de polímero(s) se pueden vulcanizar con azufre (en ese caso se obtienen vulcanizados) o reticularse especialmente con peróxidos.

35 En general, las composiciones de polímero(s) comprenden además al menos un agente de acoplamiento (silicio/polímero) y/o al menos un agente de recubrimiento; pueden también comprender, entre otros, un agente antioxidante.

40 También se pueden utilizar como agentes de acoplamiento, como ejemplos no limitativos, silanos polisulfurados, denominados "simétricos" o "asimétricos"; se pueden citar más especialmente los polisulfuros (especialmente disulfuros, trisulfuros o tetrasulfuros) de bis-(alcoxil(C₁-C₄)-alquil(C₁-C₄))silil-alquilo(C₁-C₄)), como por ejemplo los polisulfuros de bis(3-(trimetoxisilil)propilo) o los polisulfuros de bis(3-(trietoxisilil)propilo). También se pueden citar el tetrasulfuro de monoetoxidimetilsilpropilo.

45 El agente de acoplamiento se puede injertar previamente en el polímero.

También se puede utilizar en estado libre (es decir, no injertado previamente) o injertado en la superficie de la sílice. Lo mismo para el agente de recubrimiento opcional.

50 El uso de una sílice descrita o preparada según el procedimiento de acuerdo con la invención permite reducir sensiblemente, por ejemplo, en aproximadamente un 20 %, la cantidad de agente de acoplamiento a utilizar en las composiciones de polímero(s) reforzados por la sílice, manteniendo al mismo tiempo un equilibrio entre propiedades sensiblemente idéntico.

55 El agente de acoplamiento puede estar opcionalmente asociado con un "activador del acoplamiento" adecuado, es decir, un compuesto que, mezclado con el agente de acoplamiento, aumenta la eficacia de este último.

60 La proporción en peso de sílice en la composición de polímero(s) puede variar en un intervalo bastante grande. Suele representar de 20 a 80 %, por ejemplo, de 30 a 70 %, de la cantidad del (de los) polímero(s).

La sílice descrita puede constituir ventajosamente la totalidad de la carga inorgánica de refuerzo, e incluso la totalidad de la carga de refuerzo, de la composición de polímero(s).

65 Sin embargo, a esta sílice se le puede asociar opcionalmente al menos otra carga de refuerzo, como en particular una sílice comercial muy dispersable tal como, por ejemplo, la Z1165MP, la Z1115MP, una sílice precipitada tratada

(por ejemplo, "dopada" mediante un catión como el aluminio), otra carga inorgánica de refuerzo tal como, por ejemplo, la alúmina, incluso una carga orgánica de refuerzo, especialmente negro de carbono (opcionalmente recubierto de una capa inorgánica, por ejemplo de sílice). La sílice descrita constituye, sin embargo, preferentemente al menos un 50 %, incluso al menos un 80 %, en peso de la totalidad de la carga de refuerzo.

5 Se pueden citar, a modo de ejemplo, no limitativos, artículos acabados a base de las composiciones de polímero(s) descritas anteriormente (especialmente a base de los vulcanizados anteriormente descritos), suelas de zapatos (preferentemente en presencia de un agente de acoplamiento (sílice/polímero)), revestimientos de suelos, barreras contra el gas, materiales ignífugos y también piezas técnicas tales como rodillos de teleféricos, juntas de aparatos electrodomésticos, juntas de conductos para líquidos o gases, juntas de sistemas de frenado, vainas de cables, cables y correas de transmisión.

10 Para las suelas de los zapatos, se pueden aplicar, de forma ventajosa en presencia de un agente de acoplamiento (sílice/polímero), composiciones de polímero(s) a base por ejemplo de caucho natural (NR), poliisopreno (IR), polibutadieno (BR), copolímero de estireno-butadieno (SBR), copolímeros de butadieno-acrilonitrilo (NBR).

15 Para las piezas técnicas, se pueden aplicar, por ejemplo, en presencia de un agente de acoplamiento (sílice/polímero), composiciones de polímero(s) a base por ejemplo de caucho natural (NR), poliisopreno (IR), polibutadieno (BR), copolímero de estireno-butadieno (SBR), policloropreno, copolímero de butadieno-acrilonitrilo (NBR), caucho de nitrilo hidrogenado o carboxilado, copolímero de isobutileno-neopreno (IIR), caucho de butilo halogenado (especialmente bromado o clorado), copolímero de etileno-propileno (EPM), terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), polietileno clorado, polietileno clorosulfonado, caucho epiclorohidrina, siliconas, caucho fluorocarbonado, poliacrilatos.

20 Las sílices descritas o preparadas según el procedimiento de acuerdo con la invención también pueden utilizarse también como soporte de catalizador, como absorbentes de sustancias activas (en particular soporte de líquidos, por ejemplo, utilizados en alimentación, tales como vitaminas (vitamina E), cloruro de colina), como agente de control de la viscosidad, texturante o antiaglutinante, como elementos para separadores de baterías, como aditivo para dentífricos, para papel.

25 Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin por ello limitar su alcance.

Ejemplo 1

35 En un reactor de acero inoxidable de 25 litros, se introducen 10 litros de agua purificada. La solución se lleva a 80 °C. El conjunto de la reacción se realiza a esta temperatura. Con agitación (350 rpm, agitación con hélice), se introdujo ácido sulfúrico 80 g/l hasta que el pH alcanza un valor de 4.

40 Se introduce simultáneamente en el reactor durante 35 minutos una solución de silicato de sodio (con una relación másica SiO₂/Na₂O igual a 3,52) con una concentración de 230 g/l a un caudal de 76 g/min y ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, a un caudal regular de forma que se mantenga el pH del medio de reacción en un valor de 4. Al 30^o minuto de adición, la velocidad de agitación se eleva a 450 rpm.

45 Al cabo de los 35 minutos de adición simultánea, la introducción de ácido se detiene mientras el pH no haya alcanzado un valor igual a 9. El caudal de silicato también se detiene en este momento. Se procede a una maduración durante 15 minutos a pH 9. Al finalizar la maduración, la velocidad de agitación se lleva a 350 rpm.

50 El pH se lleva a pH 8 mediante la introducción de ácido sulfúrico. Se realizó una nueva adición simultánea durante 40 minutos con un caudal de silicato de sodio de 76 g/min (el mismo silicato de sodio que en la primera adición silicato simultánea) y un caudal de ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, regulado de forma que se mantenga el pH del medio de reacción en un valor de 8.

55 Al finalizar esta adición simultánea, el medio de reacción se lleva a un pH de 4 mediante ácido sulfúrico con una concentración igual a 80 g/l. El medio madura durante 10 minutos a pH 4. 250 ml de floculante FA 10 (polioxietileno de peso molar igual a 5.10⁶g) a 1‰ se introdujeron en el 3^{er} minuto de la maduración.

El caldo se filtró y se lavó al vacío (extracto seco de 16,7 %). Tras dilución (extracto seco de 13 %), la torta obtenida se disgrega mecánicamente. El caldo resultante se atomiza mediante un atomizador de turbina.

60 Las características de la sílice P1 obtenida son en este caso las siguientes:

Superficie específica CTAB: 221 m²/g
 Superficie específica BET: 240 m²/g
 $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$: 0,74
 Anchura Ld (XDC): 1,62
 Anchura de la distribución de poros Idp: 1,42

65

Anchura L'd (XDC): 1,27
 Número de Sears x 1000 / superficie específica BET: 42,9
 Modo XDC: 39 nm
 Volumen de poros V_{80} : 1,69 cm³/g
 5 \varnothing_{50S} (tras desaglomeración con ultrasonidos): 4,8 μ m
 F_{DS} : 4,6 ml
 α : 0,00626 μ m⁻¹.mn⁻¹
 d_w : 79 nm
 L/IF: 0,62
 10 N_{SiOH/nm^2} : 3,90

Ejemplo 2

15 En un reactor de acero inoxidable de 25 litros, se introducen 9,575 kg de agua purificada y 522 g de silicato de sodio (con relación másica SiO₂/Na₂O igual a 3,55) que tiene una concentración de 235 g/l. La solución se lleva a 80 °C. El conjunto de la reacción se realiza a esta temperatura. Con agitación (300 rpm, agitación con hélice), ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, se introdujo hasta que el pH alcanza un valor de 4 (615 g de ácido introducidos).

20 Se introduce simultáneamente en el reactor durante 40 minutos una solución de silicato de sodio (con una relación másica SiO₂/Na₂O igual a 3,55) con una concentración de 235 g/l a un caudal de 50 g/min y ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, a un caudal regular de forma que se mantenga el pH del medio de reacción en un valor de 4.

25 Al cabo de los 40 minutos de adición simultánea, la introducción de ácido se detiene mientras el pH no haya alcanzado un valor igual a 9. El caudal de silicato también se detiene en este momento. Se procede a una maduración durante 15 minutos a pH 9 a 80 °C.

30 El pH se lleva a pH 8 durante 2 minutos mediante la introducción de ácido sulfúrico. Se realizó una nueva adición simultánea durante 60 minutos con un caudal de silicato de sodio de 76 g/min (el mismo silicato de sodio que en la primera adición silicato simultánea) y un caudal de ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, regulado de forma que se mantenga el pH del medio de reacción en un valor de 8.

35 Al finalizar esta adición simultánea, el medio de reacción se lleva a un pH de 4 en 5 minutos mediante ácido sulfúrico con una concentración igual a 80 g/l. El medio madura durante 10 minutos a pH 4.

El caldo se filtró y se lavó al vacío (extracto seco de la torta de 5,5 %). Tras dilución (extracto seco de 12 %), la torta obtenida se disgrega mecánicamente. El caldo resultante se atomiza mediante un atomizador de turbina.

40 Las características de la sílice P2 obtenida son en este caso las siguientes:

Superficie específica CTAB: 182 m²/g
 Superficie específica BET: 197 m²/g
 $V_{(d5-d50)}V_{(d5-d100)}$: 0,76
 Anchura Ld (XDC): 1,12
 45 Anchura de la distribución de poros I_{dp} : 1,26
 Anchura L'd (XDC): 0,90
 Modo XDC: 57 nm
 Volumen de poros V_{80} : 1,40 cm³/g
 50 \varnothing_{50S} (tras desaglomeración con ultrasonidos): 4,1 μ m
 F_{DS} : 4,0 ml

Ejemplo 3

55 En un reactor de acero inoxidable de 25 litros, se introducen 10 l de silicato de sodio (con relación másica SiO₂/Na₂O igual a 3,55) que tiene una concentración de 10 g/l. La solución se lleva a 80 °C. El conjunto de la reacción se realiza a esta temperatura. Con agitación (300 rpm, agitación con hélice), ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, se introdujo hasta que el pH alcanza un valor de 4 (615 g de ácido introducidos).

60 Se introduce simultáneamente en el reactor durante 40 minutos una solución de silicato de sodio (con una relación másica SiO₂/Na₂O igual a 3,55) con una concentración de 230 g/l a un caudal de 50 g/min y ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, a un caudal regular de forma que se mantenga el pH del medio de reacción en un valor de 4.

65 Al cabo de los 40 minutos de adición simultánea, la introducción de ácido se detiene hasta alcanzar un pH de 8.

ES 2 610 590 T3

Se realizó una nueva adición simultánea durante 60 minutos con un caudal de silicato de sodio de 50 g/min (el mismo silicato de sodio que en la primera adición silicato simultánea) y un caudal de ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, regulado de forma que se mantenga el pH del medio de reacción en un valor de 8.

5 Al finalizar esta adición simultánea, el medio de reacción se lleva a un pH de 4 en 4 minutos mediante ácido sulfúrico con una concentración igual a 80 g/l. El medio madura durante 10 minutos a pH 4.

El caldo se filtró y se lavó al vacío (extracto seco de la torta de 13,7 %). Tras dilución (extracto seco de 11,2 %), la torta obtenida se disgrega mecánicamente. El caldo resultante se atomiza mediante un atomizador de turbina.

10

Las características de la sílice P3 son en este caso las siguientes:

Superficie específica CTAB: 228 m²/g
Superficie específica BET: 245 m²/g $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$: 0,76
15 Anchura Ld (XDC): 1,48
Anchura de la distribución de poros I_{dp}: 1,98
Anchura L'd (XDC): 1,16
Modo XDC: 42 nm
Volumen de poros V₈₀: 1,48 cm³/g
20 Ø_{50S} (tras desaglomeración con ultrasonidos): 4,4 µm
F_{DS}: 4,3 ml

Ejemplo 4

25 En un reactor de acero inoxidable de 25 litros, se introducen 12 l de una solución de silicato de sodio (con relación másica SiO₂/Na₂O igual a 3,5) que tiene una concentración de 10 g/l. La solución se lleva a 80 °C. El conjunto de la reacción se realiza a esta temperatura. Con agitación (300 rpm, agitación con hélice), ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, se introdujo hasta que el pH alcanza un valor de 8,9.

30 Se introduce simultáneamente en el reactor durante 15 minutos una solución de silicato de sodio (con una relación másica SiO₂/Na₂O igual a 3,5) con una concentración de 230 g/l a un caudal de 76 g/min y ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, a un caudal regular de forma que se mantenga el pH del medio de reacción en un valor de 8,9. Se obtiene de esta forma un sol de partículas poco agregadas. El sol se retira y se enfría rápidamente mediante un serpentín de cobre por el que circula agua fría. El reactor se limpia rápidamente.

35

En el reactor de 25 litros se introducen 4 litros de agua purificada. Ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, se introdujo hasta que el pH alcanza un valor de 4. Una adición simultánea del sol frío a un caudal de 195 g/min y ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, a un caudal que permite regular el pH a 4 se realiza durante 40 minutos. Se realiza una maduración de 10 minutos.

40

Al cabo de los 40 minutos de adición simultánea de sol/ácido sulfúrico, se realizó una adición simultánea durante 20 minutos con un caudal de silicato de sodio de 76 g/min (el mismo silicato de sodio que en la primera adición silicato simultánea) y un caudal de ácido sulfúrico 80 g/l regulado de forma que se mantenga el pH del medio de adición a un pH de 4. Al cabo de 20 minutos, el caudal de ácido se detiene hasta alcanzar un pH de 8.

45

Se realizó una nueva adición simultánea durante 60 minutos con un caudal de silicato de sodio de 76 g/min (el mismo silicato de sodio que en la primera adición silicato simultánea) y un caudal de ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, regulado de forma que se mantenga el pH del medio de reacción en un valor de 8. La velocidad de agitación aumenta cuando el medio se vuelve muy viscoso.

50

Al finalizar esta adición simultánea, el medio de reacción se lleva a un pH de 4 en 5 minutos mediante ácido sulfúrico con una concentración igual a 80 g/l. El medio madura durante 10 minutos a pH 4.

55

El caldo se filtró y se lavó al vacío (extracto seco de la torta de 15 %). Tras la dilución, la torta obtenida se disgrega mecánicamente. El caldo resultante se atomiza mediante un atomizador de turbina.

Las características de la sílice P4 son en este caso las siguientes:

Superficie específica CTAB: 230 m²/g.
60 Superficie específica BET: 236 m²/g
 $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$: 0,73
Anchura Ld (XDC): 1,38
Anchura de la distribución de poros I_{dp}: 0,67
Anchura L'd (XDC): 1,14
65 Modo XDC: 34 nm
Volumen de poros V₈₀: 1,42 cm³/g

\varnothing_{50S} (tras desaglomeración con ultrasonidos): 3,8 μm
 F_{DS} : 4,6 ml

Ejemplo 5

En un reactor de acero inoxidable de 25 litros, se introducen 10 l de una solución de silicato de sodio (con relación másica $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,48) que tiene una concentración de 5 g/l. La solución se lleva a 80 °C. Con agitación (300 rpm, agitación con hélice), ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, se introdujo hasta que el pH alcanza un valor de 4,2.

Se introduce simultáneamente en el reactor durante 30 minutos una solución de silicato de sodio (con una relación másica $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,48) con una concentración de 230 g/l a un caudal de 75 g/min y ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, a un caudal regular de forma que se mantenga el pH del medio de reacción en un valor de 4,2.

Al cabo de los 30 minutos de adición simultánea, la introducción de ácido se detiene mientras el pH no haya alcanzado un valor igual a 9. El caudal de silicato también se detiene en este momento. Se procede a una maduración durante 15 minutos a pH 9, aumentando a la vez progresivamente la temperatura (en 15 minutos) de 80 a 90 °C, valor al que se realiza el resto de la reacción.

El pH se lleva a pH 8 mediante la introducción de ácido sulfúrico de concentración igual a 80 g/l. Se realizó una nueva adición simultánea durante 50 minutos con un caudal de silicato de sodio de 76 g/min (el mismo silicato de sodio que en la primera adición silicato simultánea) y un caudal de ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, regulado de forma que se mantenga el pH del medio de reacción en un valor de 8.

Al finalizar esta adición simultánea, el medio de reacción se lleva a un pH de 4 mediante ácido sulfúrico con una concentración igual a 80 g/l. El medio madura durante 10 minutos a pH 4.

El caldo se filtró y se lavó al vacío (extracto seco de la torta de 19,6 %). Tras dilución (extracto seco de 10 %), la torta obtenida se disgrega mecánicamente. El caldo resultante se atomiza mediante un atomizador de turbina.

Las características de la sílice P5 obtenida son en este caso las siguientes:

Superficie específica CTAB: 135 m^2/g
 Superficie específica BET: 144 m^2/g
 $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$: 0,76
 Anchura Ld (XDC): 1,52
 Anchura de la distribución de poros I_{dp} : 2,65
 Anchura L'd (XDC): 0,92
 Número de Sears x 1000 / superficie específica BET: 49,3
 Modo XDC: 57 nm
 Volumen de poros V_{80} : 1,12 cm^3/g
 \varnothing_{50S} (tras desaglomeración con ultrasonidos): 5,9 μm
 d_w : 159 nm
 L/IF: 1,47
 $N_{\text{SiOH}/\text{nm}^2}$: 5,20

Ejemplo 6

Se prepararon tres composiciones de polímero:

- una que contiene la sílice precipitada de alta dispersabilidad Z1165MP comercializada por la empresa Rhodia, de densidad 2,1 g/cm^3 , y un agente de acoplamiento (composición de referencia R1),
- conteniendo cada una de las otras dos la sílice preparada en el ejemplo 4

y un agente de acoplamiento (composiciones C1 y C2).

La sílice Z1165MP tiene las características siguientes:

Superficie específica CTAB: 160 m^2/g
 Anchura Ld (XDC): 0,56
 Anchura de la distribución de poros I_{dp} : 0,50
 Anchura L'd (XDC): 0,56
 Modo XDC: 41 nm
 Volumen de poros V_{80} : 1,12 cm^3/g
 \varnothing_{50S} (tras desaglomeración con ultrasonidos) < 6 μm

α : 0,0049 $\mu\text{m}^{-1}.\text{mn}^{-1}$
 d_w : 59 nm
 L/IF: 0,39
 $N_{\text{SiOH/nm}^2}$: 8,10

5

Tabla 1

(composiciones en partes, en peso)			
	Composición R1	Composición C1	Composición C2
SBR ⁽¹⁾	100	100	100
Sílice Z1165MP	50	0	0
Sílice del Ejemplo 4	0	50	50
Silane Si69 ⁽²⁾	4	4	6,25
Difenilguanidina	1,45	1,45	1,45
Ácido esteárico	1,1	1,1	1,1
Óxido de cinc	1,82	1,82	1,82
Antioxidante ⁽³⁾	1,45	1,45	1,45
Sulfenamida ⁽⁴⁾	1,3	1,3	1,3
Azufre	1,1	1,1	1,1

(1) Copolímero de estireno butadieno sintetizado en solución (tipo Buna VSL 5525-0) no extendido a aceite
 (2) Agente de acoplamiento de carga/polímero (comercializado por la empresa Degussa)
 (3) N-(1,3-dimetil-butil)-N'-fenil-p-fenilendiamina
 (4) N-ciclohexil-2-benzotiazil sulfenamida (CBS)

10 La composición C1 contiene una cantidad de agente de acoplamiento idéntica a la de la composición de referencia R1. La composición C2 contiene una cantidad de agente de acoplamiento optimizada con respecto a la superficie específica de la sílice utilizada (ejemplo 4).

15 Las composiciones se preparan trabajando termomecánicamente los elastómeros en un mezclador interno (de tipo BRABENDER) con un volumen igual a 75 cm³, en dos etapas, con una velocidad media de las paletas de 50 rpm, hasta la obtención de una temperatura de 120 °C, estas etapas van seguidas de una etapa de acabado realizada en un mezclador externo.

La temperatura de vulcanización se selecciona a 170 °C. Las condiciones de vulcanización de las composiciones se adaptan a las cinéticas de vulcanización de las mezclas correspondientes.

20 Las propiedades de las composiciones se exponen a continuación, habiéndose realizado las medidas (en las composiciones vulcanizadas), según las normas y/o métodos siguientes:

Propiedades de vulcanización (propiedades reológicas)

25 (Propiedades en bruto - Reometría a 170 °C, t = 30 minutos) Norma NF T 43015

Se utilizan, especialmente para la medida del par mini (Cmin) y del par maxi (Cmax), un reómetro Monsanto 100 S.

30 Ts2 corresponde al tiempo durante el cual es posible el control de la mezcla; la mezcla del polímero endurece a partir de Ts2 (inicio de la vulcanización).

T90 corresponde al tiempo al cabo del cual se ha realizado el 90 % de la vulcanización.

Propiedades mecánicas (de las composiciones vulcanizadas a 170 °C)

35 Tracción (módulos): norma NF T 46002

Los módulos x % corresponden al esfuerzo medido a un x % de deformación mediante tracción.

40

Tabla 2

	Composición R1	Composición C1	Composición C2
Vulcanización			
Cmin (ln.lb)	10	21	14
Ts2 (min)	3,1	2,1	3,1
T90 (min)	29,4	42,0	36,4
Cmax (ln.lb)	91	97,5	103
Mecánica			
Módulo 10 % (MPa)	0,95	1,3	1,05
Módulo 100 % (MPa)	3,6	4,0	4,6
Módulo 200 % (MPa)	9,5	9,8	12,2

Se constata que las composiciones de C1 y C2 que contienen una sílice de acuerdo con el ejemplo 4 presentan un compromiso de propiedades interesante con respecto a la composición de referencia R1.

5 A pesar de las condiciones de vulcanización no optimizadas, la composición C1 conduce a un refuerzo de los módulos más pronunciado que la composición de referencia R1.

10 El ajuste de la tasa de agente de acoplamiento realizado en el caso de la composición C2 conduce a una cinética de vulcanización comparable a la de la composición de referencia R1; además, la composición C2 presenta módulos (en particular módulos al 100 % y 200 %) muy superiores a los obtenidos con la composición de referencia R1.

Ejemplo 7

15 En un reactor de acero inoxidable de 25 litros, se introducen 10 l de una solución de silicato de sodio (con relación másica SiO₂/Na₂O igual a 3,53) que tiene una concentración de 5 g/l. La solución se lleva a 80 °C. Con agitación (300 rpm, agitación con hélice), ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, se introdujo hasta que el pH alcanza un valor de 4,2.

20 Se introduce simultáneamente en el reactor durante 35 minutos una solución de silicato de sodio (con una relación másica SiO₂/Na₂O igual a 3,53) con una concentración de 230 g/l a un caudal de 50 g/min y ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, a un caudal regular de forma que se mantenga el pH del medio de reacción en un valor de 4,2.

25 Al cabo de los 35 minutos de adición simultánea, la introducción de ácido se detiene mientras el pH no haya alcanzado un valor igual a 9. El caudal de silicato también se detiene en este momento. Se procede a una maduración durante 15 minutos a pH 9, aumentando a la vez progresivamente la temperatura (en 15 minutos) de 80 a 90 °C, valor al que se realiza el resto de la reacción.

30 El pH se lleva a pH 8 mediante la introducción de ácido sulfúrico de concentración igual a 80 g/l. Se realizó una nueva adición simultánea durante 50 minutos con un caudal de silicato de sodio de 50 g/min (el mismo silicato de sodio que en la primera adición silicato simultánea) y un caudal de ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, regulado de forma que se mantenga el pH del medio de reacción en un valor de 8.

35 Al finalizar esta adición simultánea, el medio de reacción se lleva a un pH de 4 mediante ácido sulfúrico con una concentración igual a 80 g/l. El medio madura durante 10 minutos a pH 4.

40 El caldo se filtró y se lavó al vacío (extracto seco de la torta de 16,8 %). Tras dilución (extracto seco de 10 %), la torta obtenida se disgrega mecánicamente. El caldo resultante se atomiza mediante un atomizador de turbina.

Las características de la sílice P6 obtenida son en este caso las siguientes:

Superficie específica CTAB: 170 m²/g
 Superficie específica BET: 174 m²/g
 45 $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$: 0,78
 Anchura Ld (XDC): 3,1
 Anchura de la distribución de poros Idp: 1,42
 Anchura L'd (XDC): 2,27
 Número de Sears x 1000 / superficie específica BET: 50,6
 50 Modo XDC: 41 nm
 Volumen de poros V₈₀: 1,38 cm³/g
 Ø_{50s} (tras desaglomeración con ultrasonidos): 4,3 µm

F_{DS} 3,7 ml
 α : 0,00883 $\mu\text{m}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$
 d_w: 98 nm
 L/IF: 0,78
 N_{SiOH/nm2}: 4,40

Ejemplo 8

En un reactor de 2000 litros, se introducen 700 litros de agua industrial. Esta solución se lleva a 80 °C mediante calentamiento con inyección directa de vapor. Con agitación (95 rpm), ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, se introdujo hasta que el pH alcanza un valor de 4.

Se introduce simultáneamente en el reactor durante 35 minutos una solución de silicato de sodio (con una relación másica SiO₂/Na₂O igual a 3,52) con una concentración de 230 g/l a un caudal de 190 l/hora y ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, a un caudal regular de forma que se mantenga el pH del medio de reacción en un valor de 4.

Al cabo de los 35 minutos de adición simultánea, la introducción de ácido se detiene mientras el pH no haya alcanzado un valor igual a 8. Se realizó una nueva adición simultánea a continuación durante 40 minutos con un caudal de silicato de sodio de 190 l/hora (el mismo silicato de sodio que en la primera adición silicato simultánea) y un caudal de ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, regulado de forma que se mantenga el pH del medio de reacción en un valor de 8.

Al finalizar esta adición simultánea, el medio de reacción se lleva a un pH de 5,2 mediante ácido sulfúrico con una concentración igual a 80 g/l. El medio madura durante 5 minutos a pH 5,2.

El caldo se filtró y se lavó en un filtro prensa (extracto seco de la torta de 22 %). La torta obtenida se disgregó añadiendo una cantidad de aluminato de sodio, correspondiente a una relación másica Al/SiO₂ de 0,3 %. El caldo resultante se atomiza mediante un atomizador de boquilla.

Las características de la sílice obtenida P7 en forma de bolas prácticamente esféricas son, por tanto, las siguientes:

Superficie específica CTAB: 200 m²/g
 Superficie específica BET: 222 m²/g
 $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$: 0,71
 Anchura Ld (XDC): 1,0
 Anchura de la distribución de poros I_{dp}: 1,51
 Anchura L'd (XDC): 0,93
 Número de Sears x 1000 / superficie específica BET: 31,5
 Modo XDC: 34 nm
 Volumen de poros V₈₀: 1,44 cm³/g
 Tamaño medio de las partículas: > 150 μm
 \varnothing_{50S} (tras desaglomeración con ultrasonidos): 4,8 μm
 F_{DS}: 5,4 ml
 \varnothing_{50M} (tras desaglomeración con ultrasonidos): 5,0 μm
 F_{DM}: 11,5 α : 0,00566 $\mu\text{m}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$
 d_w: 68 nm
 L/IF: 0,70
 N_{SiOH/nm2}: 4,50

Ejemplo 9

En un reactor de 2000 litros, se introducen 700 litros de agua industrial. Esta solución se lleva a 78 °C mediante calentamiento con inyección directa de vapor. Con agitación (95 rpm), ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, se introdujo hasta que el pH alcanza un valor de 4.

Se introduce simultáneamente en el reactor durante 35 minutos una solución de silicato de sodio (con una relación másica SiO₂/Na₂O igual a 3,52) con una concentración de 230 g/l a un caudal de 190 l/hora y ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, a un caudal regular de forma que se mantenga el pH del medio de reacción en un valor de 4.

Al cabo de los 35 minutos de adición simultánea, la introducción de ácido se detiene mientras el pH no haya alcanzado un valor igual a 8. Se realizó una nueva adición simultánea a continuación durante 40 minutos con un caudal de silicato de sodio de 190 l/hora (el mismo silicato de sodio que en la primera adición silicato simultánea) y un caudal de ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, regulado de forma que se mantenga el pH del medio de reacción en un valor de 8.

Al finalizar esta adición simultánea, el medio de reacción se lleva a un pH de 5,2 mediante ácido sulfúrico con una concentración igual a 80 g/l. El medio madura durante 5 minutos a pH 5,2.

5 El caldo se filtró y se lavó en un filtro al vacío (extracto seco de la torta de 18 %). La torta obtenida se disgregó mecánicamente mediante agua industrial (10 % de agua añadida con respecto a la torta) añadiendo una cantidad de aluminato de sodio, correspondiente a una relación másica Al/SiO₂ de 0,3 %. El caldo resultante se atomiza mediante un atomizador de turbina.

10 Las características de la sílice P8 obtenida son en este caso las siguientes:

10 Superficie específica CTAB: 194 m²/g
 Superficie específica BET: 212 m²/g
 $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$: 0,75
 Anchura Ld (XDC): 1,11
 15 Anchura de la distribución de poros I_{dp}: 0,83
 Anchura L'd (XDC): 4,29
 Número de Sears x 1000 / superficie específica BET: 34,9
 Modo XDC: 47 nm
 20 Volumen de poros V₈₀: 1,37 cm³/g
 \varnothing_{50s} (tras desaglomeración con ultrasonidos): 5,9 μm
 α : 0,00396 μm⁻¹.mn⁻¹

Ejemplo 10

25 Se prepararon dos composiciones de polímero: - una contenía la sílice precipitada de alta dispersabilidad Z1165MP comercializada por la empresa Rhodia (características mencionadas en el ejemplo 6) y un agente de acoplamiento (composición de referencia R2), - conteniendo la otra la sílice preparada en el ejemplo 8 y un agente de acoplamiento (composición C3).

30 Tabla 3

(composiciones en partes, en peso)		
	Composición R2	Composición C3
BR ⁽¹⁾	70	70
SBR ⁽²⁾	15	15
NBR ⁽³⁾	15	15
Sílice Z1165MP	50	0
Sílice del Ejemplo 8	0	50
Silquest A1891 ⁽⁴⁾	1	1
Aceite parafínico ⁽⁵⁾	10	10
Ácido esteárico	1,5	1,5
Óxido de cinc	3	3
Polietilenglicol ⁽⁶⁾	3	3
TBBS ⁽⁷⁾	1	1
TBzTD (8)	0,6	0,6
Azufre	<u>1,5</u>	<u>1,5</u>

(1) Polibutadieno (tipo Kosyn KBR01)
 (2) Copolímero de estireno butadieno sintetizado en solución (tipo Buna VSL 5025) no extendido a aceite
 (3) Copolímero de acrilonitrilo butadieno (tipo Krynac 34-50)
 (4) Agente de acoplamiento de carga/polímero, γ-mercaptopropiltrióxido de silano (comercializado por la empresa Crompton)
 (5) Plastol 352 (comercializada por la Empresa Exxon)
 (6) Tipe PEG 4000 (comercializado por la empresa Hüls)
 (7) N-ter-butilbenzotiazol sulfenamida
 (8) Disulfuro de tetrabenciltiurame

35 Las composiciones se preparan trabajando termomecánicamente los elastómeros en un mezclador interno (de tipo BANBURY) con un volumen igual a 1200 cm³. La temperatura inicial y la velocidad de los rotores se fijaron de forma que se alcanzaran temperaturas de volteo de la mezcla próximas a 120 °C. Esta etapa va seguida de una etapa de acabado realizada con un mezclador externo con temperaturas inferiores a 110 °C. Esta fase permite la introducción

del sistema de vulcanización.

La temperatura de vulcanización se selecciona a 160 °C. Las condiciones de vulcanización de las composiciones se adaptan a las cinéticas de vulcanización de las mezclas correspondientes.

5 Las propiedades de las composiciones se exponen a continuación, habiéndose realizado las medidas según las normas y/o métodos siguientes:

Propiedades de vulcanización (propiedades reológicas)

10 (Propiedades en bruto - Reometría a 160 °C, t = 30 minutos)

Norma NF T 43015

15 Se utilizan, especialmente para la medida del par mini (Cmin) y del par maxi (Cmax), un reómetro Monsanto 100 S.

Ts2 corresponde al tiempo durante el cual es posible el control de la mezcla; la mezcla del polímero endurece a partir de Ts2 (inicio de la vulcanización).

20 T90 corresponde al tiempo al cabo del cual se ha realizado el 90 % de la vulcanización.

Propiedades mecánicas (de las composiciones vulcanizadas a 160 °C)

- 25 – Tracción (módulos, resistencia a la rotura, alargamiento a la rotura): norma NF T 46002 Los módulos x % corresponden al esfuerzo medido a un x % de deformación mediante tracción.
- Resistencia al desgarro: norma NF T 46007 (método B).
- Dureza Shore A: norma ASTM D2240; el valor considerado se mide 15 segundos después de la aplicación de la fuerza.
- 30 – Resistencia a la abrasión: norma DIN 53516; el valor medido es la pérdida por abrasión, cuanto menor sea, mejor es la resistencia a la abrasión.

Tabla 4

	Composición R2	Composición C3
Vulcanización		
Cmin (ln.lb)	22	28
Ts2 (min)	0,8	1,4
T90 (min)	3,3	2,8
Cmax (ln.lb)	96	95
Mecánica		
Módulo 10 % (MPa)	0,8	0,8
Módulo 100 % (MPa)	2,8	3,1
Módulo 300 % (MPa)	9,0	8,9
Resistencia a la rotura (MPa)	11,9	12,8
Elongación a la rotura (%)	377	418
Resistencia al desgarro (ent n°10) (Kn/m)	68	73
Dureza Shore A (pts)	68	70
Pérdida por abrasión (mm ³)	36	29

35 Se constata que la composición C3 que contiene una sílice de acuerdo con el ejemplo 8 presenta un compromiso de propiedades particularmente interesante con respecto a la composición de referencia R2.

40 Aunque tiene una cinética de vulcanización comparable al de la composición de referencia R2 y módulos próximos a los de la composición de referencia R2, la composición C3 tiene una resistencia a la rotura, una elongación a la rotura, una resistencia al desgarro y una dureza Shore superiores a los de la composición de referencia R2. Y sobre todo, la composición C3 presenta una resistencia a la abrasión mucho más elevada que la composición de referencia R2: la pérdida por abrasión se reduce de esta forma cerca de un 20 %.

Ejemplo 11

45 Se prepararon tres composiciones de polímero:

- una contenía la sílice precipitada de alta dispersabilidad Z1165MP comercializada por la empresa Rhodia (características mencionadas en el ejemplo 6) y un agente de acoplamiento (composición de referencia R3),
- conteniendo las otras dos la sílice preparada en el ejemplo 8 y un agente de acoplamiento (composición C4), o la sílice preparada en el ejemplo 9 y un agente de acoplamiento (composición C5).

5

Tabla 5
(composiciones en partes, en peso)

	Composición R3	Composición C4	Composición C5
SBR ⁽¹⁾	103	103	103
BR ⁽²⁾	25	25	25
Sílice Z1165MP	80	0	0
Sílice del Ejemplo 8	0	80	0
Sílice del Ejemplo 9	0	0	80
TESPT ⁽³⁾	6,4	8,0	7,7
Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0
Óxido de cinc	2,5	2,5	2,5
Antioxidante ⁽⁴⁾	1,9	1,9	1,9
DPG ⁽⁵⁾	1,5	1,8	1,8
CBS ⁽⁶⁾	2,0	2,0	2,0
Azufre	1,1	1,1	1,1

(1) Copolímero de estireno butadieno sintetizado en solución (tipo Buna VSL 5025-1) no extendido a aceite (37,5 % en peso)
 (2) Polibutadieno (tipo Buna CB24 comercializado por la empresa Bayer)
 (3) Agente de acoplamiento de carga/polímero: tetrasulfuro de bis(3-(trietoxisilil)propilo) (comercializado por la empresa Degussa con la denominación Si69)
 (4) N-1,3-dimetilbutil-N-fenil-para-fenilendiamina (Santoflex 6-PPD comercializado por la empresa Flexsys)
 (5) Difenilguanidina (Vulkacit D comercializado por la empresa Bayer)
 (6) N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida (Santocure comercializado por la empresa Flexsys)

Cada una de las tres composiciones se prepara en tres fases sucesivas. Las dos primeras fases se realizan en un mezclador interno realizan un trabajo termomecánico a alta temperatura hasta alcanzar una temperatura máxima cercana de 150 °C. Van seguidas de una tercera fase de trabajo mecánica realizada en cilindros a temperaturas inferiores a 110 °C. Esta última fase permite la introducción del sistema de vulcanización.

10

El mezclador utilizado para las dos primeras fases en un mezclador interno de tipo BRABENDER, con una capacidad de 70 cm³. La temperatura inicial y la velocidad de los rotores se fijaron cada vez para alcanzar temperaturas de volteo de la mezcla próximas a 150 °C.

15

La primera etapa permite incorporar los elastómeros (a t₀), la sílice (introducción fraccionada, 2/3 después 1/3) con el agente de acoplamiento (a t₀ + 2 mn) después con la DPG (a t₀ + 4 mn), y finalmente ácido esteárico (a t₀ + 6 mn). Tras extraerla del mezclador (volteo de la mezcla, a t₀ + 7 mn), después enfriamiento de la mezcla (temperatura inferior a 100 °C) y reintroducción (a t'₀) en el mezclador interno (la temperatura sube a continuación progresivamente), una segunda etapa en este mezclador permite, mediante un tratamiento termomecánico, mejorar la dispersión de la sílice y de su agente de acoplamiento en la matriz elastomérica. Durante esta etapa, se incorporan (a t'₀ + 1 mn) el óxido de zinc y el agente antioxidante.

20

Tras extraerla del mezclador (volteo de la mezcla, a t'₀ + 4 mn), y enfriamiento de la mezcla (temperatura inferior a 100 °C), la tercera fase permite la introducción del sistema de vulcanización (azufre y CBS). Se realiza con un mezclador de cilindros, precalentado a 50 °C. La duración de está comprendida entre 5 y 20 minutos.

25

Tras la homogeneización y paso a estado fino, cada mezcla final se calandra en forma de placas con un espesor de 2-3 mm.

30

La temperatura de vulcanización se selecciona a 160 °C. Las condiciones de vulcanización de las composiciones se adaptan a las cinéticas de vulcanización de las mezclas correspondientes.

35

Las propiedades de las composiciones se exponen a continuación, habiéndose realizado las medidas según las normas y/o métodos indicados en el ejemplo 10.

ES 2 610 590 T3

Las propiedades dinámicas (de las composiciones vulcanizadas a 160 °C), como tangente delta a 60 °C, se determinan con un viscoelastómetro Metravib VA3000, según la norma ASTM D5992, con una pretracción de 4 %, una frecuencia de 10 Hz (onda sinusoidal).

5

Tabla 6

	Composición R3	Composición C4	Composición C5
Vulcanización			
Cmin (daN.m)	25	33	27
Ts2 (min)	3,9	3,8	4,1
T90 (min)	14,2	16,3	15,2
Cmax (daN.m)	71	76	75
Mecánica			
Módulo 10 % (MPa)	0,6	0,7	0,6
Módulo 100 % (MPa)	2,4	2,8	2,9
Módulo 200 % (MPa)	6,4	7,4	7,2
Dureza Shore A (pts)	62	67	67
Pérdida por abrasión (mm ³)	72	56	58
Dinámico			
Tan delta (60 °C)	0,121	0,113	0,100

Se constata que las composiciones de C4 y C5 que contienen las sílices de acuerdo con los ejemplos 8 y 9 presentan un compromiso de propiedades especialmente interesante con respecto a la composición de referencia R3.

10

Aunque tiene una cinética de vulcanización comparable al de la composición de referencia R3, las composiciones C4 y C5 tienen módulos y dureza Shore superiores a los de la composición de referencia R3. Y, sobre todo, las composiciones C4 y C5 tienen una resistencia a la abrasión mucho más elevada que la composición de referencia R3: la pérdida por abrasión se reduce de esta forma cerca de un 20 %. Por último, las composiciones C4 y C5 tienen una tangente delta a 60 °C más baja que la de la composición de referencia R3, lo que resulta también particularmente interesante para las propiedades de los artículos acabados a base de las composiciones C4 o C5.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de preparación de sílice del tipo que comprende la reacción de un silicato con un agente acidulante mediante lo que se obtiene una suspensión de sílice, y después la separación y el secado de esta suspensión, caracterizado por que la reacción de silicato con el agente acidulante se realiza de acuerdo con las siguientes etapas sucesivas:
- 10 (i) se forma un pie de cuba acuoso que tiene un pH comprendido entre 2 y 5, preferentemente entre 2,5 y 5,
 - (ii) se añaden a dicho pie de cuba, simultáneamente, silicato y el agente acidulante, de tal forma que el pH del medio de reacción se mantenga entre 2 y 5, preferentemente entre 2,5 y 5,
 - (iii) se detiene la adición del agente acidulante, pero se mantiene la adición de silicato al medio de reacción hasta la obtención de un valor de pH del medio de reacción comprendido entre 7 y 10, preferentemente entre 7,5 y 9,5,
 - 15 (iv) se añaden al medio de reacción, simultáneamente, silicato y el agente acidulante, de tal forma que el pH del medio de reacción se mantenga entre 7 y 10, preferentemente entre 7,5 y 9,5,
 - (v) se detiene la adición del silicato, pero se mantiene la adición del agente acidulante al medio de reacción hasta la obtención de un valor de pH del medio de reacción inferior a 6.
- 20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que entre la etapa (iii) y la etapa (iv) se efectúa una etapa de maduración.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que al finalizar la etapa (v) se efectúa una etapa de maduración.
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que, en la etapa (v), se detiene la adición del silicato, pero se mantiene la adición del agente acidulante al medio de reacción hasta la obtención de un valor de pH del medio de reacción comprendido entre 3 y 5,5, por ejemplo, entre 3 y 5.
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que, entre la etapa (iii) y la etapa (iv), al medio de reacción se añade agente acidulante, estando el pH del medio de reacción, al finalizar esta adición, comprendido entre 7 y 9,5, preferentemente entre 7,5 y 9,5.
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el conjunto de la reacción entre el silicato y el agente acidulante se realiza entre 70 y 95 °C, preferentemente entre 75 y 90 °C.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el conjunto de la reacción entre el silicato y el agente acidulante se realiza a una temperatura constante.
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la etapa (i) comprende añadir el agente acidulante al agua de forma que se obtenga un valor de pH del pie de cuba así formado entre 2 y 6, preferentemente entre 2,5 y 5, especialmente entre 3,0 y 4,5.
- 45 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la etapa (i) comprende añadir el agente acidulante a una mezcla de agua + silicato de forma que se obtenga un valor de pH del pie de cuba así formado entre 2 y 6, preferentemente entre 2,5 y 5, especialmente entre 3,0 y 4,5.
- 50 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la etapa (i) comprende la adición de agente acidulante a un pie de cuba que contiene partículas de sílice preformadas a un pH superior a 7, de forma que se obtiene un valor de pH del pie de cuba así formado entre 2 y 6, preferentemente entre 2,5 y 5, especialmente entre 3,0 y 4,5.
- 55 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el secado se efectúa por atomización.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la separación comprende una filtración realizada mediante un filtro prensa.
- 60 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el secado se realiza mediante un atomizador de boquilla.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la separación comprende una filtración realizada mediante un filtro al vacío.
- 65 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 y 14, caracterizado por que el secado se realiza mediante un atomizador de turbina.

Figura 1

