



402045

Int. Cl.: C01B

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C  
CLASE \_\_\_\_\_  
SUBCLASE \_\_\_\_\_

M E M O R I A   D E S C R I P T I V A

PARA UNA SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA A FAVOR DE LA SOCIETE FRANCAISE DES SILICATES SPECIAUX SIFRANCE, DE NACIONALIDAD FRANCESA, DOMICILIADA EN PARIS ( FRANCIA) 8 rue Lincoln

s o b r e :

" PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE SILICE PRECIPITADA "

& & & & & & & & &

El presente invento está relacionado con nuevos procedimientos de fabricación de sílice precipitada.

De acuerdo con las disposiciones de la materia anterior, se obtiene sílice precipitada haciendo reaccionar un silicato alcalino, tal como el silicato de sodio, con un ácido, en condiciones que influyen sobre las propiedades de la sílice finalmente obtenida; así es como la elección de la concentración del silicato inicialmente utilizado ejerce una influencia importante sobre las propiedades de la sílice finalmente obtenida, lo mismo que la elección del ácido, débil o fuerte, y su concentración; la sucesión de la adición de reactivos en el medio de reacción, su velocidad de adición, la agitación a la que se puede someter el medio de reacción, la temperatura a la que tiene lugar la reacción; juegan igualmente papeles determinantes sobre las propiedades del producto final

En particular, para obtener sílices utilizables como cargas en los cauchos,

5

10

402045



es decir, cuya superficie específica sea de alrededor de  $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ , por adición continua de ácido al silicato, se puede operar a temperatura elevada durante un tiempo breve o a temperatura más baja, durante un tiempo más largo, o bien, incluso, se pueden añadir al silicato sales solubles tales como el cloruro de sodio, por ejemplo, Sin embargo, en el caso de que se trabaje a temperaturas elevadas, durante un tiempo breve, es difícil obtener productos que presenten superficies específicas determinadas dentro de límites suficientemente estrechos; en los otros dos casos, se tropieza con la dificultad de la dispersión del ácido durante la fase de gelificación así como con la necesidad de estabilizar la superficie específica procediendo a realizar un calentamiento costoso y de larga duración; además, operando a baja temperatura y durante un espacio prolongado, la productividad que se obtiene es débil, y en el caso en el que se utilice cloruro en la reacción, se está en la obligación de volver a repetir el ciclo de las aguas madres que contienen cloruro.

Pues bien, como la fase de gelificación corresponde al momento más importante de la reacción, en el curso del cual se determinan las características del producto final, es muy importante que la mezcla sea homogénea durante esta fase; en consecuencia, se ha propuesto resolver el problema planteado por la dispersión del ácido durante la fase de gelificación, añadiendo el ácido al silicato, a velocidad variable, según las modalidades siguientes: adición, en principio, rápida, después lenta, durante el periodo de gelificación continuando así, hasta que más de la mitad del ácido total haya sido añadida; después de lo cual se añade más rápidamente el resto del ácido.

Por otra parte, se han propuesto diversos procedimientos de fabricación en continuo de sílice precipitada: en particular se ha previsto introducir directamente los reactivos, a saber, el silicato y el ácido, en un mismo reactor en el cual se les deja reaccionar durante un tiempo muy breve. Por otra parte se ha propuesto hacer reaccionar una mezcla de silicato y un electrolito indiferente frente a los productos que toman parte en la reacción, con un ácido, en un reactor homogéneo sometido a agitación.



24

Se ha propuesto, igualmente, realizar la reacción en una serie de zonas de reacción, efectuándose la adición del ácido de manera que permita realizar la uniformidad de la reducción de la alcalinidad en cada zona.

5 Otro procedimiento de fabricación en continuo de sílice precipitada anteriormente conocido, propone realizar la reacción bajo presión para acelerar las velocidades de reacción y el tiempo de paso en el reactor, para permitir un crecimiento regular de las partículas.

10 No obstante, los procedimientos en continuo tienen por incongenite común dar lugar a la formación de productos en los que es muy difícil regular la repartición granulométrica en el interior de límites estrechos, como sería deseable, en efecto.

15 El presente invento tiene por objeto suministrar procedimientos de fabricación de pigmentos de sílice que tienen una curva de repartición granulométrica estrecha y que presentan una gran superficie específica para un debil contenido de gel, permaneciendo constante esta superficie específica, despues del secado, sin requerir estabilización, así como en los pigmentos de sílice obtenidos por estos procedimientos.

20 El presente invento tiene como finalidad ofrecer un procedimiento de fabricación de sílices que presentan una superficie específica comprendida entre 100 y 600 m<sup>2</sup>/g, que no varían en el secado, por acción de un ácido fuerte sobre un silicato alcalino, caracterizado porque la adición del ácido fuerte al silicato alcalino se interrumpe de una a tres veces, teniendo lugar la primera interrupción cuando la relación molécula gramo SiO<sub>2</sub>/ Na<sub>2</sub>O alcanza 5,5 y queda ventajosamente comprendida entre 5,5, y 7.

25 Según un modo de realización ventajosa del procedimiento objeto del presente invento, la adición del ácido fuerte al silicato alcalino queda interrumpida de nuevo cuando la relación molécula gramo SiO<sub>2</sub>/ Na<sub>2</sub>O alcanza 10 y queda ventajosamente comprendida entre 10 y 25.

30 Según otro modo de realización ventajosa del procedimiento objeto del presente invento, se hace variar la temperatura del medio de reacción en el curso de dos fases de adición sucesivas del ácido fuerte al silicato, separadas por una

402045



interrupción.

Según un tercer modo de realización ventajosa del procedimiento objeto del presente invento, se hace variar la velocidad de adición del ácido según una Ley tal que la variación de la alcalinidad residual del medio en función del tiempo sea constante.

Siguiendo una modalidad ventajosa de este modo de realización, se hace variar el valor de esta constante de una fase de adición del ácido a la otra.

Siguiendo otro modo de realización ventajosa del procedimiento objeto del invento, la fabricación de sílices precipitadas se realiza en continuo en una sucesión de zonas de las que cada una corresponde a una etapa determinada de la precipitación, siendo objeto la adición del ácido de por lo menos una primera interrupción en una de estas zonas cuando la relación molécula gramo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  es igual o superior a 5,5, mientras que en la zona que precede a aquella en la que tiene lugar la primera interrupción de la adición del ácido en la cual la relación molécula gramo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  está comprendida entre 4,5 y 5,5 la reacción entre el ácido y el silicato se realiza en condiciones tales que no se produce gelificación.

Siguiendo un modo de realización preferida del procedimiento en continuo, la zona de reacción del ácido sobre el silicato que corresponde a una relación molécula gramo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , comprendida entre 4,5 y 5,5, es una zona de avance por símbolo, que impide así la formación del gel.

El caracter crítico de las relaciones molécula gramo mencionadas en el texto que precede surge muy claramente del estudio de los fenómenos observados con ocasión de las diferentes etapas de avance de la reacción de policondensación de los ácidos silícicos que resulta de la acción de un ácido sobre un silicato alcalino.

En efecto, hasta las relaciones moléculas gramos 4,3 a 5, el silicato monómero se transforma en sílices oligómeras con una velocidad poco más o menos constante ( es necesario precisar que se dá el nombre de oligómeros a las sí-



1972

402045

lices en estado coloidal que comprenden partículas de 10 Å y más, que se aglomeran bajo la forma de polímeros centrifugales que se separan de los oligómeros por centrifugación, pero que no son filtrables, o bajo la forma de un precipitado cuyo grado de aglomeración es tal que la sílice obtenida es filtrable). Cuando la velocidad de policondensación es más rápida que la velocidad de acidificación, se obtiene, en todo momento, la transformación inmediata del silicato acidificado en oligómeros.

La segunda etapa corresponde a las relaciones molécula gramo de 4,5 a 5,5; está caracterizada por la aparición de la opalescencia, seguida de un crecimiento rápido de la viscosidad. En el curso de esta etapa, el silicato monómero continua transformándose en oligómeros, que se aglomeran en polímeros que precipitan.

En el curso de esta segunda etapa, las características de temperatura y de concentración son muy críticas, y las velocidades de aglomeración son muy elevadas. Se debe subrayar que esta etapa comienza en el momento en el que la cantidad de oligómeros es máxima y acaba en el punto en el que esta cantidad ha disminuido muy rápidamente; igualmente, en el curso de esta etapa, la formación de polímeros pasa por un máximo y decrece muy rápidamente.

Si se detiene la acidificación en el curso de esta etapa, la concentración en silicato monómero no varía ( la reacción de la policondensación es, pues, más rápida que la acidificación) y, los oligómeros, así como los polímeros, continúan aglomerándose para dar el precipitado.

La tercera etapa corresponde a las relaciones molécula gramo 5,5 a 15 y a 25; en el curso de esta etapa, solamente el monómero y el precipitado se encuentran prácticamente en presencia.

Hasta las relaciones molécula gramo 8 a 10, las velocidades de reacción son más elevadas de lo que son a continuación.

Si se detiene la acidificación, en el curso de esta tercera etapa, la concentración en monómeros no varía, pero la superficie del producto final queda reducida y el gel se transforma en agregados de partículas de forma

402045



esférica, por peptización.

5 La cuarta etapa corresponde a las relaciones molécula gramo 15 - 25 hasta el infinito ( Na<sub>2</sub>O = 0); en el curso de esta etapa, la totalidad de la sílice se encuentra bajo la forma de precipitado y el hidróxido de sodio encerrado queda neutralizado.

10 El procedimiento conforme con el presente invento queda realizado, ventajosamente, pero no de modo limitado, utilizando un silicato alcalino anhidro cuya concentración esté comprendida entre 100 y 200 g/litro de silicato y cuya relación molécula gramo SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O esté comprendida entre 1 y 4 y, utilizando un ácido cuya concentración sea tal que la concentración final de SiO<sub>2</sub> quede comprendida entre 50 y 100 g/ litro y, la temperatura de la reacción se mantenga ventajosamente entre 40 y 95° C.

15 En conformidad con el invento, la duración total de la adición del ácido al silicato se halla ventajosamente comprendida entre 40 y 180 minutos, y las interrupciones de la citada adición que son del número de 1 a 3, tienen una duración de por lo menos 5 minutos y ventajosamente suponen del orden de 5 a 30 minutos.

20 Siguiendo una modalidad preferida del invento, el ácido se añade al silicato a una velocidad variable, siguiendo una ley tal que la alcalinidad residual y la concentración de la sílice total decrecen en proporción lineal y en función del tiempo de la reacción de acuerdo con la ecuación :

$$D = \frac{V_i \left( \frac{C_i}{62} + \frac{C_a}{98} \right) \frac{C_i}{62}}{T \left( \frac{C_i}{62} + \frac{C_a}{98} - \frac{C_i \times t}{62 \times T} \right)^2}$$

25 en la cual :

D = consumo en un tiempo t cualquiera

V<sub>i</sub>= volumen de silicato inicial expresado en litros

C<sub>i</sub>= concentración en Na<sub>2</sub>O del silicato inicial expresado en g/litro

C<sub>a</sub>= concentración del ácido utilizado, expresado en g/litro

30 T = tiempo total de la reacción

t = tiempo

402045

24



Además de las aptitudes que preceden, el invento comprende todavía otras aptitudes que surgen de la descripción que sigue a continuación.

5 El presente invento examina particularmente los procedimientos de fabricación de sílice precipitada de acuerdo con las aptitudes que preceden, así como los medios propios para la utilización y la realización de estos procedimientos, los procedimientos de conjunto en los cuales se incluyen los procedimientos conformes con el presente invento, los productos obtenidos utilizando estos procedimientos y los materiales en los cuales se incluyen los citados productos.

10 El invento podrá comprenderse mejor con ayuda del complemento de descripción que sigue a continuación, refiriéndose a ejemplos de utilización que se exponen únicamente a título de aclaración del objeto del invento, sin ningún carácter limitativo.

EJEMPLO 1

15 I - En un reactor de 200 litros agitado, se añade a consumo constante 99,7 litros de silicato que tenga una concentración de 145,3 g/litro de  $\text{SiO}_2$  y 42,9 g/litro de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 84,3 litros de ácido sulfúrico de densidad igual a 1.050, manteniendo la temperatura a 63° C. Al cabo de 28 minutos de adición del ácido, es decir, cuando la relación molécula gramo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  alcance 5,5, se detiene la adición de ácido durante 10 minutos, al cabo de los cuales se vuelve a efectuar la adición del ácido a velocidad constante hasta que el medio de reacción haya alcanzado la relación molécula gramo de 10. Se detiene entonces, la adición durante 20 minutos, al final de los cuales se la vuelve a efectuar hasta que el pH del medio de reacción sea igual a 5; entonces se filtra, después se lava el gel, se le seca y se tritura.

25 II - A título comparativo, se prepara la sílice según las modalidades clásicas anteriormente conocidas procediendo de la manera siguiente :

30 Se añade a consumo constante, en un reactor de 200 litros agitado que contenga 99,7 litros de silicato cuya concentración en  $\text{SiO}_2$  es de 145,3 g/litro y la concentración en  $\text{Na}_2\text{O}$  de 42,9 g/litro, 84,3 litros de ácido sulfúrico de densidad = 1,050, en el espacio de 60 minutos, manteniendo la temperatura a 76° C. Se detiene la adición del ácido cuando el pH del medio de reacción alcanza el

402045



valor 5 ; se procede entonces a efectuar la estabilización manteniendo la temperatura a 99° C durante una hora, después se filtra, se lava el producto y se seca.

Los productos obtenidos procediendo respectivamente según I y según II presentan las características siguientes que se deducen del Cuadro 1 que sigue a continuación :

5

Cuadro 1

	: Contenido en Kgs : Superficie específica después del secado			
	: del gel por Kg de:	en la estufa	: en el atomizador:	por desecación a bajas temperaturas.
: producto acabado :	:	:	:	:
:	:	:	:	:
10 Producto I :	:	:	:	:
de acuerdo con: 4 :	357 m <sup>2</sup> /g	:	362 m <sup>2</sup> /g	:
el invento :	:	:	:	:
Producto II :	5 :	190 m <sup>2</sup> /g	:	230 m <sup>2</sup> /g
				300 m <sup>2</sup> /g

EJEMPLO 2

15

X

Se añade a consumo constante, en un reactor de 200 litros agitado, que contiene 99,7 litros de silicato cuya concentración en SiO<sub>2</sub> es de 145,3 g/litro y la concentración en Na<sub>2</sub>O de 429 g/litro, 84,3 litros de ácido sulfúrico de densidad = 1,050, manteniendo la temperatura a 73° C. Cuando la relación molécula gramo SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O alcanza el valor 5,5, se detiene la adición de ácido durante 10 minutos, calentando hasta 86° C; al cabo de estos 10 minutos de interrupción, se vuelve a efectuar la adición del ácido manteniendo la temperatura a 86° C, hasta que el pH del medio de reacción haya alcanzado el valor 5. Entonces se filtra, después se lava el gel, se le seca y se tritura. Después del secado en el atomizador, la superficie específica del producto es de 320 m<sup>2</sup>/g y el contenido en gel es de 4,5 por Kilo de producto acabado.

20

25

EJEMPLO 3

En un reactor de 200 litros que contenga el silicato del ejemplo 1, I -, se añade el ácido a velocidad variable de tal manera que  $\frac{dNa_2O}{dt}$  y luego  $\frac{dSiO_2}{dt}$  sean constantes; en el caso descrito en el presente ejemplo,  $dNa_2O$ , que es constante, es igual a 0,715. Cuando la relación molécula gramo SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O alcanza

30

402045



5,5, se detiene la adición de ácido durante 10 minutos. Al cabo de estos 10 minutos, de detención, se vuelve a comenzar la adición de ácido hasta que el pH del medio de reacción haya alcanzado el valor 5, después se filtra, se lava la pasta obtenida y se la seca. La curva de variación de consumo de ácido en función del tiempo se representa en la Figura 1, en la cual la curva A representa la curva de variación del consumo de ácido comparada con el consumo constante B. En el trazado de esta curva no se han tenido en cuenta los 10 minutos de detención. La temperatura de la reacción es de 68° C.

Se seca el producto en el atomizador y se le tritura.

El contenido en gel es de 4,25 Kg de agua por Kg de producto acabado. La superficie específica del producto secado en el atomizador es de 284 m<sup>2</sup>/g. Su curva de repartición granulométrica está representada en la Figura 2, por comparación con una sílice conocida del comercio, triturada en las mismas condiciones. La curva de repartición acumulativa ha sido determinada según la técnica de BAHCO; la curva relativa a la sílice obtenida de acuerdo con el invento está designada por la referencia 1, mientras que la curva relativa a la sílice conocida del mercado está designada por la referencia 2. La comparación de las curvas de la Figura 2 hace aparecer un cierto número de datos que son reunidos en el Cuadro 2 que sigue a continuación:

CUADRO 2

Comparación de las reparticiones granulométricas, determinadas según BAHCO, de la sílice 1 conforme al invento y de una sílice 2 conocida en el comercio.

1	:	2
repartición estrecha	:	Repartición ancha
Diámetro medio al 50 % = 5 μ	:	Diámetro medio al 50 % = 9 μ (73 % > 5 μ)
Sin partículas gruesas 0 % > 17,9 μ	:	Presencia de partículas gruesas 25,5 % > 17,9 μ
Tipo medio de partículas finas 14 % < 2,3 μ	:	Tipo débil de partículas finas 7,5 % < 2,3 μ

402045



EJEMPLO 4

Se realiza el procedimiento conforme al invento en continuo, siguiendo un esquema general ilustrado en la Figura 3 que se encuentra como anejo y que se explica de la manera siguiente.

La reacción se realiza en una sucesión de zonas en las que cada una corresponde a una etapa determinada de la precipitación:

5 - En la zona I se añade el ácido hasta que se alcanza la relación molécula gramo  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  de un valor de 4,3 a 5, sin esperar, sin embargo a la formación del gel, pero aproximándose al punto de opalescencia.

10 - En la zona II se desarrolla la etapa más importante de la reacción, en el curso de la cual precipita la mayor parte del producto. En esta zona, las velocidades de reacción son muy elevadas y las condiciones de concentración en  $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$  de concentración en sales y de temperatura son críticas, pues ellas determinan la calidad del producto final, de manera que es preciso observar un avance de émbolo con ocasión del paso del estado final de la zona I al estado final de la zona II, es decir, una relación molécula gramo de alrededor del 5,5. Se consigue esto por todos los medios apropiados, y en particular enviando el silicato procedente de la zona I en un tubo mezclador de la clase "STATIC-MIXER" descrito en la patente americana 3.286.992, o en cualquier otra clase de reactor tubular en el cual el frente de velocidades de los líquidos es paralela. En tal reactor, el silicato reacciona con el ácido de manera idéntica a la del procedimiento en discontinuo.

15 - En la zona III A, el producto resultante permanece a continuación sin adición de ácido en una serie de reactores homogéneos perfectos 5, en los cuales el tiempo de permanencia es de por lo menos dos minutos. Una vez que ha terminado el periodo de gelificación, se añade el ácido en una serie de reactores 6, para llegar a alcanzar una relación molécula gramo comprendida entre 6 y 9, lo que corresponde de una manera sensible a alrededor del 50 % de acidificación.

25 - En la zona III B, se añade el ácido hasta que se haya alcanzado una relación molécula gramo  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  de 10, lo que corresponde a alrededor del 65% de acidificación, es decir un pH de 10, continuando siempre manteniendo una re-

402045



partición estrecha de los tiempos de permanencia, pues las velocidades de policondensación son todavía muy elevadas, después de lo cual se observa un tiempo de permanencia de por lo menos 10 minutos en dos reactores 8 en serie. Estos son seguidos de reactores 9 en los cuales la relación molécula gramo de la mezcla se sitúa entre 15 y 25 (alrededor del 80 % de acidificación, es decir, pH 9). El periodo de interrupción del 10 minutos se puede observar en cualquier parte de la zona III B, incluso al fin de este periodo.

- En la zona IV, se añade el resto del ácido hasta la completa neutralización y se dispone la sustancia hervida final obtenida a un pH de 4 a 5. Esto se puede hacer en dos reactores 10 en serie; en esta zona no es ya necesaria una cuidada distribución del tiempo de permanencia.

Los tiempos de reacción son los del procedimiento en discontinuo.

Igualmente se puede añadir, en el procedimiento en continuo, el ácido siguiendo la misma ley de acidificación que en el procedimiento en discontinuo, es decir, a una velocidad variable tal que la velocidad de desaparición del  $\text{Na}_2\text{O}$ , y partiendo, la disminución de la concentración en  $\text{SiO}_2$ , sean constantes; igualmente, se puede trabajar, después de la zona II, a temperaturas diferentes de las de la zona I y III, sin afectar prácticamente a las propiedades del producto final obtenido.

En el ejemplo de realización representado en la Figura 3, el ácido es añadido, hasta que se haya alcanzado la relación molécula gramo 4,5, en un reactor inyector, 3, seguido de un reactor tubular de 120 mm de diámetro y de 6 m de largo, por ejemplo, para dotar al conjunto del tiempo de permanencia en discontinuo, es decir, 28 minutos; después se añade el ácido para pasar a la relación molécula gramo de 5,5, en un "Static-Mixer" 4 que asegura el avance a émbolo a pesar de la viscosidad. Esta adición va seguida de un tiempo de permanencia de 12 minutos en dos reactores 5 en serie, en los cuales la adición del ácido se interrumpe.

La reacción queda en seguida continuada hasta alrededor del 65% de acidificación en un reactor-mezclador continuo o en una serie de reactores homogéneos perfectos 6, en los cuales la adición de ácido se hace en varios puntos.



Esta zona va seguida de dos reactores 8 en los cuales la mezcla de reacción permanece durante 12 minutos sin adición de ácido. La reacción se sigue a continuación en un reactor-mezclador continuo, o en una serie de reactores homogéneos perfectos 9, en los cuales el ácido se añade entres puntos, por ejemplo, hasta la neutralización de alrededor del 80 % de la alcalinidad (relación molécula gramo 17,5).

El resto del ácido se añade en dos reactores hasta que se haya alcanzado un pH de 5; entonces se filtra, después se lava el gel obtenido y se seca. La superficie específica de la sílice obtenida es de 350 m<sup>2</sup>/g para un contenido de agua 4,5 Kg por Kg de producto acabado.

Resulta de la descripción que precede de cualquiera que sean los modos de utilización, de realización y de aplicación adoptados, se obtienen procedimientos de fabricación de sílice precipitada que presentan en relación con los procedimientos anteriormente conocidos, ventajas importantes, de las cuales algunas ya han sido mencionadas más arriba.

Así como resulta de lo que precede, el invento no se limita únicamente a aquellos modos de utilización, de realización y de aplicación que se acaban de describir de manera más específica más arriba, comprende, por el contrario, todas las variantes que puedan aparecer al espíritu del Técnico en la materia sin apartarse del marco ni del alcance del presente invento.

N O T A

En resumen: La invención recae sobre las siguientes reivindicaciones :

1ª.- Procedimiento de fabricación de sílices que presentan una superficie específica comprendida entre 100 y 600 m<sup>2</sup>/g, que no varía en el secado, por acción de un ácido fuerte sobre un silicato alcalino, caracterizado porque la adición del ácido fuerte al silicato alcalino queda interrumpida de una a tres veces, teniendo lugar la primera interrupción cuando la relación molécula gramo SiO<sub>2</sub>/ Na<sub>2</sub>O alcanza 5,5 y queda ventajosamente comprendida entre 5,5 y 7.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la adición del ácido fuerte al silicato alcalino queda de nuevo interrumpida cuando la relación molécula gramo SiO<sub>2</sub>/ Na<sub>2</sub>O alcanza 10 y queda ventajosamente -

amc

402045



comprendida entre 10 y 25.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se hace variar la temperatura del medio de reacción en el curso de dos fases de adiciones sucesivas del ácido fuerte al silicato, separadas por una interrupción.

5

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 3, caracterizado porque se hace variar la velocidad de adición del ácido según una Ley tal que la variación de la alcalinidad residual del medio en función del tiempo sea constante.

10

5<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se hace variar el valor de la constante citada, de una fase de adición del ácido a la otra.

6<sup>a</sup>.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 5, caracterizado porque esto se realiza en discontinuo.

15

7<sup>a</sup>.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 5, caracterizado porque la fabricación de las sílices precipitadas se realiza en continuo en una sucesión de zonas en las que cada una corresponde a una etapa determinada de la precipitación, siendo objeto la adición del ácido de por lo menos una primera interrupción en una de estas zonas cuando la relación molécula gramo  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  es igual o superior a 5,5, mientras que en la zona que precede a aquella en la que tiene lugar la primera interrupción de la adición del ácido, en la cual la relación molécula gramo está comprendida entre 4,5 y 5,5, la reacción entre el ácido y el silicato se realiza en condiciones tales que no se produce gelificación.

20

8<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la zona de reacción del ácido sobre el silicato que corresponde a una relación molécula gramo  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  comprendida entre 4,5 y 5,5, es una zona de avance a émbolo que impide así, la formación del gel.

25

9<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el ácido se añade al silicato a una velocidad variable siguiendo una ley tal que la alcalinidad residual y la concentración de la sílice total decrecen linealmente

30

*mCe*

402045

24



en función del tiempo de reacción, en conformidad con la ecuación :

$$D = \frac{V_i \left( \frac{C_i}{62} + \frac{C_a}{98} \right) \frac{C_i}{62}}{T \left( \frac{C_i}{62} + \frac{C_a}{98} - \frac{C_i \cdot t}{62 \cdot x \cdot T} \right)^2}$$

en la cual :

5

D = consumo en un tiempo t cualquiera

V<sub>i</sub> = volumen de silicato inicial

C<sub>i</sub> = concentración en Na<sub>2</sub>O del silicato inicial expresado en g/litro

C<sub>a</sub> = concentración del ácido utilizado, expresado en g/litro

T = tiempo total de la reacción

t = tiempo

10

10ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 8, caracterizado porque se utiliza un silicato alcalino anhidro cuya concentración está comprendida entre 100 y 250 g/litro de silicato y cuya relación molécula gramo SiO<sub>2</sub>/ Na<sub>2</sub>O está comprendida entre 1 y 4.

15

11ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 9, caracterizado porque se utiliza un ácido fuerte tal como el ácido sulfúrico por ejemplo, cuya concentración es tal que la concentración final en SiO<sub>2</sub> está comprendida entre 50 y 100 g/litro.

20

12ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 10, caracterizado porque la temperatura de la reacción está comprendida entre 40 y 95° C.

25

13ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 11, caracterizado porque la duración total de la adición del ácido al silicato queda ventajosamente comprendida entre 40 y 180 minutos, y las interrupciones de la citada adición, que son del número de 1 a 3, tienen una duración de por lo menos 5 minutos y ventajosamente son del orden de 5 a 30 minutos.

30

*Handwritten initials*

14ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque los pigmentos de sílice presentan una superficie específica comprendida entre 100 y 600 m<sup>2</sup>/g para un contenido débil en gel, esta superficie específica permanece constante, después del secado, sin requerir la estabilización, cuyos pigmentos que se obtienen por el procedimiento según una cualquiera de las reivindi-

402045



1972

caciones de la 1 a la 13, presentan una curva de repartición granulométrica estrecha.

15ª.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE SILICE PRECIPITADA.

Según se describe en esta memoria que consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara y dibujos.

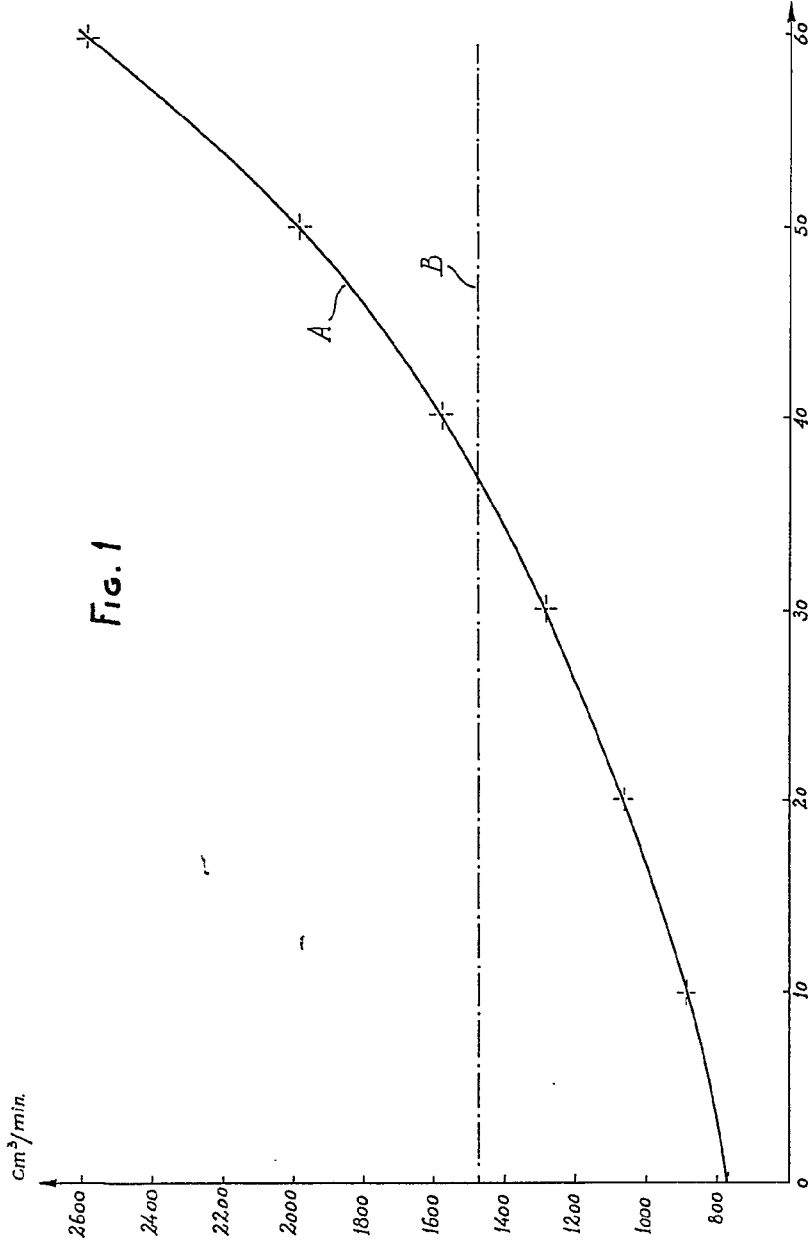
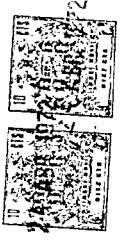
Madrid 24 de Abril de 1.972

CARLOS FERNANDEZ CADELA  
P.P.

GREGORIO DE LOS RIOS

mlc

402045



Escala Variable  
Madrid 24 abril 1972  
FERNANDEZ CARBELAS  
P.P.

402045

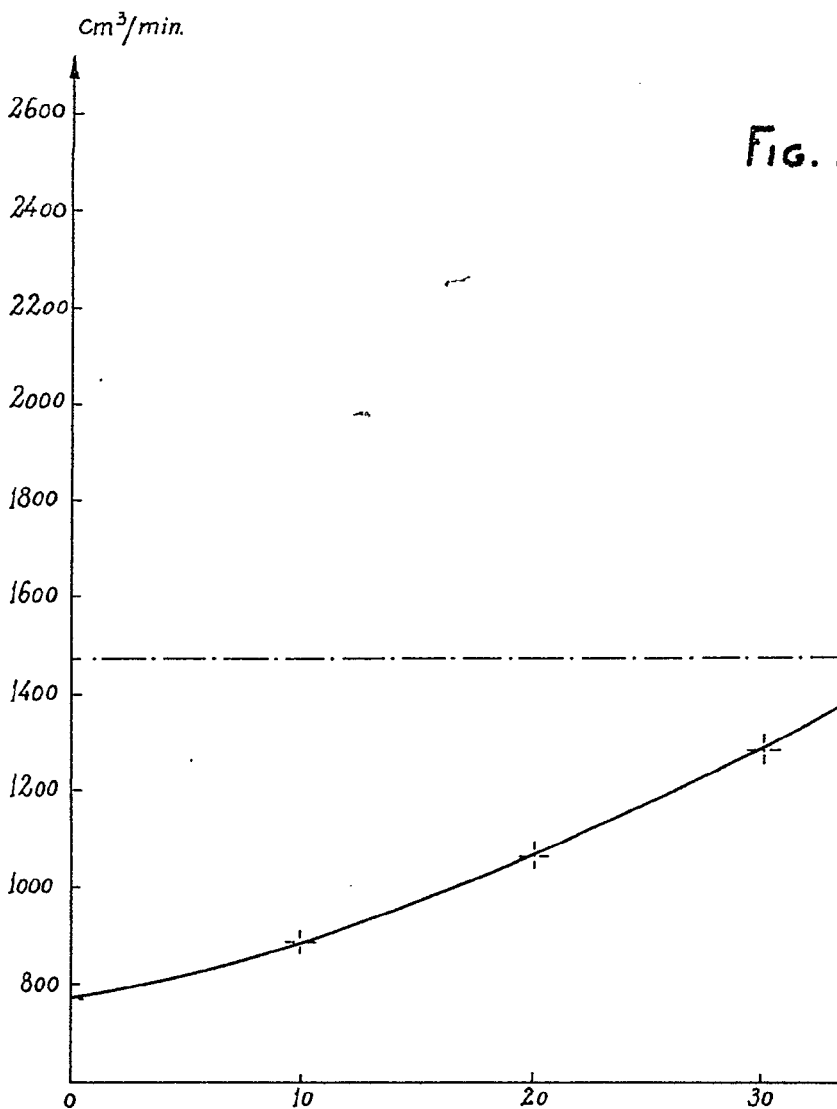
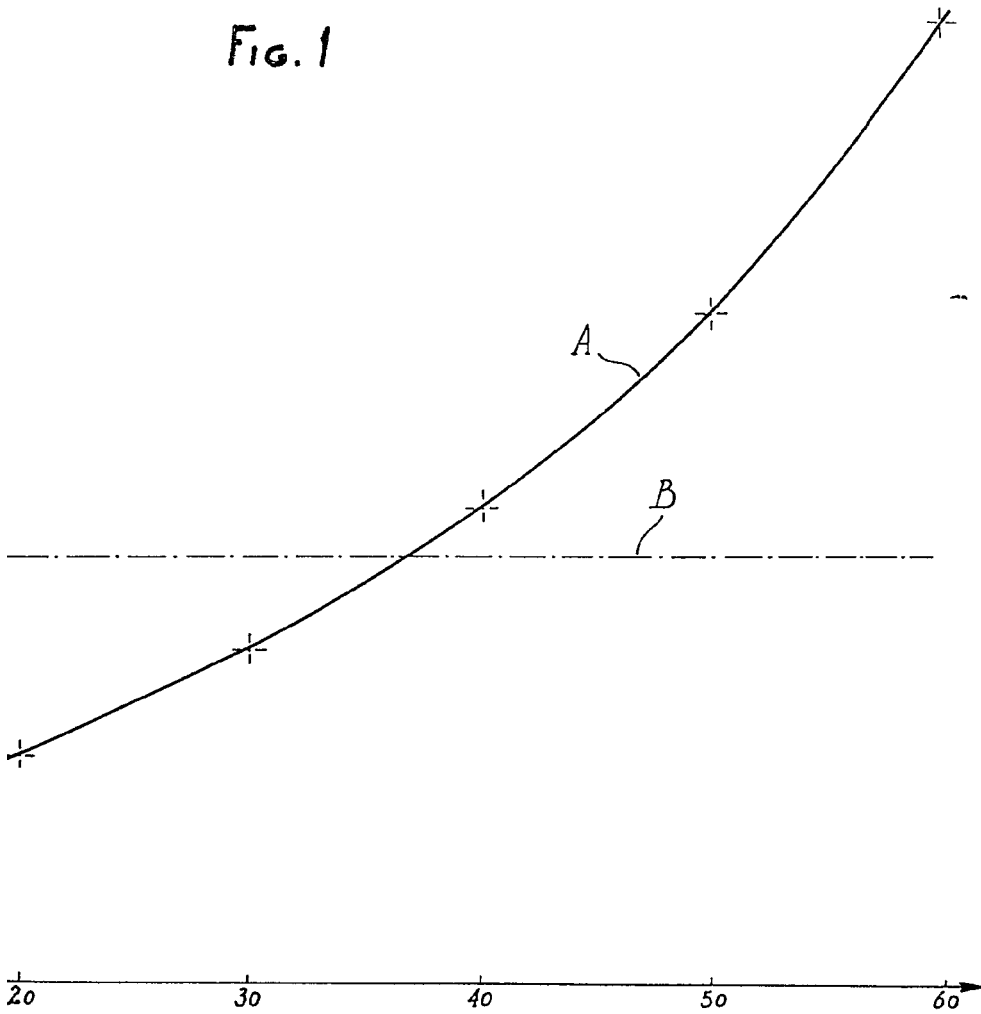


Fig. 1



Fig. 1



Escale Variable  
Madrid 24 abril 1972

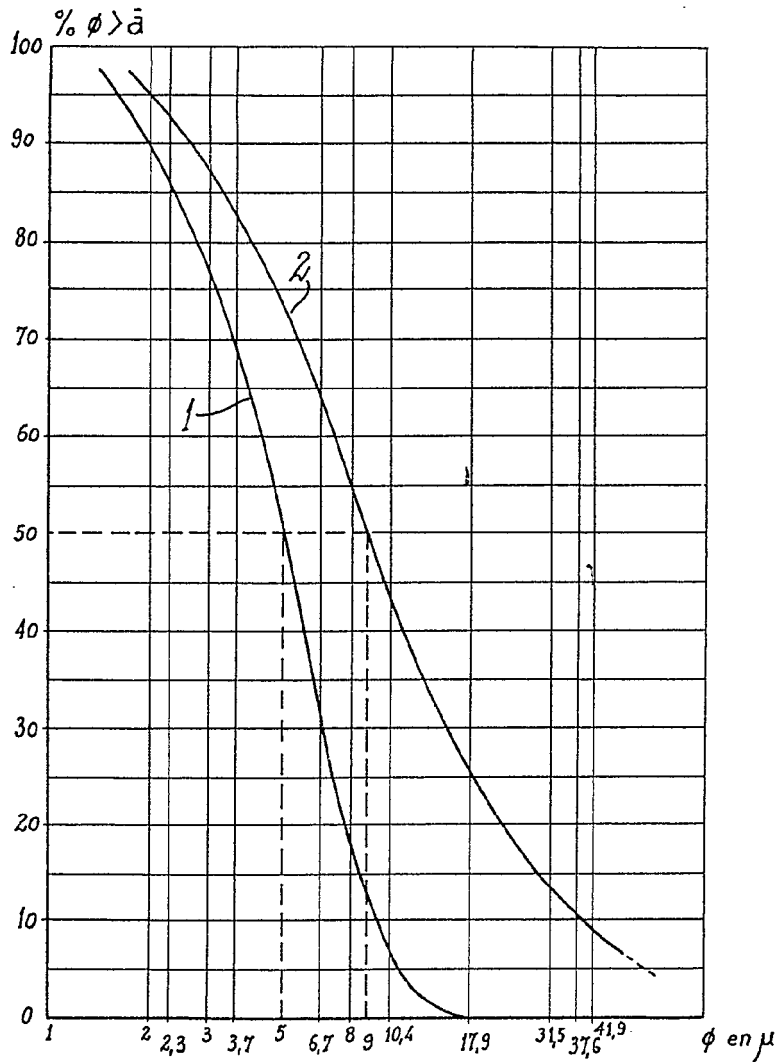
FERNANDEZ CARDEAS

P P

# 402045



FIG. 2



Escala variable  
Madrid 24 abril 1972

CARLOS FERNANDEZ CANDELAS  
P. P.

402045

1972

402045

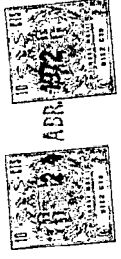
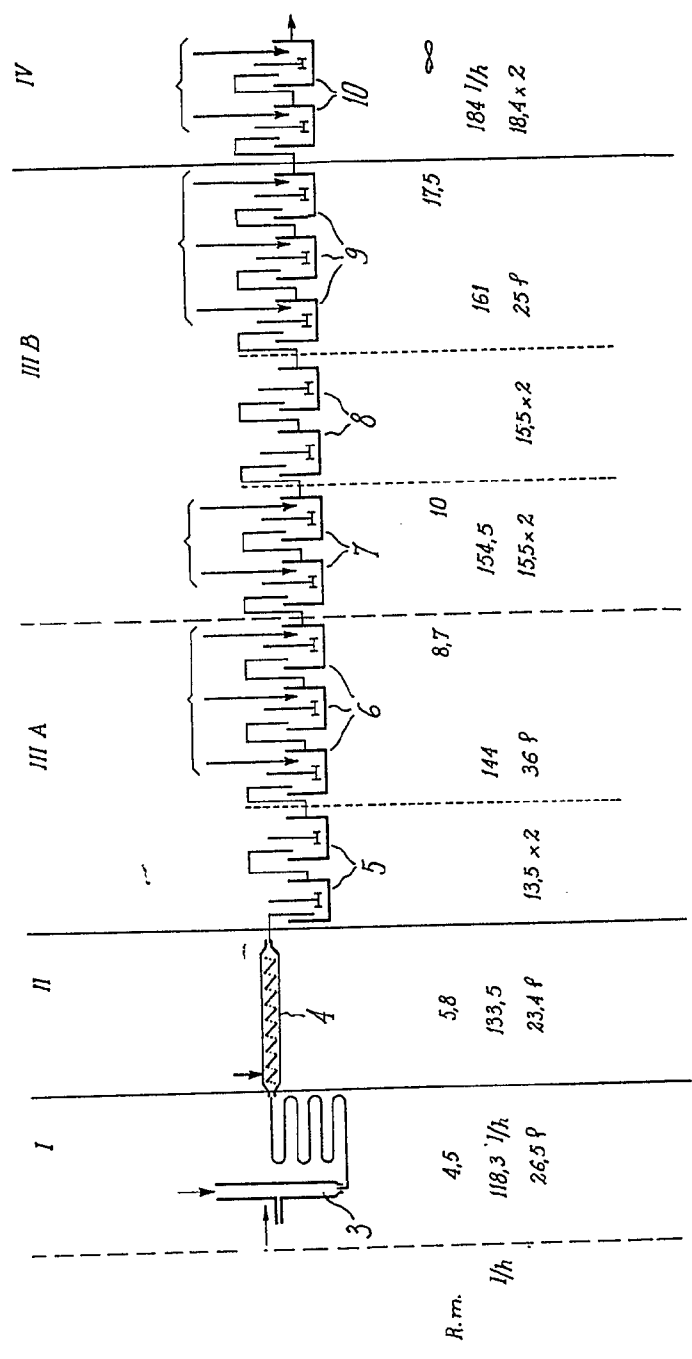
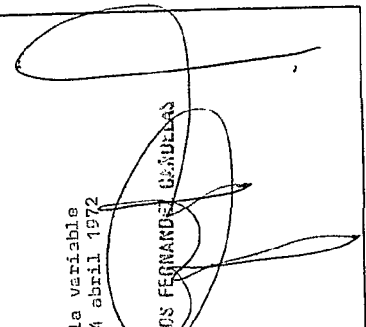


Fig. 3



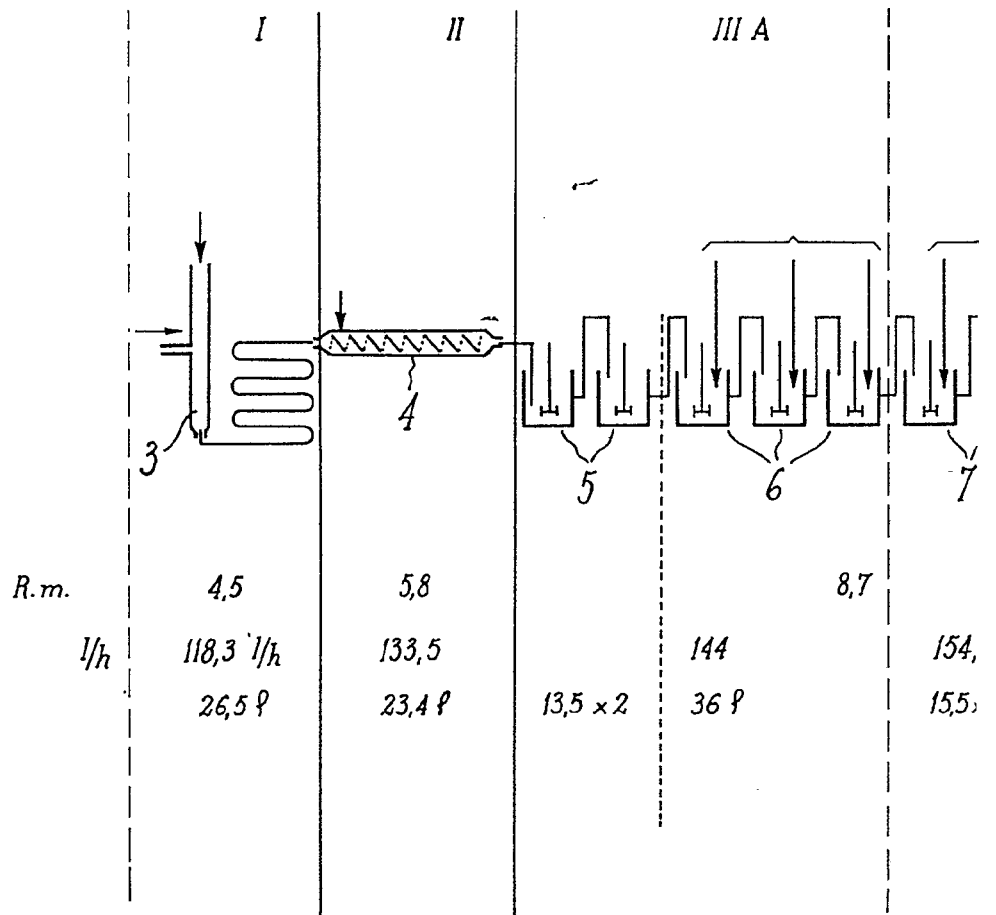
Escala variable  
Madrid 24 abril 1972

CAN DE FERNANDEZ CASADELLAS  
P. P.



402045

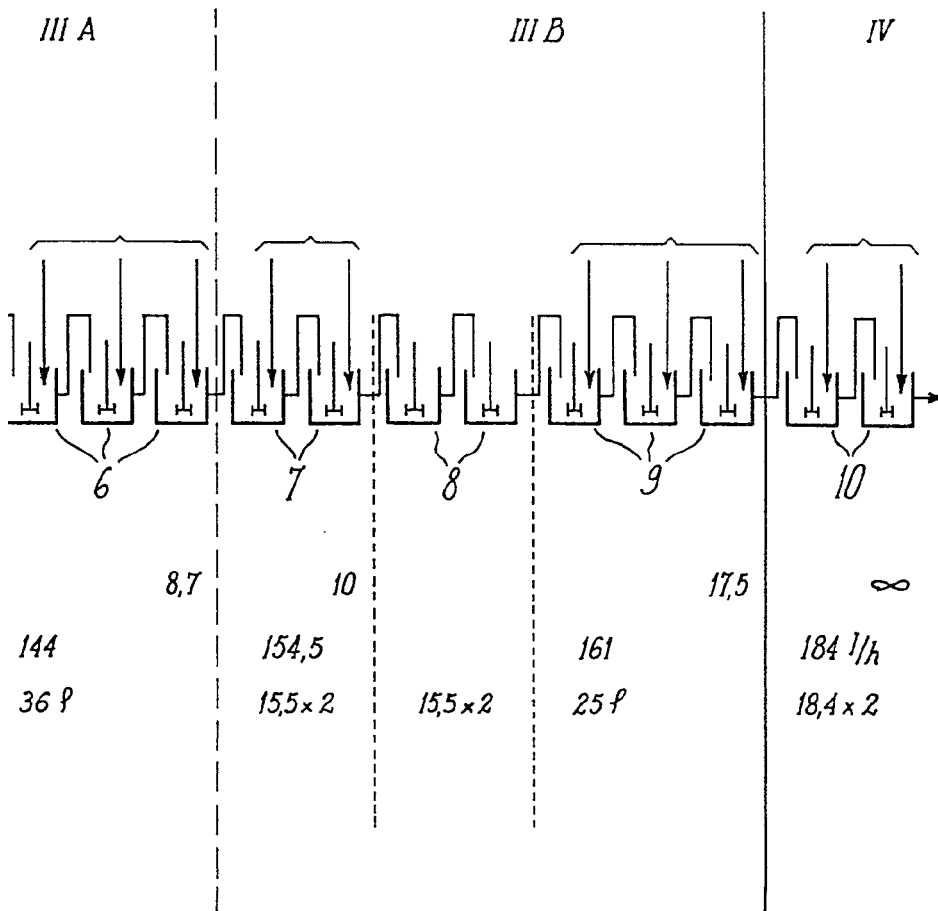
Fig. 3



402045



Fig. 3



Escala variable  
Madrid 24 abril 1972

CARLOS FERNANDEZ CARDELLAS  
P. P.

