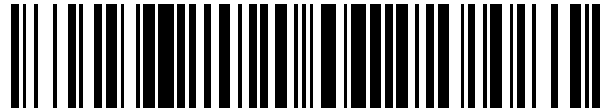


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 805**

51 Int. Cl.:

C01B 33/193 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2010 PCT/EP2010/062864**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2011 WO2011026895**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2010 E 10747873 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 2473443**

54 Título: **Nuevo procedimiento de preparación de sílices precipitadas**

30 Prioridad:

03.09.2009 FR 0904179

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

22.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ALLAIN, EMMANUELLE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 618 805 T3

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

DESCRIPCIÓN

Nuevo procedimiento de preparación de sílices precipitadas

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

Se conoce el uso de sílices precipitadas como soporte de catalizador, como absorbente de materiales activos, (en particular soportes de líquidos, por ejemplo utilizados en alimentación, tales como vitaminas (en particular la vitamina E), cloruro de colina), como agente espesante, texturizante o antiaglomerante, como elemento para separadores de baterías, como aditivo para dentífrico, para papel.

Las sílices precipitadas también se pueden emplear como carga de refuerzo en matrices de silicona (por ejemplo para revestimiento de cables eléctricos) o en composiciones a base de polímero(s), en particular de elastómero(s).

15 El objeto de la presente invención es proponer un nuevo procedimiento de preparación procedimiento de preparación de sílice precipitada, que constituya una alternativa a los procedimientos conocidos de preparación de sílice precipitada, presentando la sílice precipitada obtenida preferentemente características atípicas.

20 Por lo tanto, el objeto de la invención es un nuevo procedimiento de preparación de sílice precipitada que comprende la reacción de un silicato con un agente acidificante mediante el que se obtiene una suspensión de sílice, a continuación la separación y el secado de esta suspensión, caracterizado por que la reacción del silicato con el agente acidificante se realiza de acuerdo con las etapas sucesivas siguientes:

(i) formar un cultivo acuoso que presenta un pH comprendido entre 2 y 5, preferentemente entre 2,5 y 5,

(ii) añadir a dicho cultivo, de forma simultánea, silicato y el agente acidificante, de tal manera que el pH del medio de reacción se mantenga entre 2 y 5, preferentemente entre 2,5 y 5,

(iii) detener la adición del agente acidificante siempre continuando con la adición del silicato en el medio de reacción hasta la obtención de un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 7 y 10, preferentemente entre 7,5 y 9,5,

(iv) añadir al medio de reacción, de forma simultánea, silicato y el agente acidificante, de tal manera que el pH del medio de reacción se mantenga entre 7 y 10, preferentemente entre 7,5 y 9,5,

(v) detener la adición de silicato siempre continuando con la adición del agente acidificante en el medio de reacción hasta la obtención de un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 2,5 y 5,3, preferentemente entre 2,8 y 4,9,

(vi) poner en contacto (mezclar) el medio de reacción obtenido al final de la etapa (v) (que presenta por lo tanto un pH comprendido entre 2,5 y 5,3, preferentemente entre 2,8 y 4,9) con agente acidificante y silicato, de tal manera que el pH del medio de reacción se mantenga entre 2,5 y 5,3, preferentemente entre 2,8 y 4,9,

(vii) añadir en el medio de reacción obtenido un agente alcalino, preferentemente silicato, y esto con el fin de aumentar el pH del medio de reacción hasta un valor comprendido entre 4,7 y 6,3, preferentemente entre 5,0 y 5,8, pudiendo ser esta etapa (vii) opcional en el caso en el que en la etapa (vi) se ponga en contacto (mezclar) un medio de reacción (obtenido al final de la etapa (v)), que presenta un pH comprendido entre 5,0 y 5,3, con agente acidificante y silicato, de tal manera que el pH del medio de reacción (obtenido por esta puesta en contacto) se mantenga entre 5,0 y 5,3.

45 De manera muy preferente, el procedimiento de acuerdo con la invención siempre comprende la etapa (vii).

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la elección del agente acidificante, el agente alcalino y el silicato se realiza de una manera bien conocida *per se*.

50 Como agente acidificante por lo general se utiliza un ácido mineral fuerte tal como ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido clorhídrico, o un ácido orgánico tal como ácido acético, ácido fórmico o ácido carbónico.

El agente acidificante se puede diluir o concentrar; su normalidad puede estar comprendida entre 0,4 y 36 N, por ejemplo entre 0,6 y 1,5 N.

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

Además, como silicato se puede utilizar cualquier forma habitual de silicatos tales como metasilicatos, disilicatos y de forma ventajosa un silicato de metal alcalino, en particular silicato sódico o de potasio.

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

65 De manera general, como agente acidificante se usa, ácido sulfúrico, y, como silicato, silicato sódico. En el caso en el que se utiliza silicato sódico, éste presenta, en general, una proporción en peso de SiO₂/Na₂O

comprendida entre 2,5 y 4, por ejemplo entre 3,2 y 3,8.

El agente alcalino usado en la etapa (vii) puede ser por ejemplo una solución de sosa, potasa o amoníaco. Preferentemente, este agente alcalino es silicato, en particular silicato tal como se utiliza en las etapas precedentes.

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

En primer lugar se forma (etapa (i)) un cultivo acuoso que presenta un pH comprendido entre 2 y 5.

Preferentemente, el cultivo formado presenta un pH comprendido entre 2,5 y 5, en particular entre 3 y 4,6; este pH está comprendido por ejemplo entre 3,5 y 4,5.

Este cultivo inicial se puede obtener (variante preferente) por adición de agente acidificante a agua con el fin de obtener un valor de pH del cultivo entre 2 y 5, preferentemente entre 2,5 y 5, en particular entre 3 y 4,6 y por ejemplo entre 3,5 y 4,5.

También se puede obtener por adición de agente acidificante a una mezcla de agua + silicato con el fin de obtener este valor de pH.

También se puede preparar por adición de agente acidificante a un cultivo que contiene partículas de sílice formadas previamente a un pH inferior a 7, con el fin de obtener un valor de pH entre 2 y 5, preferentemente entre 2,5 y 5, en particular entre 3 y 4,6 y por ejemplo entre 3,5 y 4,5.

El cultivo formado en la etapa (i) puede comprender opcionalmente un electrolito. Sin embargo, preferentemente, no se añade ningún electrolito en el transcurso del procedimiento de preparación, en particular en la etapa (i).

En el presente documento el término electrolito se entiende en su significado aceptado normal, es decir, se refiere a 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, en particular la sal del metal de silicato de partida y el agente acidificante, por ejemplo cloruro de sodio en el caso de la reacción de un silicato sódico con ácido clorhídrico o, preferentemente, el sulfato de sodio en el caso de la reacción de un silicato sódico con ácido sulfúrico.

La segunda etapa (etapa (ii)) consiste en una adición simultánea de agente acidificante y silicato, de tal manera (en particular a tales caudales) que el pH del medio de reacción esté comprendido entre 2 y 5, preferentemente entre 2,5 y 5, en particular entre 3 y 5, por ejemplo entre 3,5 y 4,8.

Esta adición simultánea se realiza de forma ventajosa de tal manera que el valor del pH del medio de reacción sea cercano, preferentemente constantemente igual (a $\pm 0,2$ aproximadamente), al alcanzado al final de la etapa inicial (i).

A continuación, en una etapa (iii), la adición del agente acidificante se detiene siempre continuando con la adición del silicato en el medio de reacción con el fin de obtener un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 7 y 10, preferentemente entre 7,5 y 9,5, por ejemplo entre 7,5 y 9.

Justo después de esta etapa (iii) y por lo tanto justo después de la detención de la adición de silicato, se puede realizar opcionalmente una maduración del medio de reacción, en particular al pH obtenido al final de la etapa (iii), y en general con agitación; esta maduración puede durar por ejemplo de 2 a 45 minutos, en particular de 5 a 25 minutos y no comprende preferentemente ni adición de agente acidificante ni adición de silicato.

Después de la etapa (iii) y la maduración opcional, se procede a una nueva adición simultánea de agente acidificante y silicato, de tal manera que (en particular a tales caudales) que el pH del medio de reacción se mantenga entre 7 y 10, preferentemente entre 7,5 y 9,5, por ejemplo entre 7,5 y 9 (etapa (iv)).

Esta segunda adición simultánea se realiza de forma ventajosa de tal manera que el valor del pH del medio de reacción sea constantemente igual (a $\pm 0,2$ aproximadamente) han alcanzado al final de la etapa precedente.

Se debe indicar que, entre la etapa (iii) y la etapa (iv), por ejemplo entre, por una parte, la maduración opcional que sigue a la etapa (iii), y, por otra parte, la etapa (iv), se puede añadir al medio de reacción del agente acidificante, estando el pH del medio de reacción al final de esta adición de agente acidificante sin embargo comprendido entre 7 y 9,5, preferentemente entre 7,5 y 9,5, por ejemplo entre 7,5 y 9.

A continuación, en una etapa (v), detener la adición de silicato siempre continuando con la adición de agente acidificante en el medio de reacción con el fin de obtener un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 2,5 y 5,3, preferentemente entre 2,8 y 4,9, por ejemplo entre 2,9 y 4,5 (incluso entre 3,5 y 4,4).

Opcionalmente justo después de esta etapa (v) se puede realizar una maduración del medio de reacción, en particular al pH obtenido al final de la etapa (v), y en general con agitación; esta maduración puede durar por ejemplo de 2 a 45 minutos, en particular de 5 a 20 minutos y no comprende preferentemente ni adición de agente acidificante ni adición de silicato.

A continuación se pone en contacto (etapa (vi)):

- el medio de reacción obtenido al final de la etapa (v), dicho medio de reacción presentando un pH comprendido entre 2,5 y 5,3, preferentemente entre 2,8 y 4,9, por ejemplo entre 2,9 y 4,5 (incluso entre 3,5 y 4,4),
- con agente acidificante y silicato, de tal manera (en particular a tales caudales) que el pH del medio de reacción obtenido se mantenga entre 2,5 y 5,3, preferentemente entre 2,8 y 4,9, por ejemplo entre 2,9 y 4,5 (incluso entre 3,5 y 4,4).

Dicho pH del medio de reacción puede variar dentro del intervalo de 2,5-5,3, preferentemente del intervalo de 2,8-4,9, por ejemplo del intervalo de 2,9-4,5 (incluso 3,5-4,4), o, de manera preferente, permanecer (ligeramente) constante dentro de estos intervalos.

En general, en esta etapa (vi), la puesta en contacto del medio de reacción obtenido en la etapa (v) con el agente acidificante y el silicato se realiza añadiendo agente acidificante y silicato a dicho medio de reacción.

De acuerdo con una variante del procedimiento de la invención, en la etapa (vi), primero se añade a dicho medio de reacción el agente acidificante, a continuación el silicato.

Sin embargo, de acuerdo con una variante preferente del procedimiento de la invención, en la etapa (vi), además se añade de forma simultánea a dicho medio de reacción el agente acidificante y el silicato; preferentemente, esta adición simultánea se realiza con regulación del pH del medio de reacción obtenido durante esta adición a un valor (ligeramente) constante dentro de los intervalos mencionados anteriormente.

La etapa (vi) por lo general se realiza con agitación.

Por último, la etapa (vii) del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en una adición, en el medio de reacción obtenido al final de la etapa (vi), de un agente alcalino, preferentemente silicato, y esto hasta alcanzar un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 4,7 y 6,3, preferentemente entre 5,0 y 5,8, por ejemplo entre 5,0 y 5,4.

Esta séptima etapa es opcional (es decir, puede no realizarse) en el caso en el que en la etapa (vi) se ponga en contacto (mezcla) un medio de reacción (obtenido al final de la etapa (v)), que presenta un pH comprendido entre 5,0 y 5,3, con agente acidificante y silicato, de tal manera que el pH del medio de reacción se mantenga entre 5,0 y 5,3.

De manera muy preferente, el procedimiento de acuerdo con la invención siempre comprende la etapa (vii).

La etapa (vii) se realiza habitualmente con agitación.

En general, el conjunto de la reacción (etapas (i) a (vii)) se realiza con agitación.

Todas las etapas (i) a (vii) se realizan habitualmente entre 75 y 97 °C, preferentemente entre 80 y 96 °C.

De acuerdo con una variante del procedimiento de la invención, el conjunto de las etapas se realiza a una temperatura constante.

De acuerdo con otra variante del procedimiento de la invención, la temperatura de finalización de la reacción es más elevada que la temperatura de inicio de reacción: por lo tanto, se mantiene la temperatura al inicio de la reacción (por ejemplo en el transcurso de las etapas (i) y (ii)) preferentemente entre 75 y 90 °C, a continuación se eleva temperatura, preferentemente hasta un valor comprendido entre 90 y 97 °C, valor en el que se mantiene (por ejemplo en el transcurso de las etapas (iii) a (vii)) hasta la finalización de la relación.

Puede ser ventajoso proceder al final de la etapa (vii) la una maduración del medio de reacción obtenido, en particular al pH obtenido al final de esta etapa (vii), y en general con agitación. Esta maduración puede durar por ejemplo de 2 a 30 minutos, en particular de 3 a 20 minutos y se puede realizar entre 75 y 97 °C, preferentemente entre 80 y 96 °C, en particular a la temperatura a la que se realizó la etapa (vii). Preferentemente, no comprende ni adición de agente acidificante ni adición de silicato.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la etapa (vi) se puede realizar en una mezcladora rápida o en una

zona de flujo turbulento, lo que puede permitir un mejor control de las características de las sílices precipitadas obtenidas.

5 Por ejemplo, en el caso en el que, en la etapa (vi), se añade al medio de reacción obtenido al final de la etapa (v) primero el agente acidificante, a continuación el silicato, entonces la puesta en contacto de dicho silicato con el medio resultante de la adición del agente acidificante al medio de reacción obtenido al final de la etapa (v) se puede realizar en una mezcladora rápida o en una zona de flujo turbulento.

10 Del mismo modo, en el caso en el que, en la etapa (vi), se añade de forma simultánea el agente acidificante y el silicato al medio de reacción obtenido al final de la etapa (v), entonces la puesta en contacto de dicho agente acidificante y de dicho silicato con dicho medio de reacción se puede realizar en una mezcladora rápida o en una zona de flujo turbulento.

15 Preferentemente, el medio de reacción obtenido en la mezcladora rápida o en una zona de flujo turbulento alimenta un reactor, preferentemente sometido a una agitación, reactor en el que la etapa (vii) se realiza a continuación.

20 En la etapa (vi), se puede utilizar una mezcladora rápida elegida entre las mezcladoras (o tubos) en T o en Y simétricos, las mezcladoras (o tubos) en T o en Y asimétricos, mezcladoras de chorros tangenciales, mezcladoras de Hartridge-Roughton, mezcladoras vorticiales, mezcladoras de rotor y estator.

25 Las mezcladoras (o tubos) en T o en Y simétricos por lo general están formadas por dos tubos opuestos (tubos en T) o formando un ángulo inferior a 180° (tubos en Y), del mismo diámetro, descargando en un tubo central cuyo diámetro es idéntico o superior al de los dos tubos precedentes. Se denominan « simétricos » ya que los dos tubos de inyección de los reactivos presentan el mismo diámetro y el mismo ángulo con respecto al tubo central, caracterizándose dicho dispositivo por un eje de simetría. Preferentemente, el tubo central presenta un diámetro aproximadamente dos veces más elevado que el diámetro de los tubos opuestos; del mismo modo, la velocidad del fluido en el tubo central es preferentemente igual a la mitad de la que se produce en los tubos opuestos.

30 Sin embargo, es preferente emplear, en particular cuando los dos fluidos a introducir no presentan el mismo caudal, una mezcladora (o tubo) en T o en Y asimétricos en lugar de una mezcladora (o tubo) en T o en Y simétrico. En los dispositivos asimétricos, uno de los fluidos (en general el fluido con el caudal más bajo) se inyecta en el tubo central por medio de un tubo lateral con un diámetro más bajo. En general, este último forma con el tubo central un ángulo de 90° (tubo en T); este ángulo puede ser diferente de 90° (tubo en Y), proporcionando sistemas a co-corriente (por ejemplo ángulo de 45°) o a contracorriente (por ejemplo ángulo de 135°) con respecto a la otra corriente.

35 A modo de mezcladora rápida, preferentemente se utiliza una mezcladora de chorros tangenciales, una mezcladora de Hartridge-Roughton o una mezcladora (o precipitado) vorticial, que se obtienen a partir de los dispositivos en T simétricos.

40 De forma más particular, en la etapa (vi), se puede utilizar una mezcladora rápida de chorros tangenciales, Hartridge-Roughton o vorticial, que comprende una cámara que tiene (a) al menos dos admisiones tangenciales mediante las que entran por separado (pero al mismo tiempo) o bien, por una parte, el silicato, y, por otra parte, el medio resultante de la adición de agente acidificante al medio de reacción obtenido de la etapa (v), o bien, por una parte, el silicato y el agente acidificante, y, por otra parte, el medio de reacción obtenido de la etapa (v), y (b) una salida axial por la que sale el medio de reacción obtenido en esta etapa (vi) y esto, preferentemente, hacia un reactor (depósito) colocado en serie después de dicha mezcladora. Las dos admisiones tangenciales se sitúan preferentemente de forma simétrica, y de manera opuesta, con respecto al eje central de dicha cámara.

50 La cámara de la mezcladora de chorros tangenciales, Hartridge-Roughton o vorticial utilizada opcionalmente presenta por lo general una sección circular y tiene preferentemente forma cilíndrica.

Cada tubo de admisión tangencial puede presentar un diámetro interno d de 0,5 a 80 mm.

55 Este diámetro interno d puede estar comprendido entre 0,5 y 10 mm, en particular entre 1 y 9 mm, por ejemplo entre 2 y 7 mm. Sin embargo, en particular a escala industrial, está comprendido preferentemente entre 10 y 80 mm, en particular entre 20 y 60 mm, por ejemplo entre 30 y 50 mm.

60 El diámetro interno de la cámara de la mezcladora de chorros tangenciales, Hartridge-Roughton o vorticial usado opcionalmente puede estar comprendido entre $3d$ y $6d$, en particular entre $3d$ y $5d$, por ejemplo igual a $4d$; el diámetro interno del tubo de salida axial puede estar comprendido entre $1d$ y $3d$, en particular entre $1,5d$ y $2,5d$, por ejemplo igual a $2d$.

65 Los caudales de silicato y del agente acidificante se determinan por ejemplo de modo que en el punto de confluencia las dos corrientes de los reactivos entran en contacto la una con la otra en una zona de flujo suficientemente turbulento.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, se obtiene, al final de la etapa (vii), seguida opcionalmente de una maduración, una suspensión de sílice que a continuación se separa (separación del líquido-sólido).

5 La separación realizada en el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención comprende habitualmente una filtración, seguida por un lavado si fuera necesario. La filtración se realiza de acuerdo con cualquier método conveniente, por ejemplo por medio de un filtro de prensa, un filtro de banda, un filtro de vacío.

La suspensión de sílice recuperada de este modo (torta de filtración) se seca a continuación.

10 Este secado se puede realizar de acuerdo con cualquier medio conocido *per se*.

Preferentemente, el secado se realiza mediante atomización. Para este fin, se puede utilizar cualquier tipo de atomizador conveniente, en particular un atomizador de turbinas, de boquillas, de presión de líquido o de dos fluidos. En general, cuando la filtración se realiza por medio de un filtro de prensa, se utiliza un atomizador de boquillas, y, cuando la situación se realiza por medio de un filtro de vacío, se utiliza un atomizador de turbinas.

15 Cabe señalar que la torta de filtración no siempre está en condiciones que permiten una atomización en particular debido a su viscosidad elevada. De una manera conocida *per se*, a continuación la torta se somete a una operación de fraccionamiento. Esta operación se puede realizar de forma mecánica, mediante paso de la torta en una trituradora de tipo coloidal o de perlas. El fraccionamiento por lo general se realiza en presencia de agua y/o en presencia de un compuesto de aluminio, en particular aluminato de sodio y, opcionalmente, en presencia de un agente tal como se ha descrito anteriormente (en este último caso, el compuesto de aluminio y el agente acidificante se añaden generalmente de manera simultánea). La operación de fraccionamiento permite en particular disminuir la viscosidad de la suspensión a secar posteriormente.

20 Cuando el secado se realiza con un atomizador de boquillas, la sílice susceptible de obtención entonces se presenta habitualmente en forma de perlas ligeramente esféricas.

30 Al final del secado, entonces se puede proceder a una etapa de trituración con respecto al producto recuperado. La sílice que ahora es susceptible de obtención se presenta por lo general en forma de polvo.

Cuando el secado se realiza con un atomizador de turbinas, la sílice susceptible de obtención entonces se puede presentar en forma de polvo.

35 Por último, el producto secado (en particular mediante un atomizador de turbinas) o triturado tal como se ha indicado anteriormente se puede someter a una etapa de aglomeración, que consiste por ejemplo en una compresión directa, una granulación por vía húmeda (es decir, con utilización de un aglutinante tal como agua, suspensión de sílice ...), una extrusión o preferentemente, compactado en seco à sec. Cuando esta última técnica se pone en marcha, puede ser apropiado, antes de proceder a la compactación, desairear (operación también denominada densificación previa o desgasificación) los productos pulverulentos con el fin de eliminar el aire incluido en los mismos y asegurar una compactación más regular.

40 La sílice susceptible de obtención entonces mediante esta etapa de aglomeración se presenta generalmente en forma de gránulos.

45 Los polvos, al igual que las perlas, de sílice obtenidos con el procedimiento de acuerdo con la invención ofrecen de este modo la ventaja, entre otras, de obtener de manera sencilla, eficaz y económica, gránulos, en particular mediante operaciones clásicas de conformado, tales como por ejemplo una granulación o una compactación, sin que estas últimas comprendan degradaciones susceptibles de enmascarar, incluso destruir, las buenas propiedades intrínsecas relacionadas con estos polvos o estas perlas.

El procedimiento de preparación de acuerdo con la invención permite obtener en particular sílices precipitadas que presentan, preferentemente, una morfología, una granulometría y una porosidad particulares.

55 En la exposición que sigue a continuación, la superficie específica CTAB es la superficie externa, que se puede determinar de acuerdo con el método que se describe a continuación obtenido a partir de la norma de la NF ISO 5794-1 (febrero de 2006, 2ª edición 2006-03).

60 *Principio*

La sílice se pone en contacto con una solución del bromuro de cetiltrimetil amonio (o hexadeciltrimetilamonio), denominado comúnmente CTAB, con aspiración magnética. La capa de CTAB adsorbida es proporcional a la superficie específica de la sílice.

65 La sílice y la solución de CTAB residual se separan. La valoración del exceso de CTAB se realiza mediante una solución de di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio, denominado comúnmente OT, hasta un punto de turbidez máxima.

La superficie externa de una sílice se puede determinar mediante la cantidad de CTAB que es capaz de adsorber, expresada en m^2/g , con respecto a producto seco durante 2 horas a 105 °C.

Material y equipo

5

- *Material*

Filtros para jeringas de 0,45 μm

Frascos

10 Matraz de 5000 ml.

Barras imantadas

Jeringas de 10 ml

- *Equipo*

15

Balanza con una precisión de 0,1 mg aproximadamente

Agitadores magnéticos

20

Valorador automático equipado con i) un detector fotoeléctrico o un fotómetro que mide el factor de transmisión de luz la luz con la longitud de onda de 550 nm, y ii) una bureta, por ejemplo un valorador Mettler DL 21 con fototrodo a 550 nm.

Modo de operación

25

Durante todo el periodo de duración del análisis, todos los aparatos y todas las soluciones deben estar a una temperatura comprendida entre 23 y 27 °C, con el fin de evitar un inicio de cristalización, con el CTAB cristalizando la 20 °C.

- *Reactivos*

30

. Solución de CTAB de concentración (C_0) de 11 g/l, tamponada a pH 9,6:

En un matraz de 5 litros, que contiene aproximadamente 1 litro de agua desionizada, se pesa/introduce:

35

- 5,426 g de ácido bórico,

- 6,489 g de cloruro de potasio y

- 64,5 cm^3 de sosa a 1 mol/l a la bureta.

A continuación la mezcla se homogeneiza.

40

Se vuelven para añadir 55 g \pm 0,001 g de CTAB y aproximadamente 3 litros de agua desionizada.

Se homogeneiza hasta una disolución completa del CTAB y se ajusta a 5 litros con agua desionizada.

45

Solución de aerosol OT (di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio):

Se pesan aproximadamente 1,85 g \pm 0,01 g de aerosol y se disuelven en un matraz de 1 l con agua desionizada (se calienta ligeramente para acelerar la disolución con agitación magnética).

50

La solución obtenida se deja en reposo durante 12 días antes de su utilización.

- *Método de análisis*

Preparación de la suspensión

55

En un frasco TP 50/100 se pesa de forma aproximadamente exacta:

1,60 g \pm 0,05 g de sílice para una superficie específica esperada inferior a 130 m^2/g ,

0,90 g \pm 0,05 g de sílice para una superficie específica esperada comprendida entre 130 y 180 m^2/g ,

60 0,66 g \pm 0,05 g de sílice para una superficie específica esperada superior a 180 m^2/g .

A continuación a esta masa M de sílice se añaden 90 ml (V_0) de solución de CTAB.

Adsorción

65

Se introduce una barra imantada, de longitud igual a 35 mm (por ejemplo barra imantada denominada de "doble

extremo"), en el frasco que entonces se pone en agitación con agitadores magnéticos (tiempo de permanencia de 40 minutos, velocidad de agitación de 600 vueltas/min).

Filtración

5 Con la ayuda de una jeringa, se hace extracción de la suspensión. A continuación, después de haber equipado la jeringa con un filtro de 0,45 µm, la suspensión se filtra y se recuperan aproximadamente 10 ml de solución filtrada en un frasco.

10 Mediciones

El valorador automático se prepara de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Los parámetros de valoración se eligen con el fin de obtener una introducción rápida de solución de aerosol OT al inicio de la valoración y una ralentización en función de la pendiente de la curva de valoración en la proximidad del punto final d.

15 - Valoración con blanco

20 Previamente se realiza una primera valoración o valoración con blanco (valoración 1) todos los días, antes de la valoración de la muestra de ensayo, con respecto a la solución de CTAB de partida, es decir, antes de la mezcla con sílice.

Se pesan de forma aproximadamente exacta 5 g de solución de CTAB de partida, a continuación se introducen en un frasco.

25 Se añaden 54 ml de agua desionizada.

Se procede a la valoración (valoración 1).

30 Para esto, el frasco se coloca en el valorador automático y se regula la velocidad del agitador con el fin de poder realizar la mezcla sin producir espuma.

A continuación se comienza con la valoración que acaba de forma automática una vez que se alcanza el punto de turbidez máxima.

35 Cada valoración se realiza por duplicado.

V1 es el volumen (en ml) de solución de aerosol OT obtenido para la valoración de la masa M1 (en g) de la solución de CTAB de partida utilizada para esta valoración.

40 - Valoración de la muestra de ensayo

Se pesan de forma aproximadamente exacta 5 g de solución recuperada después de la filtración, a continuación se introducen en un frasco.

45 Se añaden 54 ml de agua desionizada.

Se procede a la valoración (valoración 2).

50 Para esto, el frasco se coloca en el valorador automático y se regula la velocidad del agitador con el fin de poder realizar la mezcla sin producir espuma.

A continuación se comienza con la valoración que acaba de forma automática una vez que se alcanza el punto de turbidez máxima.

55 Cada valoración se realiza por duplicado.

V2 es el volumen (en ml) de solución de aerosol OT obtenido para la valoración de la masa M2 (en g) de la solución de CTAB recuperada después de la filtración y utilizada para esta valoración.

60 - Cálculo

La superficie CTAB (en m²/g) es igual a:

65 $578,4 \times (V_o/M) \times (100/(100 - Hum)) \times (Co/1000) \times [(V1/M1) - (V2/M2)]/(V1/M1)$ con:

Vo: volumen (en ml) de solución de CTAB de partida (90 ml) añadido a la sílice para preparar la suspensión con

fines de valoración,

M: masa (en g) de sílice a la que se añade la solución de CTAB de partida para preparar la suspensión con fines de valoración,

5 Hum : humedad (o contenido de agua residual) de la sílice medida después del tratamiento térmico a 105 °C durante 2 horas (en número de %)

Co: concentración inicial (en g/l) de la solución de CTAB (11 g/l)

M1: masa (en g) de la solución de CTAB de partida utilizada para la valoración 1, es decir, antes de la mezcla con sílice

V1: volumen (en ml) de solución de aerosol OT obtenido para la valoración de M1 (valoración 1)

10 M2: masa (en g) de la solución de CTAB utilizada para la valoración 2, es decir, después de la mezcla con sílice y adsorción sobre sílice

V2: volumen (en ml) de solución de aerosol OT obtenido para la valoración de M2 (valoración 2)

578,4 corresponden a superficie (en m²) ocupada por 1 gramo de CTAB.

15 La superficie específica BET se determina de acuerdo con un método obtenido a partir del método de BRUNAUER - EMMET - TELLER descrito en "The journal of the American Chemical Society", Vol. 60, página 309, febrero de 1938 y que corresponde a la norma NF ISO 9277 (diciembre de 1996).

20 El pH se mide de acuerdo con el método que sigue a continuación que se obtiene a partir de la norma ISO 787/9 (pH de una suspensión a un 5 % en agua):

Equipo:

- 25 - pHmetro calibrado (precisión de lectura a 1/100°)
- electrodo de vidrio combinado
- vaso de precipitados de 200 ml
- probeta de 100 ml
- balanza de precisión a 0,01 g aproximadamente.

30 *Modo de operación:*

Se pesan 5 g de sílice a 0,01 g aproximadamente en el vaso de precipitados de 200 ml. A continuación se añaden 95 ml de agua medidos a partir de la probeta graduada al polvo de sílice. La suspensión obtenida de este modo se agita de forma enérgica (agitación magnética) durante 10 minutos. La medición del pH se realiza a continuación.

35 El método de análisis de granulometría XDC por sedimentación en centrifugadora, con la que se mide el tamaño medio d50 de los agregados, se describe a continuación:

Material necesario

- 40 - granulómetro de sedimentación centrífuga BI-XDC (BROOKHAVEN-INSTRUMENT X DISC CENTRIFUGE) comercializado por la compañía Brookhaven Instrument Corporation)
- vaso de precipitados de forma alta de 50 ml
- probeta graduada de 50 ml
- 45 - sonda de ultrasonido BRANSON de 1500 vatios, sin conector, de diámetro de 13 mm,
- agua desionizada
- cristizador lleno de hielo
- agitador magnético.

50 *Condiciones de medición*

- versión Windows 3.54 del software (proporcionado por el fabricante del granulómetro)
- modo fijo
- velocidad de rotación: 5000 vueltas/min
- 55 - duración del análisis: 120 minutos
- densidad (sílice): 2,1
- volumen de la suspensión a extraer: 15 ml.

Preparación de la muestra de ensayo

60 Añadir en el vaso de precipitados de forma alta 3,2 g de sílice y 40 ml de agua desionizada.

Poner el vaso de precipitados que contiene la suspensión en el cristizador lleno de hielo.

65 Sumergir la sonda de ultrasonido en el vaso de precipitados.

Desaglomerar la suspensión durante 8 minutos con la sonda BRANSON de 1500 vatios (utilizada a un 60 % de la potencia máxima).

5 Cuando la desaglomeración termina, poner el vaso de precipitados sobre un agitador magnético.

Refrigerar la dispersión obtenida a temperatura ambiente (21 °C)

Preparación del granulómetro

10 Calentar el aparato y dejan calentar durante al -30 minutos.

Enjuagar la placa 2 veces con agua desionizada.

15 Introducir en la placa 15 ml de la muestra de ensayo analizar y poner en agitación.

Introducir en el software por las condiciones de medición mencionadas anteriormente.

Realizar las mediciones.

20 Cuando las mediciones se han realizado:

Parar la rotación de la placa.

Enjuagar la placa varias veces con agua desionizada.

Para el aparato.

25

Resultados

30 En el registro del aparato, recoger los valores del diámetro que superan un 50 % (% en masa) o de tamaño medio (tamaño para el que se tiene un 50 % en masa de agregados con un tamaño inferior a este tamaño) y opcionalmente el valor de la Moda (la derivada de la curva de granulometría acumulada en una curva de frecuencia cuya abscisa del máximo (abscisa de la población principal) se denomina Moda).

35 Los volúmenes porosos y diámetros/ radios de los poros proporcionados se miden mediante porosimetría de mercurio (Hg), con un porosímetro MICROMERITICS Autopore IV 9520, y se calculan mediante la relación de WASHBURN con un ángulo de contacto theta igual a 140° y una tensión superficial gamma igual a 5×10^{-5} N/m; la preparación de cada muestra de ensayo se realiza como sigue a continuación: cada muestra de ensayo se seca previamente durante dos horas en estufa a 200 °C.

40 $V_{(d5 - d50)}$ representa el volumen poroso constituido por los poros de diámetros comprendidos entre d5 y d50, y $V_{(d5 - d100)}$ representa el volumen poroso constituido por los poros de diámetros comprendidos entre d5 y d100, siendo dn en el presente documento el diámetro de los poros para el que un n % de la superficie total de todos los poros es proporcionado por los poros de diámetro superior a este diámetro (la superficie total de los poros (S0) se puede determinar a partir de la curva la intrusión de mercurio).

45 La derivada de la curva acumulada (volumen poroso acumulado (ml/g) en función del radio de los poros (nm), figura 1) proporciona una curva de frecuencia cuya abscisa del máximo (abscisa de la población principal) para poros de radios inferiores a 100 nm se denomina Moda (en nm).

50 La morfología de la sílice, la presencia de las partículas primarias de tamaños diferentes y el tamaño (el diámetro) de dichas partículas primarias se ilustran/miden mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) como sigue a continuación.

1) Principio del método:

55 La microscopía electrónica de transmisión (MET) se utiliza en su modo de imagen, con aumentos que varían hasta 400000, que son apropiados para caracterizar las partículas primarias de sílice.

El objetivo de la caracterización por MET de la sílice es dar acceso a distribuciones granulométricas, ponderadas por el número, de las partículas primarias de sílice.

60

Las imágenes obtenidas con la técnica MET que no permiten necesariamente disociar diferentes partículas primarias mediante análisis de imagen, las identifica el usuario del microscopio; el criterio utilizado para esto es la proporción de la circunferencia que se puede reconocer. Puede suceder que en ciertas regiones de los agregados sea imposible identificar partículas primarias (por ejemplo en el caso de exceso de espesores locales de material, o bastante si las partículas están demasiado interpretadas para que el concepto de partícula primaria tenga un sentido). Sin embargo, esto no es un obstáculo para la identificación del número de partículas primarias

65

suficientemente grande para obtener valores significativos.

Por lo tanto, el principio del método es identificar un número suficientemente elevado de partículas primarias y analizar sus dimensiones.

5 Las partículas primarias de la sílice obtenidas con el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden asimilar a esferas; el análisis de las dimensiones se realiza a partir de la imagen de MET; consiste, para cada partícula primaria identificada, en superponer círculo que reproduzca correctamente la circunferencia de la partícula, y en medir su diámetro. Esta operación se repite con respecto a un número suficientemente elevado de partículas primarias, con el fin de establecer una distribución granulométrica de estas partículas primarias, ponderada por el número. Esta distribución es una distribución diferencial. De esto se deduce la distribución granulométrica acumulada de las partículas primarias. El descriptor elegido para aprovechar estas dimensiones se deduce de la distribución granulométrica acumulada. Se trata del diámetro medio en número d50 %. Es el diámetro tal que un 50 % del recuento de las partículas primarias tienen un diámetro inferior a este valor, y un 50 % del recuento de las partículas primarias tiene un diámetro superior a este valor.

20 Como se describe a continuación, la sílice obtenida de acuerdo con la invención por lo general está formada por dos familias de partículas primarias de sílice, cuyos diámetros son diferentes y que se pueden discernir fácilmente con las imágenes obtenidas con la técnica MET. Para una sílice dada, las operaciones de identificación y de recuento de las partículas primarias por lo tanto se realizan en dos repeticiones, una primera vez para las partículas primarias pequeñas en la segunda vez a las partículas primarias grandes; estas dos operaciones se realizan por separado, y los resultados obtenidos se representan mediante dos distribuciones granulométricas ponderadas por el número, que no se relacionan en modo alguno. Teniendo en cuenta las diferencias importantes de diámetro entre las partículas primarias pequeñas y las partículas primarias grandes, es necesario proceder a dos adquisiciones de imágenes separadas, con dos aumentos diferentes; los valores de aumento habituales son de 150000 a 250000 para el análisis granulométrico de las partículas primarias grandes, y 400000 para el análisis granulométrico de las partículas primarias pequeñas. Estos valores pueden variar en función de las dimensiones de las partículas.

2) Modo de operación:

30 El material necesario es el siguiente:

- a) Microscopio electrónico de transmisión que proporciona acceso a aumentos que varían al menos hasta 400000. La tensión de aceleración se elegirá preferentemente igual a 120 kV.
- 35 b) Rejillas para observación con MET. Una posibilidad es preparar rejillas de malla 200 de cobre de acuerdo con el modo de operación que sigue a continuación:

40 preparación de una solución de Collodion (nitrocelulosa) a un 0,2 % de polímero en acetato de isoamilo, llenado de un cristalizador con agua desionizada, y colocación de las sencillas de MET en el interior, deposición de algunas gotas de la solución de collodion en la superficie del agua, evaporación del disolvente para elaborar una película de collodion en la superficie del agua, trasvase para depositar la película de collodion en la superficie de las rejillas, deposición a vacío de un grano de carbono de tamaño comprendido entre 2 y 3 nm por medio de un metalizador de carbono,

45 hidrofiliación de la superficie de collodion carbonato, mediante un plasma de aire generado alta tensión y a vacío controlado, por medio de un dispositivo de hidrofiliación.

50 Después de esta operación, la superficie no permanece hidrófila más que durante 30 minutos aproximadamente; por lo tanto es preferente no realizar esta operación hasta el último momento, una vez que la suspensión de sílice está preparada.

Con anterioridad, el microscopio electrónico de transmisión debe estar alineado correctamente siguiendo el procedimiento proporcionado por su constructor. Además, debe realizar una verificación del buen funcionamiento con respecto a su ampliación. En este sentido se usa un patrón o un material de referencia certificado, de modo que las ampliaciones 150000 y 400000 estén incluidas en el intervalo de los valores de ampliación seleccionado para la verificación. La diferencia confirmada entre los valores de las distancias medidas y los valores de las distancias proporcionadas entre con respecto al certificado del patrón o del material de referencia debe ser como máximo igual a un 10 %.

60 El modo de operación se descompone como sigue a continuación:

i) Preparación de una suspensión de sílice desaglomerada con ultrasonido de acuerdo con el protocolo proporcionado por la preparación de la muestra de ensayo en el método de análisis granulométrico XDC por sedimentación en centrifugadora descrito anteriormente.

65 ii) Dilución de un factor 50 de esta suspensión en agua lesión.

iii) Deposición de algunos microlitros de esta suspensión en una matriz de MET hidrofílica (menos de 5 µl).

iv) Una vez secada la matriz, colocarla sobre el portaobjetos.

5 v) Introducir el portaobjetos en el microscopio y realizar los ajustes habituales (en particular excentricidad y astigmatismo diana).

10 vi) Al ser la sílice muy sensible a la radiación electrónica, la adquisición de las imágenes se debe realizar sobre campos que jamás hayan sido expuestos a los electrones, y en condiciones tales que la exposición del campo observado de electrones sea la más corta posible, tiempo de exposición incluido (< 5 segundos). Si fuera necesario se utiliza un modo de exposición de "Dosis Baja" o un equivalente. Se debe dar una gran constancia a la observación del detalle del campo observado, con el fin de asegurar que los daños por la radiación sean insignificantes. Si a pesar de todas estas precauciones aparecieran estos daños irreversibles sobre la muestra de ensayo, será necesario considerar la observación en frío por medio de un portaobjetos refrigerado a la temperatura del nitrógeno líquido.

15 vii) Se realizan al menos una decena de imágenes con aumento de 150000 y una decena de imágenes con aumento de 400000, intentando asegurarse de que el objetivo hace recuento de al menos 200 partículas primarias pequeñas y 200 partículas primarias grandes. El área de la matriz utilizada de manera eficaz para la identificación y el recuento de las partículas deben ser al menos de 0,5 µm² para las partículas primarias pequeñas y de 3,0 µm² para las partículas primarias grandes.

20 viii) A continuación se considera que las partículas primarias pequeñas son las partículas inscritas en un círculo de diámetro estrictamente inferior a 10 nm, y que las partículas primarias grandes son las partículas inscritas en un círculo de diámetro superior o igual a 10 nm.

25 ix) Como se ha mencionado anteriormente, se procede por separado la determinación de la distribución granulométrica de las partículas primarias pequeñas, y a la determinación de la distribución granulométrica de las partículas primarias grandes, siendo estas dos distribuciones ponderadas en número. Los objetos identificados como partículas primarias se asemejan a esferas, y el círculo que se considera para caracterizar cada partícula es el círculo en el que la partícula en cuestión está inscrita. Esta operación se puede realizar con un software tal como por ejemplo ImageJ, Adobe Photoshop o Analysis.

30 20 clases granulométricas se definen entre 0 y 10 nm para las partículas primarias pequeñas, de forma lineal (es decir, clases de longitud 0,5 nm); 20 clases granulométricas se definen por encima de 10 nm para las partículas primarias grandes, de forma lineal, y con el fin de representar todas las partículas primarias grandes identificadas.

35 La identificación de las partículas primarias se basa en la parte de su periferia que se puede reconocer. En el caso de las partículas primarias grandes, se considera que como mínimo aproximadamente la tercera parte de la circunferencia deben ser reconocible para validar la identificación. Este es el caso para las partículas situadas en la periferia del agregado, o bien para las partículas que presentan una diferencia de contraste eficiente con el resto del agregado.

40 En el caso de las partículas primarias pequeñas, se considera que como mínimo aproximadamente la mitad de la circunferencia debe ser reconocible para validar la identificación. Esto se observa en la periferia de los agregados, sobre las partículas pequeñas visibles en la superficie de las partículas primarias grandes, o bien en zonas del agregado de bajo espesor, para partículas pequeñas que presentan una diferencia de contraste eficiente con el resto del agregado.

45 x) Para cada tipo de partícula primaria, grande o pequeña, la distribución granulométrica diferencial en número se determina, y a partir de esta distribución diferencial, se determina la distribución granulométrica acumulada del. Esta operación se puede realizar con un software tal como por ejemplo Microsoft Excel. A partir de cada distribución granulométrica acumulada, se determina el diámetro medio en número D50 %, expresado en nanómetros.

50 xi) Una vez que se determinan estas dos distribuciones granulométricas, es necesario verificar que este proceso de caracterización por MET está bien adaptado a la sílice estudiada, considerando para cada una de las dos familias de partículas la envolvente de la distribución granulométrica diferencial. Esta envolvente debe presentar un máximo en la región de 0 a 10 nm para la familia de las partículas primarias pequeñas, y debe presentar un máximo por encima de 10 nm para la familia de las partículas primarias grandes. Esto valido la existencia de dos familias de partículas distintas por sus dimensiones.

55 La morfología de la sílice y la presencia de partículas primarias de tamaños diferentes también se pueden ilustrar por difusión de rayos X con ángulos pequeños (en inglés SAXS (*Small Angle X ray Scattering*)) como sigue a continuación.

60 1) *Principio del método:*

La difusión de rayos X con ángulos pequeños (SAXS) consiste en aprovechar la desviación de un haz de rayos X incidente, de longitud de onda λ , que atraviesa la muestra de ensayo, en un cono de algunos grados de ángulo. A un ángulo de difusión θ corresponde un vector de onda definido por la relación que sigue a continuación:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen} \frac{\theta}{2}$$

5

en la que la unidad es \AA^{-1} .

10 A cada ángulo de difusión corresponde un vector de onda q definido en el espacio recíproco. Éste vector de onda corresponde a una escala espacial definida en el espacio real, y que equivale a $2\pi/q$. La difusión con pequeños ángulos caracteriza por lo tanto las grandes distancias en la muestra de ensayo, y a la inversa la fusión con grandes ángulos caracteriza las distancias pequeñas en la muestra de ensayo. La técnica es sensible a la forma en la que la materia se distribuye en el espacio.

15 A continuación se proporcionan referencias de base con respecto a esta técnica:

[1] Small Angle Scattering of X rays, Guinier A., Fournet G., (1955), Wiley, New York.

[2] Small Angle X Ray Scattering, Glatter O., Krattky O., (1982), Academic Press, New York.

20 [3] Analysis of the Small-Angle Intensity Scattered by a Porous and Granular Medium, Spalla O., Lyonard S., Testard F., J. Appl. Cryst. (2003), 36, 338-347.

La configuración requerida para caracterizar sílices por SAXS de acuerdo con el criterio que se define a continuación es la siguiente:

- 25 - montaje de SAXS que trabaja en una geometría de transmisión (es decir, el haz incidente que atraviesa la muestra de ensayo), con una longitud de onda incidente comprendida entre 0,5 y 2 Angströms (\AA),
- intervalo de vector de onda q comprendido entre $0,015 \text{\AA}^{-1}$ y $0,30 \text{\AA}^{-1}$, lo que permite caracterizar distancias en el espacio real que varían de 420 a 20 \AA ,
- 30 - montaje verificado a escala de q con un patrón adecuado (por ejemplo behenato de plata, octadecanol o cualquier otro compuesto que proporcione una línea de SAXS fina comprendida en el intervalo de q mencionado anteriormente),
- detector lineal unidimensional o preferentemente bidimensional,
- el montaje debe permitir la medición de la transmisión de la preparación, es decir, la proporción entre la intensidad transmitida por la muestra de ensayo y la intensidad incidente.

35 Un montaje de este tipo puede ser por ejemplo un montaje de laboratorio, que funciona con respecto a una fuente de tipo tubo de rayos X o bien ánodo giratorio, utilizando preferentemente la emisión k_{α} del cobre a 1,54 \AA . El detector puede ser una placa de imagen o preferentemente un detector de gas. También se puede tratar de un montaje de SAXS sobre sincrotrón.

40

2) Modo de operación:

La muestra de ensayo de sílice se analiza en forma de sólido pulverulento. El polvo se coloca entre dos ventanas transparentes a los rayos X. Independientemente de esta preparación, se prepara una celda vacía solamente con dos ventanas transparentes, sin sílice en el interior. La difusión por la celda vacía se debe registrar por separado de la difusión por la sílice. Durante esta operación, denominada "medición del fondo", la intensidad difundida proviene de todas las contribuciones externas a la sílice, tales como el ruido de fondo electrónico, la difusión por las ventanas transparentes, la divergencia residual del haz incidente.

50 Estas ventanas transparentes deben proporcionar un ruido de fondo bajo frente a la intensidad difundida por la sílice con respecto al intervalo de vector de onda explorado. Pueden estar formadas por mica, película de Kapton, o preferentemente película adhesiva de Kapton.

55 Antes de la adquisición de SAXS propiamente dicha con respecto a la sílice, es conveniente verificar la calidad de la preparación por medio de la medición de la transmisión de la celda cargada de sílice.

Por lo tanto, las etapas a superar son las siguientes:

60 2.1) Elaboración de una celda constituida por dos ventanas sin sílice (celda vacía).

2.2) Elaboración de una celda constituida por dos ventanas, con una muestra de ensayo de polvo de sílice en el interior.

La cantidad de sílice introducida debe ser inferior a 50 mg. La sílice de formar una capa de espesor inferior a

100 µm. Se busca preferentemente obtener una monocapa de granos de sílice colocada sobre una ventana, lo que es más fácil de obtener con ventanas adhesivas. La calidad de la preparación se controla mediante la medición de la transmisión (etapa 2.3)).

5 2.3) Medición de la transmisión de la celda vacía y de la celda de sílice.

La proporción R se define la manera siguiente:

R = transmisión de la celda de sílice / transmisión de la celda vacía

10 R debe estar comprendido entre 0,6 y 0,9, para minimizar los riesgos de difusión múltiple, siempre conservan una proporción de señal con respecto a ruido que satisfaga a un valor de q grande. Si valor de R es demasiado bajo, es conveniente disminuir la cantidad de sílice visible por el haz; si es demasiado elevada, es necesario volver a añadir sílice.

15 2.4) Adquisición de SAXS con respecto a la celda vacía y con respecto a la celda de sílice.

Los tiempos de adquisición se deben determinar de un modo tal que la proporción de señal/ruido a valores de q grande sea aceptable. Deben ser de modo que en la cercanía inmediata de $q = 0,12 \text{ \AA}^{-1}$, las fluctuaciones de la función F(q) definida a continuación no deben superar +/- 5 % con respecto al valor que toma la función F en este punto.

20 2.5) Si se utiliza un detector bidimensional: reagrupamiento radial de cada uno de los dos espectros bidimensionales para obtener la intensidad difundida en función del vector de onda q.

La determinación de la intensidad difundida debe tener en cuenta el tiempo de exposición, la intensidad del haz incidente, la transmisión de la muestra de ensayo, el ángulo sólido interceptado por el píxel del detector. La determinación del vector de onda debe tener en cuenta la longitud de onda del haz incidente y la distancia muestra de ensayo-detector.

25 2.6) Si se utiliza un detector monodimensional: se deben realizar las determinaciones precedentes con respecto a la intensidad difundida y el lector de onda, pero no hay reagrupamiento radial a preparar.

30 2.7) De este modo se llega a dos espectros que reducen la información a la variación de la intensidad difundida en función del vector de onda q: un espectro para la celda vacía y un espectro para la celda de sílice.

35 2.8) Sustracción de la intensidad difundida por la celda vacía de la intensidad difundida por la celda de sílice (sustracción del "fondo").

40 2.9) El espectro SAXS de la sílice, después de la sustracción del "fondo", presenta una disminución monótona que se realiza de acuerdo con un régimen similar al régimen de Porod, es decir, que la intensidad disminuye muy rápidamente con el vector de onda de acuerdo con una ley similar a una ley de potencia en q^{-4} . Las pequeñas desviaciones con respecto a esta ley de Porod son más visibles mediante la representación de los datos de acuerdo con el método de Krattky-Porod. Se trata de representar F(q) en función de q, con:

$$F(q) = I \times q^4$$

45 en la que I representa la intensidad difundida después de sustracción del "fondo" y q representa el vector de onda.

50 2.10) En la representación de Krattky-Porod, cuando se describe el espectro en el sentido de los vectores de onda crecientes, la presencia de dos poblaciones de tamaños de partículas se traduce en un primer crecimiento de la función F(q), que caracteriza las partículas más grandes, a continuación por un segundo crecimiento de la función F(q), que caracteriza las partículas más pequeñas. Opcionalmente se puede observar una oscilación de la intensidad al nivel del primer crecimiento, que se puede observar si la distribución de tamaño de las partículas más grandes relativamente estrecha.

55 2.11) El criterio de SAXS definido en el contexto de la presente exposición se basa en el crecimiento de la función F entre dos límites de vector de onda definidos, que son $q_1 = 0,03 \text{ \AA}^{-1}$ y $q_2 = 0,12 \text{ \AA}^{-1}$.

Una proporción (parámetro) C se define la forma siguiente:

$$C = [F(q_2) - F(q_1)] / F(q_2)$$

60 La capacidad de dispersión (y de desaglomeración) de la sílice sostenidas con el procedimiento de acuerdo con la invención se puede cuantificar por medio de ensayos específicos de desaglomeración.

65 A continuación se describe uno de los ensayos de desaglomeración:

1) Principio :

5 La cohesión de los aglomerados se observa mediante una medición granulométrica (por difracción láser), realizada sobre una suspensión de sílice previamente desaglomerada mediante ultra-sonicación; de este modo se mide la aptitud con respecto a la desaglomeración de la sílice (rotura de los objetos de 0,1 a varias decenas de micrómetros).

2) Material:

- 10 - MALVERN MASTERSIZER 2000, equipado con un módulo estándar de hydroG.
- Balanza de precisión que proporciona 0,1 mg (por ejemplo METTLER AE260).
- Agua desionizada.
- Sonificador BIOBLOCK (VIBRACELL 75043) de 750 vatios (equipado con una cánula de 13 mm de diámetro),
15 utilizado a un 80 % de su potencia nominal.
- Vaso de precipitados de 50 ml (forma alta).
- Probeta graduada de 50 ml.
- Cristalizador + hielo.

3) Condiciones de medición:

20 Las condiciones completas de análisis se organizan manualmente ajustando:

- los parámetros del aparato de toma de muestras de ensayo
- 25 caudal de la bomba: 1600 vueltas/min
velocidad del agitador: 600 vueltas/min
- los parámetros de medición:
- 30 duración de la medición de la muestra de ensayo: 10 segundos
duración de la medición del ruido de fondo: 10 segundos
número de mediciones: 3
- las propiedades ópticas:
- 35 modelo óptico: teoría de Fraunhofer
análisis estándar, sensibilidad normal.

4) Operaciones a realizar:

40 i) Preparación de la muestra de ensayo

- En el vaso de precipitados colocado sobre la bandeja de la balanza, pesa aproximadamente 2 g de la muestra de ensayo a analizar,
- 45 - Añadir 50 ml de agua desionizada con la probeta graduada,
- Poner el vaso de precipitados que contiene la suspensión de sílice en el cristalizador que contiene hielo,
- Sumergir la sonda de ultrasonido en esta suspensión no dejando más que 1 cm entre el extremo de la sonda y el fondo del vaso de precipitados,
- 50 - Desaglomerar durante 5 minutos y 30 segundos.

ii) Preparación del granulómetro

En el software, proceder de la manera siguiente:

- 55 - activar un archivo en el que se registrarán las mediciones (lector A por ejemplo)
- abrir « medir » - « manual »
- abrir « opción » - nombre de la partícula: Fraunhofer - dispersante: agua (ver el párrafo 3 de propiedades ópticas)
- abrir « preparador » - ejecutar un ciclo de limpieza
- 60 - cuando termina la limpieza, ajustar los parámetros del agitador y del caudal de la bomba como se ha indicado en el párrafo 3
- activar inicio.

65 Cuando las mediciones del ruido de fondo y alineamiento se han completado, introducir una parte de la alícuota de la suspensión de sílice desaglomerada en el depósito para obtener un oscurecimiento correcto y proseguir con el ciclo de análisis.

Cuando el análisis se ha completado, ejecutar un ciclo de limpieza.

Cuando la limpieza se ha completado, poner a cero el caudal de la bomba y la velocidad de agitación.

- 5 El valor del diámetro medio de D_{50M} (o diámetro medio de Malvern) obtenido es tanto más bajo cuánto más elevada es la aptitud con respecto a la desaglomeración que presenta la sílice.

10 El número de silanoles por nm^2 de superficie se determina mediante el injerto de metanol sobre la superficie de la sílice. En una primera etapa, 1 gramo de sílice en bruto se suspende en 10 ml de metanol en un autoclave de 110 ml (Top Industrie, referencia 09990009). En el mismo autoclave se introduce una barra imantada, cerrado herméticamente y termo aislante, se calienta a $200\text{ }^\circ\text{C}$ (4 MPa) sobre un agitador magnético calentando durante 4 horas. A continuación, el autoclave se enfría en un baño de agua fría. La sílice injertada se recupera por decantación y el metanol residual se evapora con una corriente de nitrógeno. Por último, la sílice injertada se seca a $130\text{ }^\circ\text{C}$ a vacío durante 12 horas. El contenido de carbono se determina con el analizador elemental (analizador NCS 2500 de CE Instruments) sobre la sílice en bruto y sobre la sílice injertada. Esta dosis de carbono sobre la sílice injertada se realiza dentro de los tres días después del final del secado, pudiendo de hecho la humedad del aire o el calor provoca una hidrólisis del injerto de metanol. El número de silanoles por nm^2 se calcula con la fórmula siguiente:

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

20 con

$\%C_g$: porcentaje en masa de carbono presente en la sílice insertada

$\%C_b$: porcentaje en masa de carbono presente en la sílice en bruto

25 S_{BET} : superficie específica BET de la sílice (m^2/g).

La realización del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención permite obtener una sílice precipitada que posee una morfología particular: de hecho, está formada preferentemente por agregados de partículas primarias (A) de sílice en la superficie de los que se encuentran (se injertan) partículas primarias (B) de sílice de tamaño inferior al de las partículas primarias (A).

Presenta preferentemente:

- 35 - una superficie específica CTAB (SCTAB) comprendida entre 60 y $400\text{ m}^2/\text{g}$,
 - un tamaño medio d_{50} de los agregados (partículas primarias (A) o partículas primarias grandes + partículas primarias (B) o partículas primarias pequeñas), medido por granulometría XDC después de desaglomeración con ultrasonido, de modo que: $d_{50}\text{ (nm)} > (6214\text{ SCTAB (m}^2/\text{g)}) + 23$,
 - una distribución del volumen poroso de modo que:

$$40 \quad V_{(d5 - d50)} / V_{(d5 - d100)} > 0,906 - (0,0013 \times S_{\text{CTAB}} (\text{m}^2/\text{g})), \text{ y}$$

- una distribución de tamaños (diámetros) de los polos de modo que:

$$45 \quad \text{Moda (nm)} > (4166 / S_{\text{CTAB}} (\text{m}^2/\text{g})) - 9,2.$$

Esta sílice precipitada puede presentar un parámetro C, medido por difusión de rayos X con pequeños ángulos (SAXS), de modo que: $C / S_{\text{CTAB}} (\text{m}^2/\text{g}) > 0,001$.

50 Esto ilustra una morfología particular, por ejemplo la presencia de dos poblaciones de partículas primarias de tamaños diferentes.

De forma ventajosa está formada por agregados de partículas primarias grandes de sílice sobre las que se encuentran (se injertan) partículas primarias pequeñas (ppp) de sílice, siendo el diámetro medio en número de las partículas primarias grandes (gpp) superior a 8 nm, por ejemplo comprendido entre 8,5 y 12 nm, en particular entre 9 y 12 nm, o siendo de al menos 12 nm, en particular de al menos 13 nm, por ejemplo de al menos 14 nm, incluso de al menos 17 nm, y estando comprendido el diámetro medio en número de las partículas primarias pequeñas (ppp) entre 2 y 8 nm, en particular entre 3 y 6 nm, por ejemplo entre 3 y 5 nm (diámetros determinados por MET).

60 En general, la sílice precipitada obtenida con el procedimiento de acuerdo con la invención contiene (determinación por MET por ejemplo) de un 30 a un 95 %, preferentemente de un 55 a un 90 %, en particular de un 60 a un 85 %, en número de partículas primarias (B) (o partículas primarias pequeñas), y, de un 5 a un 70 %, preferentemente de un 10 a un 45 %, en particular de un 15 a un 40 %, en número de partículas primarias (A) (o partículas primarias grandes).

ES 2 618 805 T3

- De manera preferente, en la sílice precipitada obtenida con el procedimiento de acuerdo con la invención, hay muy pocas, incluso ninguna, partículas primarias pequeñas aisladas ("fuera de grano"), agregadas entre ellas o no, es decir, no relacionadas con los agregados de partículas primarias grandes. La proporción de las partículas primarias pequeñas aisladas de este tipo es en general inferior a un 10 % en número, en particular inferior a 5 % en número, por ejemplo ligeramente nulo.
- En general, las partículas primarias pequeñas están fijadas sólidamente a los agregados de partículas primarias grandes.
- De manera preferente, la distribución del volumen poroso de la sílice precipitada obtenida con el procedimiento de acuerdo con la invención es además tal que:
- $$V_{(d5-d50)} / V_{(d5-d100)} > 0,71, \text{ en particular } V_{(d5-d50)} / V_{(d5-d100)} > 0,72.$$
- La sílice precipitada preparada con el procedimiento de acuerdo con la invención posee habitualmente una superficie específica CTAB (S_{CTAB}) comprendida entre 60 y 400 m²/g, preferentemente entre 80 y 300 m²/g, en particular entre 100 y 250 m²/g. Puede estar comprendida entre 120 y 230 m²/g, en particular entre 130 y 210 m²/g, por ejemplo entre 140 y 200 m²/g.
- Por lo general presenta una superficie específica BET (S_{BET}) comprendida entre 60 y 500 m²/g, preferentemente entre 90 y 380 m²/g, en particular entre 120 y 300 m²/g. Puede estar comprendida entre 140 y 270 m²/g, en particular entre 160 y 260 m²/g, por ejemplo entre 175 y 250 m²/g.
- Preferentemente, la sílice precipitada obtenida con el procedimiento de acuerdo con la invención presenta una cierta microporosidad, sin embargo no demasiado importante; del mismo modo, en general, su superficie específica CTAB (S_{CTAB}) y su superficie específica BET (S_{BET}) son tales que la proporción de S_{SET} / S_{CTAB} está comprendida entre 1,0 y 1,5, preferentemente entre 1,1 y 1,4, en particular entre 1,15 y 1,35.
- Las sílices precipitadas preparadas con el procedimiento de acuerdo con la invención presentan preferentemente una aptitud de dispersión satisfactoria (capacidad de dispersión) en los polímeros.
- Si su diámetro medio (D_{50M}), después de desaglomeración con ultrasonido, es en general de un máximo de 9,0 µm, es habitualmente inferior a 6,5 µm, preferentemente inferior a 6,0 µm, en particular inferior a 5,0 µm; puede ser en particular inferior a 4,0 µm, por ejemplo inferior a 3,0 µm.
- Su número de silanoles por nm², N_{SiOH/nm^2} , está comprendido generalmente entre 3,5 y 6, en particular entre 3,9 y 5,5.
- Su pH está comprendido habitualmente entre 6,2 y 7,6, en particular entre 6,4 y 7,4.
- Las sílices precipitadas preparadas con el procedimiento de acuerdo con la invención se presentan en general en al menos una de las formas siguientes: perlas ligeramente esféricas, polvo, gránulos.
- Por lo tanto, se pueden presentar en forma de perlas ligeramente esféricas, en particular de tamaño medio de al menos 80 µm.
- Este de tamaño medio de las perlas puede ser de al menos 100 µm, por ejemplo de al menos 150 µm; por lo general es como máximo de 300 µm y se sitúa preferentemente entre 100 y 270 µm, en particular entre 200 y 260 µm. Este tamaño medio se determina de acuerdo con la norma NF X 11507 (diciembre de 1970) por tamizado en seco y determinación del diámetro correspondiente a un gran tamaño acumulado de un 50 %.
- También se pueden presentar en forma de polvo, generalmente de tamaño medio de al menos 3 µm, en particular de al menos 10 µm, por ejemplo de al menos 15 µm; puede estar comprendido entre 15 y 60 µm (en particular entre 20 y 45 µm) o entre 30 y 150 µm (en particular entre 45 y 120 µm).
- También se pueden presentar en forma de gránulos (en general de forma ligeramente de paralelepípedo), en particular de tamaño de al menos 1 mm, por ejemplo comprendido entre 1 y 10 mm, en particular de acuerdo con el eje de su dimensión más grande (longitud).
- La sílice precipitada preparada con el procedimiento de acuerdo con la invención se puede utilizar en numerosas aplicaciones.
- Se puede utilizar en refuerzo de polímeros, naturales o sintéticos.
- Generalmente, se presenta una buena capacidad de dispersión en los polímeros y les confiere un término medio de propiedades muy satisfactorio, por ejemplo a nivel de sus propiedades mecánicas, dinámicas, reológicas.

Las composiciones de polímero(s) en las que se puede usar, en particular a modo de carga de refuerzo, son en general a base de uno o varios polímeros o copolímeros, en particular de uno o varios elastómeros, en particular los elastómeros termoplásticos, que presentan, preferentemente, al menos una temperatura de transición vítrea comprendida entre -150 y +300 °C, por ejemplo entre -150 y +20 °C.

5 A modo de polímeros posibles, se pueden mencionar los polímeros diénicos, en particular los elastómeros diénicos.

10 Por ejemplo, se pueden utilizar los polímeros o copolímeros que se obtienen a partir de monómeros alifáticos o aromáticos, que comprenden al menos una insaturación (tales como, en particular, etileno, propileno, butadieno, isopreno, estireno), poliacrilato de butilo, o mezclas de los mismos; también se pueden mencionar los elastómeros de silicona, los elastómeros funcionalizados (por ejemplo con grupos funcionales capaces de reaccionar con la superficie de la sílice) y los polímeros halogenados. Se pueden mencionar las poliamidas.

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

20 A modo de elastómeros diénicos, se pueden mencionar por ejemplo polibutadienos (BR), poliisoprenos (IR), copolímeros de butadieno, copolímeros de isopreno o sus mezclas, y en particular los copolímeros de estireno-butadieno (SBR, en particular, ESBR (emulsión) o SSBR (solución)), copolímeros de isopreno-butadieno (BIR), copolímeros de isopreno-estireno (SIR), copolímeros de isopreno-butadieno-estireno (SBIR), terpolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM). También se puede mencionar el caucho natural (NR).

25 Las composiciones de polímero(s) se pueden vulcanizar con azufre (entonces se obtienen vulcanizados) o reticular en particular con peróxidos.

En general, las composiciones de polímero(s) comprenden además al menos un agente de acoplamiento (sílice/polímero) y/o al menos un agente de revestimiento de sílice; también pueden incluir, entre otros, un agente antioxidante.

30 En particular como agentes de acoplamiento se pueden, a modo de ejemplos no limitantes, silanos polisulfurados, denominados "simétricos" o "asimétricos"; de forma más particular se pueden mencionar los polisulfuros (en particular disulfuros, trisulfuros o tetrasulfuros) de bis-(alcoxil (C₁-C₄)- alquilsilil (C₁-C₄)- alquilo (C₁-C₄)), como por ejemplo el tetrasulfuro de monoetoxidimetilsililpropilo.

35 El agente de acoplamiento se puede injertar previamente sobre el polímero.

También se puede usar en el estado libre (es decir, no injertado previamente) o se puede injertar en la superficie de la sílice. Incluso opcionalmente se puede usar como agente de revestimiento I.

40 Al agente de acoplamiento se le puede asociar opcionalmente un "activador del acoplamiento" apropiado, es decir, un compuesto que, cuando se mezcla con este agente de acoplamiento, aumenta la eficacia de este último.

45 La proporción en peso de sílice precipitada en la composición de polímero(s) puede variar dentro de un intervalo bastante amplio. Habitualmente representa de un 20 a un 80 %, por ejemplo de un 30 a un 70 %, de la cantidad del (de los) polímero(s).

50 La sílice precipitada obtenida con el procedimiento de acuerdo con la invención puede constituir de forma ventajosa la totalidad de la carga inorgánica de refuerzo, e incluso la totalidad de la carga de refuerzo I, de la composición de polímero(s).

55 Sin embargo, esta sílice precipitada obtenida con el procedimiento de acuerdo con la invención está opcionalmente asociada con al menos otra carga de refuerzo, como en particular una sílice altamente dispersable comercial tal como por ejemplo Z1165MP, Z1115MP, una sílice precipitada tratada (por ejemplo "dopada" con un catión como el aluminio), otra carga inorgánica de refuerzo tal como por ejemplo la alúmina, incluso también una carga orgánica de refuerzo, en particular negro de carbono (revestido opcionalmente con una capa inorgánica, por ejemplo de sílice). La sílice precipitada obtenida con el procedimiento de acuerdo con la invención entonces constituye preferentemente al menos un 50 %, incluso al menos un 80 %, en eso de la totalidad de la carga de refuerzo.

60 A modo de ejemplos, no limitantes, se pueden mencionar artículos acabados a base de composiciones de polímero(s) descritos anteriormente (en particular, sobre la base de los vulcanizados mencionados anteriormente), suelas de zapatos (preferentemente en presencia de un agente de acoplamiento (sílice/polímero), por ejemplo tetrasulfuro de monoetoxidimetilsililpropilo), neumáticos, revestimientos para el suelo, barreras de gas, materiales ignífugos y también piezas técnicas tales como rodillos de teleféricos, juntas de aparatos electrodomésticos, juntas de conducciones de líquidos o gases, juntas de sistemas de frenado, conductos, cables y correas de transmisiones.

65 La sílice precipitada preparada con el procedimiento de acuerdo con la invención también se puede usar en

particular, como soporte de catalizador, como absorbente de materiales activos (en particular como soporte de líquidos, por ejemplo utilizados en alimentación, tales como vitaminas (vitamina E), cloruro de colina), como agente espesante, texturizante o antiapelmazante, como elemento para separadores de baterías, como aditivo para pasta de dientes, para hormigón, para papel.

5

Los ejemplos que siguen a continuación ilustran la invención no obstante sin limitar su alcance.

EJEMPLO 1

10 En un reactor de acero inoxidable de 25 litros, equipado con un sistema de agitación por hélices y un calentamiento mediante doble envoltura, se introducen 10,8 litros de agua. Este medio se agita y se lleva a 94 °C. El conjunto de la reacción se realiza a esta temperatura y con agitación (360 vueltas/min, agitación con hélice). En el reactor se introduce ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l hasta que el pH de este cultivo alcanza un valor de 3,7 (es decir, 24 gramos de ácido sulfúrico en 1 minuto aproximadamente).

15

A continuación se introduce de forma simultánea en dicho cultivo formado, durante 35 minutos, una solución de silicato sódico (de proporción de masa de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,49) con una concentración de 235 g/l, a un caudal de 55 g/min, y de ácido sulfúrico de concentración igual a 80 g/l, a un caudal regulado con el fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 3,9.

20

Al final de los 35 minutos de adición simultánea, la introducción del ácido se detiene y se continúa introduciendo una solución de silicato sódico (de proporción de masa de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,49) con una concentración de 235 g/l, a un caudal de 55 g/min, hasta que el pH del medio de reacción alcanza un valor de 8 (es decir, 169 gramos de solución de silicato en 3 minutos aproximadamente).

25

A continuación se introduce de forma simultánea en el medio de reacción, durante 40 minutos, una solución de silicato sódico (de proporción de masa de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,49) con una concentración de 235 g/l, a un caudal de 55 g/min, y de ácido sulfúrico de concentración igual a 80 g/l, a un caudal regulado con el fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 8.

30

Al final de los 40 minutos de esta segunda adición simultánea, la introducción de silicato se detiene y se continúa introduciendo ácido sulfúrico de concentración igual a 80 g/l, a un caudal de 39 g/min, hasta que el pH del medio de reacción alcanza un valor de 4 (es decir, 207 gramos de ácido sulfúrico en 5 minutos aproximadamente).

35

A continuación se introduce de forma simultánea en el medio de reacción, durante 22 minutos, una solución de silicato sódico (de proporción de masa de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,49) con una concentración de 235 g/l, a un caudal de 20 g/min, y de ácido sulfúrico de concentración igual a 80 g/l, a un caudal regulado con el fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 4.

40

Al final de los 22 minutos de esta tercera adición simultánea, se introduce una solución de silicato sódico, del tipo descrito anteriormente, a un caudal de 20 g/min, con el fin de aumentar el pH del medio de reacción a 5,2 (es decir, 41 gramos de solución de silicato en 2 minutos).

45

Al final de la reacción se obtiene una suspensión de reacción de sílice precipitada que se mantiene en agitación, a una temperatura de 94 °C, durante 5 minutos. Después de esta maduración, la suspensión de sílice precipitada se recupera, mediante vaciado del reactor.

50

La suspensión se filtra y se lava a vacío (extracto seco de un 14 % en peso). La torta de filtración obtenida se lava 4 veces con número 5 litros de agua. A continuación se vuelve a poner en suspensión mediante desintegración mecánica en presencia de agua. La suspensión resultante (extracto seco de un 10 % en peso) se seca por medio de un atomizador de turbinas.

Las características de la sílice precipitada obtenida (en forma de polvo) son entonces las siguientes:

55

Superficie específica CTAB : 194 m^2/g
 Tamaño medio d50 de los agregados: 75 nm
 $V_{(d5 - d50)} / V_{(d5 - d100)} : 0,76$
 Modo (porosimetría de Hg) : 14,0 nm
 D_{50M} (después de desaglomeración con ultrasonido): 4,9 μm

60

Se observa que la sílice precipitada obtenida está formada por agregados de partículas primarias grandes (gpp) de sílice en la superficie de las que se encuentran partículas primarias pequeñas (ppp) de sílice.

EJEMPLO 2

65

En un reactor de acero inoxidable de 25 litros, equipado con un sistema de agitación por hélices y un calentamiento

mediante doble envoltura, se introducen 9,4 litros de agua. Este medio se agita y se lleva a 92 °C. El conjunto de la reacción se realiza a esta temperatura y con agitación (360 vueltas/min, agitación con hélice). En el reactor se introduce ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l hasta que el pH de este cultivo alcanza un valor de 4,2 (es decir, 28 gramos de ácido sulfúrico en 3 minutos aproximadamente).

5 A continuación, se introduce de forma simultánea en dicho cultivo formado, durante 10 minutos, una solución de silicato sódico (de proporción de masa de SiO₂/Na₂O igual a 3,47) con una concentración de 235 g/l, a un caudal de 46,8 g/min, y de ácido sulfúrico de concentración igual a 80 g/l, a un caudal regulado con el fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 4,4.

10 Al final de los 10 minutos de adición simultánea, la introducción del ácido se detiene y se continúa introduciendo una solución de silicato sódico (de proporción de masa de SiO₂/Na₂O igual a 3,47) con una concentración de 235 g/l, a un caudal de 46,8 g/min, hasta que el pH del medio de reacción alcanza un valor de 8 (es decir, 55 gramos de solución de silicato en 1 minuto aproximadamente).

15 A continuación se introduce de forma simultánea en el medio de reacción, durante 100 minutos, una solución de silicato sódico (de proporción de masa de SiO₂/Na₂O igual a 3,47) con una concentración de 235 g/l, a un caudal de 46,8 g/min, y de ácido sulfúrico de concentración igual a 80 g/l, a un caudal regulado con el fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 8.

20 Al final de los 100 minutos de esta segunda adición simultánea, la introducción de silicato se detiene y se continúa introduciendo ácido sulfúrico de concentración igual a 80 g/l, a un caudal de 39 g/min, hasta que el pH del medio de reacción alcanza un valor de 4 (es decir, 194 gramos de ácido sulfúrico en 5 minutos aproximadamente).

25 A continuación se introduce de forma simultánea en el medio de reacción, durante 85 minutos, una solución de silicato sódico (de proporción de masa de SiO₂/Na₂O igual a 3,47) con una concentración de 235 g/l, a un caudal de 20 g/min, y de ácido sulfúrico de concentración igual a 80 g/l, a un caudal regulado con el fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 4.

30 Al final de los 85 minutos de esta tercera adición simultánea, se introduce una solución de silicato sódico, del tipo descrito anteriormente, a un caudal de 20 g/min, con el fin de aumentar el pH del medio de reacción a 5,2 (es decir, 97 gramos de solución de silicato en 5 minutos).

35 Al final de la reacción se obtiene una suspensión de reacción de sílice precipitada que se mantiene en agitación, a una temperatura de 92 °C, durante 5 minutos. Después de esta maduración, la suspensión de sílice precipitada se recupera, mediante vaciado del reactor.

40 La suspensión se filtra y se lava a vacío (extracto seco de un 14 % en peso). La torta de filtración obtenida se lava 4 veces con número 5 litros de agua. A continuación se vuelve a poner en suspensión mediante desintegración mecánica en presencia de agua. La suspensión resultante (extracto seco de un 10 % en peso) se seca por medio de un atomizador de turbinas.

Las características de la sílice precipitada obtenida (en forma de polvo) son entonces las siguientes:

45 Superficie específica CTAB: 135 m²/g
 Tamaño medio d50 de los agregados: 142 nm
 $V_{(d5-d50)} / V_{(d5-d100)} : 0,80$
 Modo (porosimetría de Hg) : 22,0 nm
 D_{50M} (después de desaglomeración con ultrasonido): 6,3 μm.

50 Se observa que la sílice precipitada obtenida está formada por agregados de partículas primarias grandes (gpp) de sílice en la superficie de las que se encuentran partículas primarias pequeñas (ppp) de sílice.

EJEMPLO 3

55 En un reactor de acero inoxidable de 25 litros, equipado con un sistema de agitación por hélices y un calentamiento mediante doble envoltura, se introducen 11,8 litros de agua. Este medio se agita y se lleva a 86 °C. El conjunto de la reacción se realiza con agitación (360 vueltas/min, agitación con hélice). En el reactor se introduce ácido sulfúrico, de concentración igual a 80 g/l, hasta que el pH de este cultivo alcanza un valor de 3,8 (es decir, 34 g de ácido sulfúrico en 2 minutos aproximadamente).

60 A continuación se introduce de forma simultánea en dicho cultivo formado, durante 35 minutos, una solución de silicato sódico (de proporción de masa de SiO₂/Na₂O igual a 3,47) con una concentración de 235 g/l, a un caudal de 59 g/min, y de ácido sulfúrico de concentración igual a 80 g/l, a un caudal regulado con el fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 4,0.

65 Al final de los 35 minutos de adición simultánea, la introducción del ácido se detiene y se continúa introduciendo una

solución de silicato sódico (de proporción de masa de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,47) con una concentración de 235 g/l, a un caudal de 59 g/min, hasta que el pH del medio de reacción alcanza un valor de 8 (es decir, 221 gramos de solución de silicato en 4 minutos aproximadamente). En paralelo a esta introducción de solución de silicato sódico, el medio de reacción se lleva a 92 °C. El resto de la reacción se realiza a esta temperatura.

5 A continuación se introduce de forma simultánea en el medio de reacción, durante 40 minutos, una solución de silicato sódico (de proporción de masa de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,47) con una concentración de 235 g/l, a un caudal de 59 g/min, y de ácido sulfúrico de concentración igual a 80 g/l, a un caudal regulado con el fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 8.

10 Al final de los 40 minutos de esta segunda adición simultánea, la introducción de silicato se detiene y se continúa introduciendo ácido sulfúrico de concentración igual a 80 g/l, a un caudal de 39 g/min, hasta que el pH del medio de reacción alcanza un valor de 4 (es decir, 316 gramos de ácido sulfúrico en 8 minutos aproximadamente).

15 A continuación se introduce de forma simultánea en el medio de reacción, durante 81 minutos, una solución de silicato sódico (de proporción de masa de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,47) con una concentración de 235 g/l, a un caudal de 18,2 g/min, y de ácido sulfúrico de concentración igual a 80 g/l, a un caudal regulado con el fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 4.

20 Al final de los 81 minutos de esta tercera adición simultánea, se introduce una solución de silicato sódico, del tipo descrito anteriormente, a un caudal de 15 g/min, con el fin de aumentar el pH del medio de reacción a 5,2 (es decir, 91 gramos de solución de silicato en 6 minutos).

25 Al final de la reacción se obtiene una suspensión de reacción de sílice precipitada que se mantiene en agitación, a una temperatura de 92 °C, durante 5 minutos. Después de esta maduración, la suspensión de sílice precipitada se recupera, mediante vaciado del reactor.

30 La suspensión se filtra y se lava a vacío (extracto seco de un 14 % en peso). La torta de filtración obtenida se lava 4 veces con número 5 litros de agua. A continuación se vuelve a poner en suspensión mediante desintegración mecánica en presencia de agua. La suspensión resultante (extracto seco de un 10 % en peso) se seca por medio de un atomizador de turbinas.

Las características de la sílice precipitada obtenida (en forma de polvo) son entonces las siguientes:

35 Superficie específica CTAB : 225 m^2/g
 Tamaño medio d_{50} de los agregados: 67 nm
 $V_{(d5-d50)} / V_{(d5-d100)} : 0,76$
 Modo (porosimetría de Hg) : 11,6 nm
 C (SAXS) : 0,450
 40 D_{50M} (después de desaglomeración con ultrasonido): 3,9 μm .

Se observa que la sílice precipitada obtenida está formada por agregados de partículas primarias grandes (gpp) de sílice en la superficie de las que se encuentran partículas primarias pequeñas (ppp) de sílice.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de sílice precipitada del tipo que comprende la reacción de un silicato con un agente acidificante mediante el que se obtiene una suspensión de sílice, a continuación la separación y el secado de esta suspensión, caracterizado por que la reacción del silicato con el agente acidificante se realiza de la manera siguiente:
- (i) formar un cultivo acuoso que presenta un pH comprendido entre 2 y 5, preferentemente entre 2,5 y 5,
 - (ii) añadir a dicho cultivo, de forma simultánea, silicato y el agente acidificante, de tal manera que el pH del medio de reacción se mantenga entre 2 y 5, preferentemente entre 2,5 y 5,
 - (iii) detener la adición del agente acidificante siempre continuando con la adición del silicato en el medio de reacción hasta la obtención de un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 7 y 10, preferentemente entre 7,5 y 9,5,
 - (iv) añadir al medio de reacción, de forma simultánea, silicato y el agente acidificante, de tal manera que el pH del medio de reacción se mantenga entre 7 y 10, preferentemente entre 7,5 y 9,5,
 - (v) detener la adición de silicato siempre continuando con la adición del agente acidificante en el medio de reacción hasta la obtención de un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 2,5 y 5,3, preferentemente entre 2,8 y 4,9,
 - (vi) poner en contacto el medio de reacción con agente acidificante y silicato, de tal manera que el pH del medio de reacción se mantenga entre 2,5 y 5,3, preferentemente entre 2,8 y 4,9,
 - (vii) añadir en el medio de reacción obtenido un agente alcalino, preferentemente silicato, y esto con el fin de aumentar el pH del medio de reacción hasta un valor comprendido entre 4,7 y 6,3, preferentemente entre 5,0 y 5,8, siendo esta etapa (vii) opcional en el caso en el que en la etapa (vi) se ponga en contacto un medio de reacción, que presenta un pH comprendido entre 5,0 y 5,3, con agente acidificante y silicato, de tal manera que el pH del medio de reacción se mantenga entre 5,0 y 5,3.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 de preparación de sílice precipitada del tipo que comprende la reacción de un silicato con un agente acidificante mediante el que se obtiene una suspensión de sílice, a continuación la separación y el secado de esta suspensión, caracterizado por que la reacción del silicato con el agente acidificante se realiza de la manera siguiente:
- (i) forma un cultivo acuoso que presenta un pH comprendido entre 2 y 5, preferentemente entre 2,5 y 5,
 - (ii) añadir a dicho cultivo, de forma simultánea, silicato y el agente acidificante, de tal manera que el pH del medio de reacción se mantenga entre 2 y 5, preferentemente entre 2,5 y 5,
 - (iii) detener la adición del agente acidificante siempre continuando con la adición del silicato en el medio de reacción hasta la obtención de un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 7 y 10, preferentemente entre 7,5 y 9,5,
 - (iv) añadir al medio de reacción, de forma simultánea, silicato y el agente acidificante, de tal manera que el pH del medio de reacción se mantenga entre 7 y 10, preferentemente entre 7,5 y 9,5,
 - (v) detener la adición de silicato siempre continuando con la adición del agente acidificante en el medio de reacción hasta la obtención de un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 2,5 y 5,3, preferentemente entre 2,8 y 4,9,
 - (vi) poner en contacto el medio de reacción con agente acidificante y silicato, de tal manera que el pH del medio de reacción se mantenga entre 2,5 y 5,3, preferentemente entre 2,8 y 4,9,
 - (vii) añadir, en el medio de reacción obtenido, un agente alcalino, preferentemente silicato, y esto con el fin de aumentar el pH del medio de reacción hasta un valor comprendido entre 4,7 y 6,3, preferentemente entre 5,0 y 5,8.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que la etapa (i) comprende la adición de agente acidificante a agua con el fin de obtener un valor de pH del cultivo formado de este modo comprendido entre 2 y 5, preferentemente entre 2,5 y 5, en particular entre 3,0 y 4,5.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el conjunto de las etapas se realiza entre 75 y 97 °C, preferentemente entre 80 y 96 °C.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que, en la etapa (vi), primero se añade a dicho medio de reacción el agente acidificante, a continuación el silicato.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que, en la etapa (vi), se añade de forma simultánea el agente acidificante y el silicato a dicho medio de reacción, permaneciendo preferentemente el pH del medio de reacción resultante ligeramente constante.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que se procede a una etapa una etapa de maduración al final de la etapa (vii).
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la etapa (vi) se realiza en una mezcladora rápida o en una zona de flujo turbulento.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por que, en la etapa (vi), el silicato y el medio que resulta de la adición del agente acidificante al medio de reacción se ponen en contacto en una mezcladora rápida o en una zona de flujo turbulento.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que, en la etapa (vi), el agente acidificante y el silicato se ponen en contacto con el medio de reacción en una mezcladora rápida o en una zona de flujo turbulento.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado por que el medio de reacción obtenido, en la etapa (vi), en la mezcladora rápida o en la zona de flujo turbulento se introduce en un reactor, en el que se realiza la etapa (vii).
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado por que, en la etapa (vi), se pone en marcha una mezcladora rápida elegida entre mezcladoras (o tubos) en T o en Y simétricos, mezcladoras (o tubos) en T o en Y asimétricos, mezcladoras de chorros tangenciales, mezcladoras de Hartridge-Roughton, mezcladoras vorticiales, mezcladoras de rotor y estator.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 12, caracterizado por que, en la etapa (vi), se pone en marcha una mezcladora de chorros tangenciales, de Hartridge-Roughton o vorticial.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que el secado se realiza mediante atomización.
15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que la separación comprende una filtración realizada por medio de un filtro de prensa o por medio de un filtro de vacío.
16. Procedimiento de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15 de una sílice precipitada, caracterizado por que dicha sílice está formada por agregados de partículas primarias (A) de sílice en la superficie de los que se encuentran partículas primarias (B) de sílice de tamaño inferior al de las partículas primarias (A) y por que posee:
- una superficie específica CTAB (S_{CTAB}) comprendida entre 60 y 400 m^2/g ,
 - un tamaño medio d_{50} de agregados, medido por granulometría XDC después de desaglomeración con ultrasonido, tal que:

$$d_{50} \text{ (nm)} > (6214 / S_{CTAB} \text{ (m}^2\text{/g)}) + 23,$$

- una distribución del volumen poroso tal que:

$$V_{(d5 - d50)} / V_{(d5 - d100)} > 0,906 - (0,0013 \times S_{CTAB} \text{ (m}^2\text{/g)}),$$

- una distribución de los tamaños de los poros tal que:

$$\text{Modo (nm)} > (4166 / S_{CTAB} \text{ (m}^2\text{/g)}) - 9,2.$$

17. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado por que dicha sílice precipitada presenta un parámetro C, medido por difusión de rayos X con pequeños ángulos (SAXS), tal que: $C / S_{CTAB} \text{ (m}^2\text{/g)} > 0,001$.
18. Procedimiento de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 y 17, caracterizado por que dicha sílice precipitada se presenta en al menos una de las formas siguientes: perlas ligeramente esféricas, en particular

ES 2 618 805 T3

de tamaño medio de al menos 80 μm , polvo, en particular de tamaño medio de al menos 3 μm , por ejemplo de al menos 10 μm , gránulos, en particular de tamaño de al menos 1 mm.