

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 237**

51 Int. Cl.:

C01B 33/12 (2006.01)

C01B 33/193 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2007 PCT/EP2007/064473**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2008 WO08077948**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2007 E 07858084 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017 EP 2102104**

54 Título: **Nuevo procedimiento de preparación de sílices precipitadas mediante la utilización de una mezcladora rápida**

30 Prioridad:

22.12.2006 FR 0611289

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

17.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FOURNIER, ELISE;
MAGNE, JEAN-CLAUDE y
NICOL, FRANÇOIS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 650 237 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 mediante la utilización de una mezcladora rápida

5 La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de preparación de sílices precipitadas, en particular utilizando una mezcladora rápida.

10 Se conoce utilizar unas sílices precipitadas como soporte de catalizador, como absorbente de materias activas (en particular soportes de líquidos, por ejemplo utilizados en la alimentación, tales como las vitaminas (vitamina E en particular), el cloruro de colina), como agente viscosante, texturizante o anti-aglomerante, como elemento para separadores de baterías, como aditivo para dentífrico, para papel.

15 Se puede utilizar también unas sílices precipitadas como carga de refuerzo en matrices de siliconas (por ejemplo para la envoltura de los cables eléctricos) o en composiciones a base de polímero(s), en particular de elastómero(s).

Los procedimientos de obtención de sílices precipitadas se realizan clásicamente por adición de reactivos en un reactor (cuba) agitado. Pueden presentar unos inconvenientes, en particular cuando su operación de precipitación comprende una adición simultánea de silicato y de agente acidificante en medio ácido.

20 En efecto, esta etapa de adición simultánea es frecuentemente delicada de controlar, lo que disminuye sustancialmente la fiabilidad del procedimiento, incluso lo hace realmente poco fiable y por lo tanto poco fuerte.

25 Más generalmente, la precipitación de la sílice en estos procedimientos comprende unas etapas de reacción más bien rápidas, cuyo control puede depender en particular de la calidad de mezcla de los reactivos y por lo tanto de los rendimientos de mezcla del reactor. Debido a la velocidad de las reacciones, el reactor agitado puede presentar fuertes heterogeneidades de concentración de los reactivos y de los productos.

30 Además, la productividad de estos procedimientos no es siempre satisfactoria, en particular debido a la sensibilidad de las características del producto a la velocidad de introducción de los reactivos.

35 El documento WO03016387 describe un procedimiento de preparación de sílice precipitada caracterizado por que la precipitación se realiza de la manera siguiente: (i) se forma un pie de cuba acuoso que presenta un pH comprendido entre 2 y 5, (ii) se añade simultáneamente silicato y el agente acidificante, de tal manera que el pH del medio de reacción sea mantenido entre 2 y 5, (iii) se añade al medio de reacción silicato hasta obtener un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 7 y 10, (iv) se añade al medio de reacción, simultáneamente, silicato y el agente acidificante de tal manera que el pH del medio de reacción sea mantenido entre 7 y 10, y (v) se detiene la adición del silicato siguiendo al mismo tiempo la adición del agente acidificante en el medio de reacción hasta obtener un valor del pH del medio de reacción inferior a 6.

40 La invención propone un nuevo procedimiento de preparación de sílice precipitada que constituye una alternativa a los procedimientos conocidos de preparación de sílice precipitada y que, de manera ventajosa, puede permitir remediar los inconvenientes mencionados anteriormente.

45 Así, la presente invención propone un procedimiento de preparación de sílice precipitada del tipo que comprende la reacción de un silicato con un agente acidificante, por lo cual se obtiene una suspensión de sílice precipitada, después la separación y el secado de esta suspensión, estando dicho procedimiento caracterizado por que la precipitación comprende la puesta en contacto (la mezcla) de un silicato y de un agente acidificante, en medio ácido (el medio de reacción presenta un pH ácido), en una mezcladora rápida.

50 La invención propone también un procedimiento de preparación de sílice precipitada del tipo que comprende la reacción de un silicato con un agente acidificante, por lo cual se obtiene una suspensión de sílice precipitada, después la separación y el secado de esta suspensión, estando dicho procedimiento caracterizado por que la precipitación comprende la puesta en contacto (la mezcla) de un silicato y de un agente acidificante, en medio ácido (el medio de reacción presenta un pH ácido), en una zona de flujo turbulento según la reivindicación 1.

55 Dicha puesta en contacto (la mezcla) del silicato y del agente acidificante, se realiza a un pH (pH del medio de reacción) comprendido entre 2 y 5,5, por ejemplo entre 2 y 5.

60 Esta introducción del silicato en la mezcladora rápida (o en la zona de flujo turbulento) se efectúa generalmente en modo continuo.

El medio de reacción que resulta de la puesta en contacto del silicato y del agente acidificante alimenta un reactor agitado, funcionando este reactor en general en modo semi-continuo. En este reactor, al menos una agregación/crecimiento de las partículas de sílice formadas tiene entonces generalmente lugar.

65 Así, de manera ventajosa, en el procedimiento según la invención, un reactor (cuba), preferentemente agitado, se

coloca en serie después de la mezcladora rápida.

La mezcladora rápida se puede seleccionar en particular entre las mezcladoras (o tubos) en T o en Y simétricas, las mezcladoras (o tubos) en T o en Y asimétricas, las mezcladoras de chorros tangenciales, las mezcladoras Hartridge-Roughton, las mezcladoras vorticiales, las mezcladoras de rotor-estator.

Las mezcladoras (o tubos) en T o en Y simétricas están generalmente constituidas de dos tubos opuestos (tubos en T) o formando un ángulo inferior a 180° (tubos en Y), de mismo diámetro, que descargan en un tubo central cuyo diámetro es idéntico o superior al de los dos tubos anteriores. Son denominados "simétricos" ya que los dos tubos de inyección de los reactivos presentan el mismo diámetro y el mismo ángulo con respecto al tubo central, siendo el dispositivo caracterizado por un eje de simetría. Preferentemente, el tubo central presenta un diámetro dos veces más elevado aproximadamente que el diámetro de los tubos opuestos; asimismo, la velocidad de fluido en el tubo central es preferentemente igual a la mitad de aquella en los tubos opuestos.

Sin embargo, se prefiere emplear, en particular cuando los dos fluidos a introducir no presentan el mismo caudal, una mezcladora (o tubo) en T o en Y asimétrica en lugar de una mezcladora (o tubo) en T o en Y simétrica. En los dispositivos asimétricos, uno de los fluidos (el fluido de caudal más débil en general) se inyecta en el tubo central mediante un tubo lateral de diámetro más reducido. Esta última forma, con el tubo central, un ángulo de 90° en general (tubo en T); este ángulo puede ser diferente de 90° (tubo en Y), dando unos sistemas a favor de corriente (por ejemplo ángulo de 45°) o a contracorriente (por ejemplo ángulo de 135°) con respecto a la otra corriente.

De manera muy ventajosa, se utiliza en el procedimiento según la presente invención una mezcladora de chorros tangenciales, una mezcladora Hartridge-Roughton o una mezcladora (o precipitador) vorticial, que se obtienen a partir de dispositivos en T simétricos.

Más particularmente, en el procedimiento conforme con la invención, la puesta en contacto del silicato y del agente acidificante se realiza en una mezcladora rápida de chorros tangenciales, Hartridge-Roughton o vorticial, que comprende una cámara que tiene al menos dos admisiones tangenciales por las cuales entran separadamente (pero al mismo tiempo) el silicato y el agente acidificante, y una salida axial por la cual sale el medio de reacción, y esto preferentemente hacia un reactor (cuba) dispuesto en serie después de la mezcladora. Las dos admisiones tangenciales están preferentemente situadas simétricamente, y de manera opuesta, con respecto al eje central de dicha cámara.

La cámara de la mezcladora de chorros tangenciales, Hartridge-Roughton o vorticial utilizada presenta generalmente una sección circular y es preferentemente de forma cilíndrica.

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

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 preferentemente comprendido entre 10 y 80 mm, en particular entre 20 y 60 mm, por ejemplo entre 30 y 50 mm.

El diámetro interno de la cámara de la mezcladora de chorros tangenciales, Hartridge-Roughton o vorticial empleada 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 $2d$.

Los caudales del silicato y del agente acidificante se determinan, por ejemplo, de manera que en el punto de confluencia las dos corrientes de reactivos entren en contacto el uno con el otro en una zona de flujo suficientemente turbulento.

El procedimiento según la presente invención no comprende generalmente (formación de) pie de cuba inicial.

La precipitación se realiza de la manera siguiente:

(i) se añade simultáneamente silicato y el agente acidificante en dicha mezcladora rápida, preferentemente en modo continuo, siendo el pH del medio de reacción (pH_1) comprendido entre 2 y 5,5, en particular entre 2 y 5, el tiempo de paso en la mezcladora rápida es inferior a 1 segundo, en particular, inferior a 0,5 segundo, por ejemplo de cómo máximo 0,3 segundo.

(ii) se introduce el medio de reacción procedente de la etapa (i) en al menos un reactor agitado, en particular en modo semi-continuo, siendo el pH del medio de reacción (pH_2) en el reactor regulado entre 2 y 5,5, en particular entre 2 y 5, preferentemente con $pH_2 \geq pH_1$,

(iii) se añade al medio de reacción obtenido al final de la etapa (ii), en el reactor agitado, silicato hasta obtener un valor de pH del medio de reacción comprendido entre 7 y 10, en particular entre 7,5 y 9,5,

(iv) se añade al medio de reacción obtenido al final de la etapa (iii), en el reactor agitado, simultáneamente, silicato y el agente acidificante, de tal manera que el pH del medio de reacción se mantenga entre 7 y 10, en particular entre 7,5 y 9,5,

5 (v) se detiene la adición del silicato siguiendo la adición del agente acidificante en el medio de reacción del reactor agitado hasta obtener un valor de pH del medio de reacción en el reactor agitado inferior a 6, preferentemente comprendido entre 3 y 5,5, por ejemplo comprendido entre 3 y 5, y por que el conjunto de la precipitación se realiza entre 70 y 95°C.

10 Se ha encontrado así que la sucesión de etapas particulares, y en particular la presencia de una primera adición simultánea de agente acidificante y de silicato en medio ácido a pH entre 2 y 5,5 en una mezcladora rápida, en particular de tipo de chorros tangenciales, Hartridge-Roughton o vorticial, la alimentación de un reactor agitado por el medio de reacción procedente de esta mezcladora rápida y la presencia de una segunda adición simultánea de agente acidificante y de silicato en medio básico a pH comprendido entre 7 y 10, constituirían unas condiciones importantes para obtener un procedimiento eficaz y ventajoso y un mejor control de las características de las sílices precipitadas obtenidas.

15 El agente acidificante y el silicato empleados en la etapa (i) son preferentemente diluidos, y por ejemplo preparados por dilución y calentamiento en línea del agente acidificante y del silicato generalmente más concentrados utilizados en las otras etapas del procedimiento de la invención.

Se utiliza generalmente como agente acidificante un ácido mineral fuerte tal como el ácido sulfúrico, el ácido nítrico o el ácido clorhídrico, o un ácido orgánico tal como el ácido acético, el ácido fórmico o el ácido carbónico.

20 La normalidad del agente acidificante puede estar comprendida entre 0,1 y 36N, por ejemplo entre 0,2 y 1,5 N.

En particular, en el caso en el que el agente acidificante es el ácido sulfúrico, su concentración en la etapa (i) puede estar comprendida entre 5 y 50 g/l, por ejemplo entre 10 y 35 g/l, y su concentración en las otras etapas, puede estar comprendida entre 40 y 180 g/l, por ejemplo entre 60 y 130 g/l.

30 Por otro lado, se puede utilizar como silicato cualquier forma habitual de silicatos tales como metasilicatos, disilicatos y ventajosamente un silicato de metal alcalino, en particular el silicato de sodio o de potasio.

35 El silicato, en la etapa (i), puede presentar una concentración (expresada en SiO₂) comprendida entre 5 y 100 g/l, por ejemplo entre 20 y 90 g/l, en particular entre 25 y 80 g/l; su concentración (expresada en SiO₂) en las otras etapas, puede estar comprendida entre 40 y 330 g/l, por ejemplo entre 60 y 300 g/l, en particular entre 60 y 260 g/l.

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

40 En el caso en el que se utiliza el silicato de sodio, éste presenta, generalmente, una relación ponderal SiO₂/Na₂O comprendida entre 2,5 y 4, en particular entre 3,2 y 3,8, por ejemplo entre 3,4 y 3,7.

La reacción del silicato con el agente acidificante se realiza de manera muy específica según las etapas siguientes.

45 La primera etapa (etapa (i)) consiste en una adición simultánea de silicato y de agente acidificante en una mezcladora rápida, preferentemente en modo continuo, a un pH (pH₁) comprendido entre 2 y 5,5, en particular entre 2 y 5.

50 Preferentemente, esta adición simultánea se efectúa de tal manera (en particular a caudales tales) que el medio de reacción en la mezcladora interna presenta un pH (pH₁) comprendido entre 2,5 y 5, en particular entre 3 y 4,5; este pH está por ejemplo comprendido entre 3,5 y 4,5 (pH₁ = 4,0 ± 0,5).

55 Asimismo, de manera muy ventajosa, se utiliza en este modo de realización de la presente invención una mezcladora de chorros tangenciales, de manera aún más preferida una mezcladora Hartridge-Roughton o una mezcladora (o precipitador) vorticial.

60 Más particularmente, en este modo de realización del procedimiento de la invención, la puesta en contacto del silicato y del agente acidificante se realiza en una mezcladora rápida de chorros tangenciales, Hartridge-Roughton o vorticial, que comprende una cámara que tiene al menos dos admisiones tangenciales por las cuales entran separadamente (pero al mismo tiempo) el silicato y el agente acidificante y una salida axial por la cual sale el medio de reacción, preferentemente hacia un reactor (cuba) dispuesto en serie después de dicha mezcladora. Las dos admisiones tangenciales están preferentemente situadas simétricamente, y de manera opuesta, con respecto al eje central de dicha cámara.

65 La cámara de la mezcladora de chorros tangenciales, Hartridge-Roughton o vorticial utilizada presenta generalmente una sección circular y es preferentemente de forma cilíndrica.

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

5 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 preferentemente comprendido entre 10 y 80 mm, en particular entre 20 y 60 mm, por ejemplo entre 30 y 50 mm.

10 El diámetro interno de la cámara de la mezcladora de chorros tangenciales, Hartridge-Roughthon o vorticial empleada 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 $2d$.

Un electrolito puede eventualmente utilizarse en la etapa (i). Sin embargo, preferentemente, no se añade ningún electrolito durante el procedimiento de preparación, en particular en la etapa (i).

15 El término de electrolito se entiende aquí en su aceptación normal, es decir que significa cualquier sustancia iónica o molecular que, cuando está en solución, se descompone o se disocia para formar unos iones o unas partículas cargadas. Se puede citar como electrolito una sal del grupo de las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, en particular la sal del metal de silicato de partida y del agente acidificante, por ejemplo el cloruro de sodio en el caso de la reacción de un silicato de sodio con el ácido clorhídrico o, preferentemente, el sulfato de sodio en el caso de la
20 reacción de un silicato de sodio con el ácido sulfúrico.

Incluso si se puede eventualmente considerar, no es necesario y preferentemente no se realiza un tratamiento con ultrasonidos, en particular a nivel de la puesta en contacto de los reactivos en la mezcladora rápida.

25 En una segunda etapa (etapa (ii)), el medio de reacción que resulta de la puesta en contacto del silicato y del agente acidificante alimenta un reactor (cuba), sometido a una agitación, funcionando este reactor (cuba) en general en modo semi-continuo.

30 Así, de manera ventajosa, en el procedimiento según la invención, un reactor (cuba) agitado se coloca en serie después de la mezcladora rápida.

35 El pH del medio de reacción (pH_2) en el reactor (cuba) sometido a una agitación se regula entre 2 y 5,5, en particular entre 2 y 5, en particular entre 2,5 y 5, por ejemplo entre 3 y 4,5, incluso entre 4 y 4,5; este pH (pH_2) puede ser igual a $4,4 \pm 0,1$.

Se puede tener $pH_2 < pH_1$; pero, de manera preferida, $pH_2 \geq pH_1$.

40 En particular, en este modo de realización, el procedimiento según la invención no comprende generalmente (formación de) pie de cuba inicial; pero no es siempre el caso: así, incluso si no es una variante muy preferida, el reactor agitado puede comprender eventualmente previamente a la adición del medio de reacción procedente de la etapa (i) un pie de cuba acuoso que presenta un pH comprendido entre 2 y 5,5, en particular entre 2 y 5.

45 En la etapa (ii), a fin de regular el pH del medio de reacción (pH_2) en el reactor agitado al valor deseado, entre 2 y 5,5, en particular entre 2 y 5, en particular entre 2,5 y 5, se puede añadir, simultáneamente al medio de reacción que proviene de la mezcladora rápida, el agente acidificante o más bien, preferentemente, un silicato o un agente basificante (tal como el hidróxido de sodio).

50 La medición de pH, tanto en la y/o a la salida de la mezcladora rápida como en el reactor agitado, debe ser particularmente fiable y por lo tanto utilizar unas sondas/electrodos de pH adaptados. Se puede emplear por ejemplo, para la medición del pH en salida de la mezcladora rápida, una sonda o electrodo de tipo Mettler Ingold 3200 y, para la medición del pH en el reactor agitado, una sonda o electrodo de tipo Mettler Ingold 4800.

55 Después, en una etapa (iii), se añade silicato en el medio de reacción que se encuentra en el reactor, bajo agitación, a fin de obtener un valor de pH del medio de reacción comprendido entre 7 y 10, preferentemente entre 7,5 y 9,5.

60 Incluso si, preferentemente, no es necesario, se puede efectuar eventualmente justo después de esta etapa (iii) y por lo tanto justo después de la interrupción de la adición de silicato, una maduración del medio de reacción, en particular al pH obtenido al final de la etapa (iii), y en general bajo 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.

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

Esta segunda adición simultánea (etapa (iv)) se realiza ventajosamente de tal manera que el valor del pH del medio

de reacción sea constantemente igual (a aproximadamente $\pm 0,2$) la alcanzada al final de la etapa anterior.

Finalmente, en una etapa (v), se detiene la adición del silicato siguiendo la adición de agente acidificante en el medio de reacción a fin de obtener un valor de pH del medio de reacción inferior a 6, preferentemente comprendido entre 3 y 5,5, en particular entre 3 y 5, por ejemplo entre 3,5 y 5.

Se puede realizar eventualmente, aunque preferentemente no es necesario, después de esta etapa (v) y por lo tanto justo después de la interrupción de la adición de agente acidificante, una maduración del medio de reacción, en particular al pH obtenido al final de la etapa (v), y en general bajo agitación; Esta maduración puede durar por ejemplo de 2 a 45 minutos, en particular de 5 a 20 minutos y no comprende preferiblemente ni adición de agente acidificante, ni adición de silicato.

La cámara de reacción en la que se realiza el conjunto de las etapas (ii) a (v) está provista de un equipamiento de agitación y, generalmente, de un equipamiento de calentamiento adecuado.

El conjunto de la precipitación se realiza entre 70 y 95°C, en particular entre 75 y 95°C.

Según una variante de la invención, el conjunto de la reacción del silicato con el agente acidificante se efectúa a una temperatura constante, habitualmente comprendida entre 70 y 95°C, en particular entre 75 y 95°C.

Según una variante preferida de la invención, la temperatura de fin de reacción es más elevada que la temperatura de principio de reacción: así, se mantiene la temperatura al principio de la reacción (por ejemplo durante etapas (i) y (ii)), siendo la temperatura en la etapa (ii) generalmente igual o superior a la de la etapa (i)), preferentemente entre 70 y 86°C, por ejemplo entre 70 y 85°C, o entre 76 y 86°C, después se aumenta la temperatura (por ejemplo durante la etapa (iii)), preferentemente hasta un valor comprendido entre 85 (u 86) y 95°C, valor al cual se mantiene (por ejemplo durante unas etapas (iv) y (v)) hasta el final de la reacción.

En el procedimiento según la invención, en particular según el modo de realización preferido, la puesta en contacto de los reactivos de partida (agente acidificante y silicato) es muy homogénea y muy rápida; todos los reactivos reaccionan preferiblemente de la misma manera. El tiempo de paso en la zona de flujo turbulento o en la mezcladora rápida (volumen interno de la mezcladora / caudal total de los reactivos de partida) es inferior a 1 segundo, en particular inferior a 0,5 segundo, por ejemplo de cómo máximo 0,3 segundo, en particular superior a 0,1 segundos; es generalmente superior a 0,001 segundos, en particular superior a 0,01 segundos, por ejemplo superior a 0,03 segundos. Más particularmente durante una realización industrial, este tiempo de paso en la mezcladora rápida puede ser comprendido entre 0,04 y 0,3 segundos, por ejemplo entre 0,05 y 0,25 segundos. De manera ventajosa, al final de este tiempo de paso, al menos el 95%, preferentemente al menos el 99% en volumen de la mezcla es homogéneo.

La velocidad de agitación en el reactor (cuba), en particular en el modo de realización preferido de la invención, puede estar comprendida, por ejemplo, entre 60 y 700 rpm, en particular entre 75 y 300 rpm.

El procedimiento según la invención permite un control de la etapa de adición simultánea de los reactivos de partida y permite así alimentar el reactor agitado por un medio de reacción homogéneo, lo que hace posible la supresión de las dificultades de un procedimiento cuya operación de precipitación está totalmente realizada en cuba agitada.

Una de las ventajas del procedimiento según la invención, en particular según el modo de realización preferido de la invención (en el que la etapa de adición simultánea de los reactivos de partida es generalmente más bien relativamente corta) es que puede permitir, mediante la realización, combinada con otras etapas específicas, de una mezcladora rápida, en particular de chorros tangenciales, Hartridge-Roughton o vorticial, colocada en serie antes del reactor, suprimir en particular las heterogeneidades constatadas en un procedimiento cuya operación de precipitación está totalmente realizada en cuba agitada; se puede constatar una disminución de la duración de introducción de los reactivos de partida, un mejor control del procedimiento y de las características de la sílice.

En particular, el procedimiento según el modo de realización preferido de la invención es un procedimiento fiable, fuerte, que permite un control de la calidad de la sílice preparada, y presenta ventajosamente una productividad muy satisfactoria.

Se obtiene, al final de las etapas que se acaban de describir, una papilla de sílice que se separa después (separación líquido-sólido).

La separación realizada en el procedimiento de preparación según la invención comprende habitualmente una filtración, seguida de un lavado si es necesario. La filtración se efectúa según todos los métodos convenientes, por ejemplo mediante un filtro prensa, un filtro de banda, un filtro al vacío.

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

Este secado puede llevarse a cabo según cualquier medio conocido en sí.

Preferentemente, el secado se realiza por atomización. Para este propósito, se puede utilizar cualquier tipo de atomizador conveniente, en particular un atomizador de turbinas, de boquillas, de presión líquida o de dos fluidos.

5 Generalmente, cuando la filtración se efectúa con la ayuda de un filtro prensa, se utiliza un atomizador de turbinas o un atomizador de boquillas y, cuando la filtración se efectúa con la ayuda de un filtro bajo vacío, se utiliza un atomizador de turbinas.

10 Se debe tener en cuenta que la torta de filtración no está siempre en condiciones que permiten una atomización, en particular debido a su viscosidad elevada. De manera conocida per se, se somete entonces la torta a una operación de fraccionamiento. Esta operación se puede realizar mecánicamente, mediante paso de la torta en una trituradora de tipo coloidal o de bolas. El fraccionamiento se efectúa generalmente en presencia de un compuesto de aluminio, en particular de aluminato de sodio y, eventualmente, en presencia de un agente acidificante tal como se ha descrito
15 anteriormente (en este último caso, el compuesto del 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 ulteriormente.

20 Cuando el secado se efectúa con la ayuda de un atomizador de boquillas, la sílice susceptible entonces de obtenerse se presenta habitualmente en forma de perlas sustancialmente esféricas.

Al final del secado, se puede entonces proceder a una etapa de trituración sobre el producto recuperado. La sílice que es entonces susceptible de obtenerse se presenta generalmente en forma de un polvo.

25 Cuando el secado se efectúa con la ayuda de un atomizador de turbinas, la sílice susceptible de obtenerse entonces puede presentarse en forma de un polvo.

Finalmente, el producto secado (en particular por un atomizador de turbinas) o triturado tal como se ha indicado anteriormente, puede eventualmente someterse a una etapa de aglomeración, que consiste por ejemplo en una
30 compresión directa, una granulación por vía húmeda (es decir con la utilización de un aglutinante tal como agua, suspensión de sílice, etc.), una extrusión o, preferentemente, una compactación en seco. Cuando se realiza esta última técnica, puede resultar oportuno, antes de proceder a la compactación, desairear (operación denominada también pre-densificación o desgasificación) los productos pulverulentos a fin de eliminar el aire incluido en estos y
35 asegurar una compactación más regular.

La sílice susceptible entonces de obtenerse por esta etapa de aglomeración se presenta generalmente en forma de
granulados.

40 Los polvos, así como las bolas, de sílice obtenidas por el procedimiento según la invención ofrecen así la ventaja, entre otras, de obtener de manera sencilla, eficaz y económica, unos granulos, en particular por unas operaciones clásicas de conformado, tales como por ejemplo una granulación o una compactación, sin que estas últimas conlleven a degradaciones susceptibles de enmascarar, incluso destruir, las buenas propiedades intrínsecas relacionadas con estos polvos o con estas perlas, como puede ser el caso en la técnica anterior utilizando unos
45 polvos clásicos.

El procedimiento de preparación según la invención permite en particular obtener unas sílices precipitadas que, por un lado, son altamente estructuradas y no desmenuzables y, por otro lado, presentan preferentemente una distribución granulométrica y/o una distribución porosa particulares.

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

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

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

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

60 El método de análisis granulométrico XDC por sedimentación centrífuga, con la ayuda del cual se mide por un lado las anchuras de distribución de tamaño de objetos de la sílice y, por otro lado, el modo XDC que ilustra su tamaño de objetos, se describe a continuación:

Material necesario:

65 - granulómetro de sedimentación centrífuga BI-XDC (BROOKHAVEN-INSTRUMENT X DISC CENTRIFUGE)

ES 2 650 237 T3

comercializado por la compañía Brookhaven Instrument Corporation)

- matraz de forma alta de 50 ml

5 - probeta graduada de 50 ml

- sonda de ultrasonidos BRANSON 1500 vatios, sin boquilla, de diámetro de 13 mm,

- agua permutada

10 - cristizador relleno de hielo

- agitador magnético

15 Condiciones de medición

- Versión DOS 1.35 del programa (proporcionada por el constructor del granulómetro)

- modo fijo

20 - velocidad de rotación

- duración del análisis: 120 minutos

25 - densidad (sílice): 2,1

- volumen de la suspensión a extraer: 15 ml

Preparación de la muestra

30 Añadir en el matraz de forma alta 3,2 g de sílice y 40 ml de agua permutada.

Poner el matraz que contiene la suspensión en el cristizador relleno de hielo.

35 Sumergir la sonda de ultrasonidos en el matraz.

Desaglomerar la suspensión durante 16 minutos con la ayuda de la sonda BRANSON de 1500 vatios (utilizada al 60% de la potencia máxima).

40 Cuando la desaglomeración se termina, poner el matraz en un agitador magnético.

Preparación del granulómetro

Encender el aparato y dejar calentar durante 30 minutos.

45 Aclarar 2 veces el disco con agua permutada.

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

50 Entrar en el programa las condiciones de medición mencionadas anteriormente.

Realizar las mediciones.

Cuando las mediciones se han efectuado:

55 Detener la rotación del disco.

Aclarar varias veces el disco con agua permutada.

60 Apagar el aparato.

Resultados

65 En el registro del aparato, se releven los valores de los diámetros que pasan al 16%, al 50% (o media) y al 84% (% másico) así como el valor del modo (la derivada de la curva granulométrica acumulada da una curva de frecuencia cuya abscisa del máximo (abscisa de la población principal) se denomina modo).

La anchura L_d de distribución de tamaño de objetos, medido por granulometría XDC, después de la desaglomeración con ultrasonidos (en agua), corresponde a la relación $(d_{84} - d_{16})/d_{50}$ en la que d_n es el tamaño para el cual se obtiene n % de partículas (en masa) de tamaño inferior a este tamaño (la anchura L_d de distribución se calcula por lo tanto sobre la curva granulométrica acumulada, tomada en su totalidad).

La anchura L'_d de distribución de tamaño de objetos inferior a 500 nm, medido por granulometría XDC, después de la desaglomeración con ultrasonidos (en agua), corresponde a la relación $(d_{84} - d_{16})/d_{50}$ en la que d_n es el tamaño para el cual se obtiene n % de partículas (en masa), con respecto a las partículas de tamaño inferior a 500 nm, de tamaño inferior a este tamaño (la anchura L'_d de distribución se calcula por lo tanto sobre la curva granulométrica acumulada, truncada por encima de 500 nm).

Además, se puede medir, con la ayuda de este método de análisis granulométrico XDC por sedimentación centrífuga, un tamaño medio (en masa) de partículas (es decir de partículas secundarias o agregados), anotada d_w , después de la dispersión, por desaglomeración con ultrasonidos, de la sílice en agua. El método difiere del anteriormente descrito por que la suspensión formada (sílice + agua permutada) se desaglomera, por un lado, durante 8 minutos y, por otro lado, con la ayuda de una sonda de ultrasonidos VIBRACELL 1,9 cm (comercializada por la compañía Bioblock) de 1500 vatios (utilizada al 60% de la potencia máxima). Después del análisis (sedimentación durante 120 minutos) la distribución en masa de los tamaños de partículas se calcula por el programa del granulómetro. La media geométrica en masa de los tamaños de partículas ("geometric mean (X_g)" según la denominación del programa), anotada d_w , se calcula por el programa a partir de la ecuación siguiente:

$$\log d_w = (\sum_{i=1}^n m_i \log d_i) / \sum_{i=1}^n m_i$$

siendo m_i la masa del conjunto de los objetos en la clase de tamaño d_i .

Los volúmenes porosos dados se miden por porosimetría con mercurio; la preparación de cada una de las muestras se realiza de la siguiente manera: cada muestra se seca previamente durante 2 horas en horno a 200°C, después se coloca en un recipiente de ensayo en los 5 minutos siguientes a su salida del horno y se desgasifica al vacío, por ejemplo con la ayuda de una bomba de cajones rotativos; los diámetros de poros (porosímetro MICROMERITICS Autopore III 9420) se calculan mediante la relación de WASHBURN con un ángulo de contacto θ igual a 140° y una tensión superficial γ igual a 484 Dynes/cm (o N/m).

$V_{(d_5 - d_{50})}$ representa el volumen poroso constituido por los poros de diámetros comprendidos entre d_5 y d_{50} , y $V_{(d_5 - d_{100})}$ representa el volumen poroso constituido por los poros de diámetros comprendidos entre d_5 y d_{100} , siendo d_n aquí el diámetro de poros para el cual n % de la superficie total de todos los poros se aporta por los poros de diámetro superior a este diámetro (la superficie total de los poros (S_0) se puede determinar a partir de la curva de intrusión de mercurio).

La anchura de distribución porosa l_{dp} se obtiene a partir de la curva de distribución porosa, volumen de poros (ml/g) en función del diámetro de poros (nm): se revelan las coordenadas del punto S que corresponde a la población principal, a saber los valores del diámetro (nm) X_s y del volumen poroso (ml/g) Y_s ; se traza una recta de ecuación $Y = Y_s/2$; esta recta corta la curva de distribución porosa en dos puntos, A y B, que tienen por abscisa (nm) respectivamente X_A y X_B a ambos lados de X_s ; la anchura de distribución porosa l_{dp} es igual a la relación $(X_A - X_B)/X_s$.

En algunos casos, la aptitud a la dispersión (y a la desaglomeración) de las sílices obtenidas mediante el procedimiento según la invención se puede cuantificar mediante ensayos específicos de desaglomeración.

Uno de los ensayos de desaglomeración se realiza según el protocolo siguiente:

la cohesión de los aglomerados se aprecia mediante una medición granulométrica (por difracción láser), efectuada sobre una suspensión de sílice previamente desaglomerada por ultra-sonido; se mide así la aptitud a la desaglomeración de la sílice (ruptura de los objetos de 0,1 a algunas decenas de micrones). La desaglomeración bajo ultrasonidos se efectúa con la ayuda de un sonificador VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), equipado de una sonda de diámetro de 19 mm. La medición granulométrica se efectúa por difracción láser sobre un granulómetro SYMPATEC.

Se pesa en un pastillero (altura: 6 cm y diámetro: 4 cm) 2 gramos de sílice y se complementa con 50 gramos por adición de agua permutada: se realiza así una suspensión acuosa al 4% de sílice que se homogeneiza durante 2 minutos por agitación magnética. Se procede después a la desaglomeración bajo ultrasonidos de la siguiente manera: siendo la sonda sumergida sobre una longitud de 4 cm, se regula la potencia de salida a fin de obtener una desviación de la aguja del cuadrante de potencia que indica el 20%. La desaglomeración se efectúa durante 420 segundos. Se realiza después la medición granulométrica tras introducir en la cuba del granulómetro un volumen (expresado en ml) conocido de la suspensión homogeneizada.

El valor del diámetro mediano \varnothing_{50S} (o diámetro mediano Sympatec) que se obtiene es aún más reducido cuando la

5 sílice presenta una aptitud a la desaglomeración elevada. Se puede determinar también la relación (10 x volumen de suspensión introducida (en ml))/densidad óptica de la suspensión detectada por el granulómetro (esta densidad óptica es del orden de 20). Esta relación es indicativa del porcentaje de partículas de tamaño inferior a 0,1 μm , que no son detectadas por el granulómetro. Esta relación se denomina factor de desaglomeración (Sympatec) a los ultrasonidos (F_{DS}).

Otro ensayo de desaglomeración se realiza según el protocolo siguiente:

10 la cohesión de los aglomerados se aprecia mediante una medición granulométrica (por difracción láser), efectuada sobre una suspensión de sílice previamente desaglomerada por ultrasonidos; se mide así la aptitud a la desaglomeración de la sílice (ruptura de los objetos de 0,1 a algunas decenas de micrones). La desaglomeración bajo ultrasonidos se efectúa con la ayuda de un sonificador VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), utilizado al 80% de la potencia máxima, equipado de una sonda de diámetro 19 mm de diámetro. La medición granulométrica se efectúa por difracción láser sobre un granulómetro MALVERN (Mastersizer 2000).

15 Se pesa en un pastillero (altura: 6 cm y diámetro: 4 cm) 1 gramo de sílice y se complementa a 50 gramos por adición de agua permutada: se realiza así una suspensión acuosa al 2% de sílice que se homogeneiza durante 2 minutos por agitación magnética. Se procede después a la desaglomeración bajo ultrasonidos durante 420 segundos. Se realiza después la medición granulométrica tras introducir en la cuba del granulómetro la totalidad de la suspensión homogeneizada.

20 El valor del diámetro mediano \varnothing_{50M} (o diámetro mediano Malvern) que se obtiene es tanto más reducido cuando la sílice presenta una aptitud a la desaglomeración elevada. Se puede determinar también la relación (10 x valor del oscurecimiento del láser azul) / valor del oscurecimiento del láser rojo. Esta relación es indicativa del porcentaje de partículas de tamaño inferior a 0,1 μm . Esta relación se denomina factor de desaglomeración (Malvern) con ultrasonidos (F_{DM}).

25 El número de Sears se determina según el método descrito por G. W. SEARS en un artículo de «Analytical Chemistry, vol. 28, nº 12, diciembre de 1956», titulado «Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxyde».

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

35 Para ello, se prepara, a partir de 400 gramos de cloruro de sodio, una solución de cloruro de sodio a 200 g/l acidificado a pH 3 con una solución de ácido clorhídrico 1 M. Las pesadas se efectúan con la ayuda de una pesa de precisión METTLER. Se añade delicadamente 150 ml de esta solución de cloruro de sodio en un matraz de 250 ml en el que se ha introducido previamente una masa M (en g) de la muestra a analizar que corresponde a 1,5 gramo de sílice seca. Se aplica a la dispersión obtenida unos ultrasonidos durante 8 minutos (sonda de ultrasonidos BRANSON de 1500 W, amplitud del 60%, diámetro de 13 mm), estando el matraz en un cristizador relleno de hielo. Después, se homogeneiza la solución obtenida por agitación magnética, con la ayuda de una barra imantada de 25 mm x 5 mm de dimensiones. Se verifica que el pH de la suspensión es inferior a 4, ajustándole si es necesario con una solución de ácido clorhídrico 1 M. Se añade después, con la ayuda de un pHmetro titrador Metrohm (tritroprocesador 672. Dosimat 655), previamente calibrado con la ayuda de soluciones tampón pH 7 y pH 4, una solución de hidróxido de sodio 0,1 M a un caudal de 2 ml/min. (el pHmetro titrador se ha programado de la siguiente manera: 1) llamar el programa "Get pH", 2), introducir los parámetros siguientes: pausa (tiempo de espera antes del principio del titrado): 3 s, caudal de reactivo: 2 ml/min, anticipación (adaptación de la velocidad de titrado a la pendiente de la curva de pH): 30, detener el pH: 9,40, EP crítico (sensibilidad de detección del punto de equivalencia): 3, transcripción (parámetros de impresión de la relación de titrado): 2,3,5 (es decir creación de una relación detallada, lista de puntos de medición, curva de titrado)). Se determina por interpolación los volúmenes V_1 y V_2 exactos de la solución de hidróxido de sodio añadida para obtener respectivamente un pH de 4 y un pH de 9. El número de Sears para 1,5 gramo de sílice seca es igual a $((V_2 - V_1) \times 150) / (ES \times M)$ con:

55 V_1 : volumen de solución de hidróxido de sodio 0,1 M a pH = 4

V_2 : volumen de solución de hidróxido de sodio 0,1 M a pH = 9

M: masa de la muestra (g)

60 ES: extracto seco en %

El procedimiento según la invención, en particular según el modo de realización preferido de la invención, permite preparar una sílice precipitada que posee:

65 - una superficie específica CTAB (S_{CTAB9} comprendida entre 40 y 525 m^2/g ,

ES 2 650 237 T3

- una superficie específica BET (S_{BET}) comprendida entre 45 y 550 m^2/g ,
 - una anchura L_d $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$ de distribución de tamaño de objetos medido por granulometría XDC después de la desaglomeración con ultrasonidos de al menos 0,91, en particular de al menos 0,94, y
- 5
- una distribución del volumen poroso en función del tamaño de los poros tal que la relación $V_{(d_5-d_{50})}/V_{(d_5-d_{100})}$ es de al menos 0,66, en particular de al menos 0,68.
- Esta sílice posee por ejemplo:
- 10
- una anchura L_d $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$ de distribución de tamaño de objetos medida por granulometría XDC después de la desaglomeración con ultrasonidos de al menos 1,04, y
 - una distribución del volumen poroso en función del tamaño de los poros tal que la relación $V_{(d_5-d_{50})}/V_{(d_5-d_{100})}$ es de al menos 0,71.
- 15
- Esta sílice puede presentar una relación $V_{(d_5 - d_{50})}/V_{(d_5 - d_{100})}$ de al menos 0,73, en particular de al menos 0,74. Esta relación puede ser de al menos 0,78, en particular de al menos 0,80, incluso de al menos 0,84.
- 20
- El procedimiento según la invención, en particular según el modo de realización preferido de la invención, permite preparar también una sílice precipitada que posee
- una superficie específica CTAB (S_{CTAB}) comprendida entre 40 y 525 m^2/g ,
 - una superficie específica BET (S_{BET}) comprendida entre 45 y 550 m^2/g ,
 - una anchura de distribución porosa L_{dp} superior a 0,70, en particular superior a 0,80, particularmente superior a 0,85.
- 25
- Esta sílice puede presentar una anchura de distribución porosa L_{dp} superior a 1,05, por ejemplo a 1,25, incluso a 1,40.
- 30
- Esta sílice posee preferentemente una anchura L_d $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$ de distribución de tamaño de objetos medida por granulometría XDC después de la desaglomeración con ultrasonidos de al menos 0,91, en particular de al menos 0,94, por ejemplo de al menos 1,0.
- 35
- El procedimiento según la invención, en particular según el modo de realización preferido de la invención, permite también preparar una sílice precipitada que posee:
- una superficie específica CTAB (S_{CTAB}) comprendida entre 40 y 525 m^2/g ,
 - una superficie específica BET (S_{BET}) comprendida entre 45 y 550 m^2/g ,
 - una anchura $L'd$ $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$ de distribución de tamaño de objetos inferior a 500 nm, medida por granulometría XDC después de la desaglomeración con ultrasonidos, de al menos 0,95 y
 - una distribución del volumen poroso en función del tamaño de los poros tal que la relación $V_{(d_5 - d_{50})}/V_{(d_5 - d_{100})}$ es de al menos 0,71.
- 40
- 45
- 50
- Esta sílice puede presentar una relación $V_{(d_5 - d_{50})}/V_{(d_5 - d_{100})}$ de al menos 0,73, en particular de al menos 0,74. Esta relación puede ser de al menos 0,78, en particular de al menos 0,80, incluso de al menos 0,84.
- El procedimiento según la invención, en particular según el modo de realización preferido de la invención, permite además preparar una sílice precipitada que posee:
- 55
- una superficie específica CTAB (S_{CTAB}) comprendida entre 40 y 525 m^2/g ,
 - una superficie específica BET (S_{BET}) comprendida entre 45 y 550 m^2/g ,
 - una anchura $L'd$ $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$ de distribución de tamaño de objetos inferior a 500 nm, medida por granulometría XDC después de la desaglomeración con ultrasonidos, de al menos 0,90, en particular de al menos 0,92, y
 - una distribución del volumen poroso en función del tamaño de los poros tal que la relación $V_{(d_5-d_{50})}/V_{(d_5-d_{100})}$ es de al menos 0,74.
- 60
- 65

ES 2 650 237 T3

Esta sílice puede presentar una relación $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ de al menos 0,78, en particular de al menos 0,80, incluso de al menos 0,84.

5 En estas sílices que se pueden preparar mediante el procedimiento según el modo de realización preferido de la invención, el volumen poroso aportado por los poros más grandes representa habitualmente la mayor parte de la estructura.

10 Pueden presentar al mismo tiempo una anchura L_d de distribución de tamaño de objetos de al menos 1,04 y una anchura L'_d de distribución de tamaño de objetos (inferior a 500 nm) de al menos 0,95.

10 La anchura L_d de distribución de tamaño de objetos de estas sílices puede, en algunos casos, ser de al menos 1,10, en particular de al menos 1,20; puede ser de al menos 1,30, por ejemplo de al menos 1,50, incluso de al menos 1,60.

15 Asimismo, su anchura L'_d de distribución de tamaño de objetos (inferior a 500 nm) puede ser, por ejemplo, de al menos 1,0, en particular de al menos 1,10, en particular de al menos 1,20.

20 En general, estas sílices poseen una química de superficie particular, tal que presentan una relación (número de Sears x 1000) / (superficie específica BET (S_{BET})) inferior a 60, preferentemente inferior a 55, por ejemplo inferior a 50.

25 Presentan generalmente un tamaño de objetos elevado y por lo tanto atípico, que puede ser tal que el modo de su distribución granulométrica medido por granulometría XDC después de la desaglomeración con ultrasonidos (en agua) responde a la condición:

25 Modo XDC (nm) $\geq (5320 / S_{CTAB} \text{ (m}^2/\text{g)}) + 8$, incluso con la condición: Modo XDC (nm) $\geq (5320 / S_{CTAB} \text{ (m}^2/\text{g)}) + 10$.

30 Pueden poseer por ejemplo un volumen poroso (V_{80}) constituido por los poros de diámetros comprendidos entre 3,7 y 80 nm de al menos 1,35 cm³/g, en particular de al menos 1,40 cm³/g, incluso de al menos 1,50 cm³/g.

30 Su diámetro mediano (\varnothing_{50S}), después de la desaglomeración con ultrasonidos, es generalmente inferior a 8,5 μm ; puede ser inferior a 6,0 μm , por ejemplo inferior a 5,5 μm .

35 Asimismo, su diámetro mediano (\varnothing_{50M}), después de la desaglomeración con ultrasonidos, es generalmente inferior a 8,5 μm ; puede ser inferior a 6,0 μm , por ejemplo inferior a 5,5 μm .

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

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

45 Presentan por ejemplo un tamaño medio (en masa) de partículas, medido por granulometría XDC después de la desaglomeración con ultrasonidos, d_w , comprendido entre 20 y 300 nm, en particular entre 30 y 300 nm, en particular entre 40 y 160 nm.

Pueden presentar una distribución de tamaño de partículas tal que $d_w \geq (16500 / S_{CTAB}) - 30$.

50 Según un modo de realización, las sílices preparadas según la invención presentan en general:

- una superficie específica CTAB comprendida entre 60 y 330 m²/g, en particular entre 80 y 290 m²/g,

- una superficie específica BET comprendida entre 70 y 350 m²/g, en particular entre 90 y 320 m²/g.

55 Su superficie específica CTAB puede estar comprendida entre 90 y 230 m²/g,

Asimismo, su superficie específica BET puede estar comprendida entre 110 y 270 m²/g, en particular entre 115 y 250 m²/g, por ejemplo entre 135 y 235 m²/g.

60 Según otro modo de realización, las sílices preparadas según la invención presentan en general:

- una superficie específica CTAB comprendida entre 40 y 380 m²/g, en particular entre 45 y 280 m²/g,

- una superficie específica BET comprendida entre 45 y 400 m²/g, en particular entre 50 y 300 m²/g.

65 Su superficie específica CTAB puede estar comprendida entre 115 y 260 m²/g, en particular entre 145 y 260 m²/g.

Asimismo, su superficie específica BET puede estar comprendida entre 120 y 280 m²/g, en particular entre 150 y 280 m²/g.

5 Las sílices preparadas según la presente invención pueden presentar una cierta microporosidad; así, estas sílices son habitualmente tales que ($S_{\text{BET}} - S_{\text{CTAB}}$) ≥ 5 m²/g, preferentemente ≥ 15 m²/g, por ejemplo ≥ 25 m²/g.

Esta microporosidad no es en general demasiado importante; estas sílices son generalmente tales que ($S_{\text{BET}} - S_{\text{CTAB}}$) < 50 m²/g, preferentemente < 40 m²/g.

10 El pH de las sílices obtenidas según la invención está habitualmente comprendido entre 6,3 y 7,8, en particular entre 6,6 y 7,5.

15 Poseen una toma de aceite DOP que varía, lo más frecuentemente, entre 220 y 330 ml/100g, por ejemplo entre 240 y 300 ml/100g.

Pueden presentarse en forma de bolas sustancialmente esféricas de tamaño medio de por lo menos 80 μm .

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

25 Pueden también presentarse en forma de polvo de tamaño medio de al menos 15 μm ; éste está por ejemplo 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).

30 Pueden también presentarse en forma de granulados de tamaño de al menos 1 mm, en particular comprendido entre 1 y 10 mm, según el eje de su mayor dimensión (longitud).

Las sílices preparadas mediante el procedimiento según la invención, en particular según el modo de realización preferido de la invención, pueden encontrar una aplicación interesante en el refuerzo de los polímeros, naturales o sintéticos.

35 Las composiciones de polímero(s) en las que pueden utilizarse, a título de carga de refuerzo, son generalmente 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.

40 A título de polímeros posibles, se pueden citar los polímeros diénicos, en particular los elastómeros diénicos, por ejemplo los polibutadienos (BR), los poliisoprenos (IR), los copolímeros de estireno-butadieno (SBR, en particular ESBR (emulsión) o SSB (solución)). Se puede también citar el caucho natural (NR).

Las composiciones de polímero(s) se pueden vulcanizar con azufre o reticular, en particular con peróxidos.

45 Generalmente, las composiciones de polímero(s) comprenden además al menos un agente de acoplamiento (sílice/polímero).

50 Se puede utilizar en particular como agente de acoplamiento, a título de ejemplo no limitativo, un silano polisulfurado, denominado "simétrico" o "asimétrico", como el tetrasulfuro de monoetoxidimetilsililpropilo.

La proporción en peso de sílice en la composición de polímero(s) representa habitualmente del 20 al 80%, por ejemplo del 30 al 70%, de la cantidad de dicho o de dichos polímeros.

55 La sílice preparada según el procedimiento de la invención puede constituir la totalidad de la carga de refuerzo de la composición de polímero(s).

60 A esta sílice, se puede no obstante eventualmente asociar otra carga de refuerzo, como en particular una sílice altamente dispersable comercial tal como, por ejemplo, la sílice Z1165MP, la sílice Z1115MP, otra carga inorgánica de refuerzo tal como, por ejemplo, la alúmina, incluso una carga orgánica de refuerzo, en particular negro de carbono.

65 Se pueden citar, a título de ejemplos, no limitativos, artículos terminados a base de las composiciones de polímero(s) descritas anteriormente (en particular a base de vulcanizados correspondientes) las suelas de zapatos, los neumáticos, los revestimientos de suelos, las barreras a los gases, los materiales ignífugos y también las piezas

técnicas tales como las ruedecillas de teleféricos, las juntas de aparatos electrodomésticos, las juntas de conducto de líquido o de gas, las juntas de sistema de frenado, las fundas, los cables y las correas de transmisión.

5 Las sílices preparadas mediante el procedimiento según la invención pueden ser también empleadas como soporte de catalizador, como absorbente de materias activas (en particular soporte de líquidos, por ejemplo utilizados en la alimentación, tales como las vitaminas (vitamina E), el cloruro de colina), como agente viscosante, texturizante o anti-apelmazante, como elemento para separadores de baterías, como aditivo para dentífrico, para papel.

10 Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin no obstante limitar su alcance.

Ejemplo 1

Se efectúa un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

15 una reacción de precipitación que utiliza silicato de sodio y ácido sulfúrico,

una etapa de filtración-lavado, mediante un filtro-prensa,

20 un secado mediante un atomizador de turbinas.

La reacción de precipitación de la sílice se realiza mediante la sucesión de una mezcladora rápida de acero inoxidable de tipo Hartridge-Roughton, de diámetro de entrada d de 5 mm (figura), y de una cuba agitada (160 rpm) de acero inoxidable de volumen igual a 170 l, según las etapas siguientes.

25 Se introduce simultáneamente en la mezcladora rápida durante 8 minutos y 30 segundos una solución de silicato de sodio (de relación ponderal $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,45), que presenta una concentración de 50 g/l y una temperatura de 77°C, a un caudal de 377 l/h, y ácido sulfúrico, que presenta una concentración de 21 g/l y una temperatura de 77°C, a un caudal regulado a fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 4,0.

30 Este medio de reacción se recibe en la cuba agitada, en la que se introduce simultáneamente una solución de silicato de sodio a un caudal regulado a fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 4,2. La temperatura se lleva a 84°C.

35 Al final de los 8 minutos y 30 segundos de adición simultánea, se cortan las alimentaciones de la mezcladora rápida y se introduce, en la cuba agitada, una solución de silicato de sodio hasta obtener un valor de pH igual a 8,0. La temperatura se lleva a 92°C y se mantiene a este valor hasta el final de la reacción.

40 Una nueva adición simultánea de silicato de sodio y de ácido sulfúrico se realiza durante 40 minutos en la cuba agitada, con un caudal de silicato de sodio de 35 l/h, a la concentración de 235 g/l, y un caudal de ácido sulfúrico, de concentración de 80 g/l, regulado a fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 8,0.

Al final de esta última adición simultánea, el medio de reacción se lleva a un pH de 3,9 en 5 minutos por ácido sulfúrico de concentración igual a 80 g/l.

45 La papilla obtenida se filtra y se lava sobre filtro-prensa (extracto seco de la torta del 20%). Después de la dilución, la torta obtenida se desintegra mecánicamente, añadiendo aluminato de sodio (relación ponderal $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,8), en una relación Al/SiO₂ del 0,3% y ácido sulfúrico hasta alcanzar un pH de 6,5. La papilla resultante (que tiene un extracto seco del 11%) se atomiza mediante un atomizador de turbinas.

50 Ejemplo 2

Se efectúa un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

55 una reacción de precipitación que utiliza silicato de sodio y ácido sulfúrico,

una etapa de filtración-lavado, mediante un filtro-prensa,

un secado mediante un atomizador de turbinas.

60 La reacción de precipitación de la sílice se realiza mediante la secuencia de una mezcladora rápida de acero inoxidable de tipo Hartridge-Roughton, de diámetro de entrada d de 5 mm (figura), y de una cuba agitada (160 rpm) de acero inoxidable de volumen igual a 170 l, según las etapas siguientes.

65 Se introduce simultáneamente en la mezcladora rápida durante 7 minutos una solución de silicato de sodio (de relación ponderal $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,45), que presenta una concentración de 50 g/l y una temperatura de 79°C, a

un caudal de 458 l/h, y ácido sulfúrico, que presenta una concentración de 21 g/l y una temperatura de 79°C, a un caudal regulado a fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 4,6.

5 Este medio de reacción se recibe en la cuba agitada, en la que se introduce simultáneamente una solución de ácido sulfúrico a un caudal regulado a fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 4,3. La temperatura se lleva a 81°C.

10 Al final de los 7 minutos de adición simultánea, se cortan las alimentaciones de la mezcladora rápida y se introduce, en la cuba agitada, una solución de silicato de sodio hasta obtener un valor de pH igual a 8,0. La temperatura se lleva a 92°C y se mantiene a este valor hasta el final de la reacción.

15 Una nueva adición simultánea de silicato de sodio y de ácido sulfúrico se realiza durante 40 minutos en la cuba agitada, con un caudal de silicato de sodio de 34 l/h, a la concentración de 235 g/l, y un caudal de ácido sulfúrico, de concentración de 80 g/l, regulado a fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 8,0.

Al final de esta última adición simultánea, el medio de reacción se lleva a un pH de 3,9 en 5 minutos por ácido sulfúrico de concentración igual a 80 g/l.

20 La papilla obtenida se filtra y se lava sobre filtro-prensa (extracto seco de la torta del 20%). Después de la dilución, la torta obtenida se desintegra mecánicamente, añadiendo aluminato de sodio (relación ponderal $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,8), en una relación Al/SiO₂ del 0,3% y ácido sulfúrico hasta alcanzar un pH de 6,5. La papilla resultante (que tiene un extracto seco del 11%) se atomiza mediante un atomizador de turbinas.

Ejemplo 3

25 Se efectúa un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

una reacción de precipitación que utiliza silicato de sodio y ácido sulfúrico,

30 una etapa de filtración-lavado, mediante un filtro-prensa,

un secado mediante un atomizador de turbinas.

35 La reacción de precipitación de la sílice se realiza mediante la sucesión de una mezcladora rápida de acero inoxidable de tipo Hartridge-Roughton, de diámetro de entrada d de 5 mm (figura), y de una cuba agitada (160 rpm) de acero inoxidable de volumen igual a 170 l, según las etapas siguientes.

40 Se introduce simultáneamente en la mezcladora rápida durante 8 minutos y 30 segundos una solución de silicato de sodio (de relación ponderal $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,45), que presenta una concentración de 50 g/l y una temperatura de 82°C, a un caudal de 382 l/h, y ácido sulfúrico, que presenta una concentración de 21 g/l y una temperatura de 82°C, a un caudal regulado a fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 3,1.

45 Este medio de reacción se recibe en la cuba agitada, en la que se introduce simultáneamente una solución de ácido sulfúrico a un caudal regulado a fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 4,3. La temperatura se mantiene a 82°C.

50 Al final de los 8 minutos y 30 segundos de adición simultánea, se cortan las alimentaciones de la mezcladora rápida y se introduce, en la cuba agitada, una solución de silicato de sodio hasta obtener un valor de pH igual a 8,0. La temperatura se lleva a 92°C y se mantiene a este valor hasta el final de la reacción.

Una nueva adición simultánea de silicato de sodio y de ácido sulfúrico se realiza durante 40 minutos en la cuba agitada, con un caudal de silicato de sodio de 34 l/h, a la concentración de 235 g/l, y un caudal de ácido sulfúrico, de concentración de 80 g/l, regulado a fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 8,0.

55 Al final de esta última adición simultánea, el medio de reacción se lleva a un pH de 3,9 en 5 minutos por ácido sulfúrico de concentración igual a 80 g/l.

60 La papilla obtenida se filtra y se lava sobre filtro-prensa (extracto seco de la torta del 21%). Después de la dilución, la torta obtenida se desintegra mecánicamente, añadiendo aluminato de sodio (relación ponderal $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,8), en una relación Al/SiO₂ del 0,3% y ácido sulfúrico hasta alcanzar un pH de 6,5. La papilla resultante (que tiene un extracto seco del 11%) se atomiza mediante un atomizador de turbinas.

Ejemplo 4

65 Se efectúa un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

una reacción de precipitación que utiliza silicato de sodio y ácido sulfúrico,

una etapa de filtración-lavado, mediante un filtro-prensa,

5 un secado mediante un atomizador de turbinas.

La reacción de precipitación de la sílice se realiza mediante la sucesión de una mezcladora rápida de acero inoxidable de tipo Hartridge-Roughton, de diámetro de entrada d de 5 mm (figura), y de una cuba agitada (160 rpm) de acero inoxidable de volumen igual a 170 l, según las etapas siguientes.

10 Se introduce simultáneamente en la mezcladora rápida durante 10 minutos una solución de silicato de sodio (de relación ponderal $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,45), que presenta una concentración de 50 g/l y una temperatura de 79°C, a un caudal de 321 l/h, y ácido sulfúrico, que presenta una concentración de 21 g/l y una temperatura de 79°C, a un caudal regulado a fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 4,6.

15 Este medio de reacción se recibe en la cuba agitada, en la que se introduce simultáneamente una solución de ácido sulfúrico a un caudal regulado a fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 4,4. La temperatura se lleva a 81°C.

20 Al final de los 10 minutos de adición simultánea, se cortan las alimentaciones de la mezcladora rápida y se introduce, en la cuba agitada, una solución de silicato de sodio hasta obtener un valor de pH igual a 8,0. La temperatura se lleva a 92°C y se mantiene a este valor hasta el final de la reacción.

25 Una nueva adición simultánea de silicato de sodio y de ácido sulfúrico se realiza durante 40 minutos en la cuba agitada, con un caudal de silicato de sodio de 34 l/h, a la concentración de 235 g/l, y un caudal de ácido sulfúrico, de concentración de 80 g/l, regulado a fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 8,0.

30 Al final de esta última adición simultánea, el medio de reacción se lleva a un pH de 3,9 en 5 minutos por ácido sulfúrico de concentración igual a 80 g/l.

35 La papilla obtenida se filtra y se lava sobre filtro-prensa (extracto seco de la torta del 20%). Después de la dilución, la torta obtenida se desintegra mecánicamente, añadiendo aluminato de sodio (relación ponderal $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,8), en una relación Al/SiO_2 del 0,3% y ácido sulfúrico hasta alcanzar un pH de 6,5. La papilla resultante (que tiene un extracto seco del 11%) se atomiza mediante un atomizador de turbinas.

Ejemplo 5

Se efectúa un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

40 una reacción de precipitación que utiliza silicato de sodio y ácido sulfúrico,

una etapa de filtración-lavado, mediante un filtro-prensa,

45 un secado mediante un atomizador a conductos.

La reacción de precipitación de la sílice se realiza mediante la sucesión de una mezcladora rápida de acero inoxidable de tipo Hartridge-Roughton, de diámetro de entrada d de 5 mm (figura), y de una cuba agitada (160 rpm) de acero inoxidable de volumen igual a 170 l, según las etapas siguientes.

50 Se introduce simultáneamente en la mezcladora rápida durante 8 minutos y 30 segundos una solución de silicato de sodio (de relación ponderal $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,45), que presenta una concentración de 50 g/l y una temperatura de 82°C, a un caudal de 384 l/h, y ácido sulfúrico, que presenta una concentración de 21 g/l y una temperatura de 82°C, a un caudal regulado a fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 4,0.

55 Este medio de reacción se recibe en la cuba agitada, en la que se introduce simultáneamente una solución de silicato de sodio a un caudal regulado a fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 4,4. La temperatura se mantiene a 82°C.

60 Al final de los 8 minutos y 30 segundos de adición simultánea, se cortan las alimentaciones de la mezcladora rápida y se introduce, en la cuba agitada, una solución de silicato de sodio hasta obtener un valor de pH igual a 8,0. La temperatura se lleva a 92°C y se mantiene a este valor hasta el final de la reacción.

65 Una nueva adición simultánea de silicato de sodio y de ácido sulfúrico se realiza durante 40 minutos en la cuba agitada, con un caudal de silicato de sodio de 35 l/h, a la concentración de 235 g/l, y un caudal de ácido sulfúrico, de concentración de 80 g/l, regulado a fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 8,0.

Al final de esta última adición simultánea, el medio de reacción se lleva a un pH de 4,0 en 5 minutos por ácido sulfúrico de concentración igual a 80 g/l.

5 La papilla obtenida se filtra y se lava sobre filtro-prensa (extracto seco de la torta del 20%). Después de la dilución, la torta obtenida se desintegra mecánicamente, añadiendo aluminato de sodio (relación ponderal $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,8), en una relación Al/SiO_2 del 0,3% y ácido sulfúrico hasta alcanzar un pH de 6,5. La papilla resultante (que tiene un extracto seco del 18,6%) se atomiza mediante un atomizador de conductos.

Ejemplo 6

10 Se efectúa un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

una reacción de precipitación que utiliza silicato de sodio y ácido sulfúrico,

15 una etapa de filtración-lavado, mediante un filtro-prensa,

un secado mediante un atomizador de turbinas.

20 La reacción de precipitación de la sílice se realiza mediante la secuencia de una mezcladora rápida de acero inoxidable de tipo Hartridge-Roughton, de diámetro de entrada d de 5 mm (figura), y de una cuba agitada (160 rpm) de acero inoxidable de volumen igual a 170 l, según las etapas siguientes.

25 Se introduce simultáneamente en la mezcladora rápida durante 8 minutos y 30 segundos una solución de silicato de sodio (de relación ponderal $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,45), que presenta una concentración de 50 g/l y una temperatura de 78°C , a un caudal de 376 l/h, y ácido sulfúrico, que presenta una concentración de 21 g/l y una temperatura de 78°C , a un caudal regulado a fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 3,9.

30 Este medio de reacción se recibe en la cuba agitada, en la que se introduce simultáneamente una solución de silicato de sodio a un caudal regulado a fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 4,1. La temperatura se lleva a 85°C .

35 Al final de los 8 minutos y 30 segundos de adición simultánea, se cortan las alimentaciones de la mezcladora rápida y se introduce, en la cuba agitada, una solución de silicato de sodio hasta obtener un valor de pH igual a 8,0. La temperatura se lleva a 92°C y se mantiene a este valor hasta el final de la reacción.

Una nueva adición simultánea de silicato de sodio y de ácido sulfúrico se realiza durante 40 minutos en la cuba agitada, con un caudal de silicato de sodio de 33 l/h, a la concentración de 235 g/l, y un caudal de ácido sulfúrico, de concentración de 80 g/l, regulado a fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 8,0.

40 Al final de esta última adición simultánea, el medio de reacción se lleva a un pH de 3,9 en 5 minutos por ácido sulfúrico de concentración igual a 80 g/l.

45 La papilla obtenida se filtra y se lava sobre filtro-prensa (extracto seco de la torta del 20%). Después de la dilución, la torta obtenida se desintegra mecánicamente, añadiendo aluminato de sodio (relación ponderal $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,8), en una relación Al/SiO_2 del 0,3% y ácido sulfúrico hasta alcanzar un pH de 6,5. La papilla resultante (que tiene un extracto seco del 11%) se atomiza mediante un atomizador de turbinas.

Ejemplo 7

50 Se efectúa un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

una reacción de precipitación que utiliza silicato de sodio y ácido sulfúrico,

55 una etapa de filtración-lavado, mediante un filtro-prensa,

un secado mediante un atomizador de turbinas.

60 La reacción de precipitación de la sílice se realiza mediante la secuencia de una mezcladora rápida de acero inoxidable de tipo Hartridge-Roughton, de diámetro de entrada d de 5 mm (figura), y de una cuba agitada (160 rpm) de acero inoxidable de volumen igual a 170 l, según las etapas siguientes.

65 Se introduce simultáneamente en la mezcladora rápida durante 8 minutos y 30 segundos una solución de silicato de sodio (de relación ponderal $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,45), que presenta una concentración de 50 g/l y una temperatura de 86°C , a un caudal de 376 l/h, y ácido sulfúrico, que presenta una concentración de 21 g/l y una temperatura de 86°C , a un caudal regulado a fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 3,9.

ES 2 650 237 T3

Este medio de reacción se recibe en la cuba agitada, en la que se introduce simultáneamente una solución de silicato de sodio a un caudal regulado a fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 4,1. La temperatura se mantiene a 86°C.

5 Al final de los 8 minutos y 30 segundos de adición simultánea, se cortan las alimentaciones de la mezcladora rápida y se introduce, en la cuba agitada, una solución de silicato de sodio hasta obtener un valor de pH igual a 8,0. La temperatura se lleva a 92°C y se mantiene a este valor hasta el final de la reacción.

10 Una nueva adición simultánea de silicato de sodio y de ácido sulfúrico se realiza durante 40 minutos en la cuba agitada, con un caudal de silicato de sodio de 32 l/h, a la concentración de 235 g/l, y un caudal de ácido sulfúrico, de concentración de 80 g/l, regulado a fin de mantener el pH del medio de reacción a un valor de 8,0.

15 Al final de esta última adición simultánea, el medio de reacción se lleva a un pH de 4,0 en 5 minutos por ácido sulfúrico de concentración igual a 80 g/l.

20 La papilla obtenida se filtra y se lava sobre filtro-prensa (extracto seco de la torta del 20%). Después de la dilución, la torta obtenida se desintegra mecánicamente, añadiendo aluminato de sodio (relación ponderal $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,8), en una relación Al/SiO₂ del 0,3% y ácido sulfúrico hasta alcanzar un pH de 6,5. La papilla resultante (que tiene un extracto seco del 11%) se atomiza mediante un atomizador de turbinas.

Los procedimientos ejemplificados anteriores presentan una productividad muy satisfactoria en sílice.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de sílice precipitada del tipo que comprende la reacción de un silicato con un agente acidificante, mediante lo cual se obtiene una suspensión de sílice precipitada, después la separación y el secado de esta suspensión, caracterizado por que la precipitación se realiza de la siguiente manera:
- (i) se añade simultáneamente silicato y el agente acidificante en una mezcladora rápida, preferentemente en modo continuo, siendo el pH del medio de reacción (pH_1) comprendido entre 2 y 5,5, en particular entre 2 y 5, siendo el tiempo de paso en la mezcladora rápida inferior a 1 segundo, en particular inferior a 0,5 segundo, por ejemplo de cómo máximo 0,3 segundo,
- (ii) se introduce el medio de reacción procedente de la etapa (i) en al menos un reactor agitado, en particular en modo semi-continuo, siendo el pH del medio de reacción (pH_2) en el reactor regulado entre 2 y 5,5, en particular entre 2 y 5, preferentemente con $pH_2 \geq pH_1$,
- (iii) se añade al medio de reacción obtenido al final de la etapa (ii), en el reactor agitado, silicato hasta obtener un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 7 y 10, en particular entre 7,5 y 9,5,
- (iv) se añade al medio de reacción obtenido al final de la etapa (iii), en el reactor agitado, simultáneamente, silicato y el agente acidificante, de tal manera que el pH del medio de reacción se mantenga entre 7 y 10, en particular entre 7,5 y 9,5,
- (v) se detiene la adición del silicato siguiendo al mismo tiempo la adición del agente acidificante en el medio de reacción del reactor agitado hasta obtener un valor del pH del medio de reacción en el reactor agitado inferior a 6, preferentemente comprendido entre 3 y 5,5, por ejemplo comprendido entre 3 y 5
- y por que el conjunto de la precipitación se realiza entre 70 y 95°C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicha mezcladora rápida se selecciona entre las mezcladoras (o tubos) en T o en Y simétricas, las mezcladoras (o tubos) en T o en Y asimétricas, las mezcladoras de chorros tangenciales, las mezcladoras Hartridge-Roughton, las mezcladoras vorticiales, las mezcladoras de rotor-estator.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que dicha mezcladora rápida es una mezcladora de chorros tangenciales, Hartridge-Roughton o vorticial, que comprende una cámara que tiene al menos dos admisiones tangenciales por las cuales entran separadamente el silicato y el agente acidificante y una salida axial por la cual sale el medio de reacción.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que las dos admisiones tangenciales están situadas simétricamente, y de manera opuesta, con respecto al eje central de dicha cámara.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que, en la etapa (ii), a fin de regular el pH del medio de reacción (pH_2) en el reactor entre 2 y 5,5, en particular entre 2 y 5 se añade, simultáneamente al medio de reacción procedente de la etapa (i), el agente acidificante o, preferentemente, silicato o un agente basificante.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que pH_1 y pH_2 están comprendidos entre 2,5 y 5, en particular entre 3 y 4,5, por ejemplo entre 3,5 y 4,5.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que $pH_2 \geq pH_1$.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la temperatura del medio de reacción está comprendida entre 70 y 86°C durante unas etapas (i) y (ii).
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la temperatura del medio de reacción se lleva, durante la etapa (iii), hasta un valor comprendido entre 85 y 95°C, después se mantiene a este valor durante las etapas (iv) y (v).
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que dicha mezcladora rápida es una mezcladora de chorros tangenciales, Hartridge-Roughton o vorticial, que comprende una cámara que tiene al menos dos admisiones tangenciales por las cuales entran separadamente el silicato y el agente acidificante y una salida axial por la cual sale el medio de reacción, siendo las dos admisiones tangenciales preferentemente situadas simétricamente con respecto al eje central de dicha cámara.

FIG. 1

