



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO 430.647	10 A1
	22 FECHA DE PRESENTACION 3.10.74.	

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
402.928	3 de octubre de 1.973	EE.UU. de A.
403.129	3 de octubre de 1.973	EE.UU. de A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09C, A61K	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PIMENTOS AMORFOS A BASE DE ACIDO SILICICO PRECIPITADO.		
71 SOLICITANTE (S) SOCIETE FRANCAISE DES SILICATES SPECIAUX "SIFRANCE"		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 25, quai Paul Doumer 92408, COURBEVOIE, Francia.		
72 INVENTOR (ES) M. Satish Kumar WASON		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO:		

PATENTE DE INVENCION

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PIGMENTOS AMORFOS  
A BASE DE ACIDO SILICICO PRECIPITADO.

-----

*Solicitante:* SOCIETE FRANCAISE DES SILICATES SPECIAUX  
"SIFRANCE", entidad francesa, residente en  
25, quai Paul Doumer, 92408, COURBEVOIE,  
Francia.

-----

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de pigmentos de sílice sintética precipitada que presentan un conjunto único de propiedades físicas y químicas.

5

Se conoce como se preparan pigmentos de síli

ce precipitada por acidificación de una solución acuosa de silicato mediante la ayuda de un ácido tal como el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico, etc.

5 Tales ejemplos de preparación de pigmentos de sílice, han sido ya descritos en las patentes americanas 3.110.606 y 3.582.379.

10 De modo general, se sabe que la naturaleza ó las características de los productos antes mencionados, que en la presente invención serán designados a veces simplemente por el término de "sílice", dependen de las condiciones específicas de reacción como, por ejemplo, el pH de reacción, la temperatura de reacción, etc.

Los pigmentos conocidos anteriormente se caracterizan porque presentan las propiedades siguientes:

15 - estructura elevada, aptitud para la retención de agua elevada, elevado índice de toma de aceite, débil índice de abrasión Valley, alta superficie específica y débil densidad en estado apelmazado.

20 Por retención de agua, se entiende aquí la cantidad de agua retenida en una torta de filtración después de la filtración de la masa reaccional y después del lavado de la torta; se mide por la pérdida de agua al secar a unos 105° C.

25 Igualmente, se designa por el término estructura, la aptitud de un material a base de sílice, cuando reviste la forma de una torta de filtración húmeda, para la retención de agua. Generalmente, se admite que sílices precipitadas que retienen un alto porcentaje de agua, por ejemplo - cerca del 75 al 85 % de su peso de agua, tienen una estructura elevada, mientras que productos que retienen menos del  
30

75 % de agua, preferentemente del 50 al 70 %, tienen una estructura baja y desde el punto de sus propiedades tales como el índice de toma de aceite elevado, superficie específica elevada, etc. Dichos pigmentos han encontrado una amplia aplicación como pigmentos de refuerzo en el caucho, en la fabricación del papel como agentes de acondicionamiento -- frente a la humedad, y otros.

Sin embargo, el elevado contenido en agua de la torta presenta inconvenientes, pues las cantidades de agua y las velocidades de filtración se aumentan, lo que supone aumentar el precio de origen global del producto final. Por ejemplo, en la preparación clásica de pigmentos a base de ácido silícico (como se define antes), el índice de agua de la torta en estado mojado del producto (después de filtrar la masa reaccional precipitada) es de aproximadamente el 82 %. Esto significa que no se pueden recuperar nada mas que 18 partes de pigmentos en estado seco a partir de 100 partes de la torta en estado mojado.

Por otra parte, el débil poder abrasivo de la sílice y de los pigmentos de silicato conocidos, les hace impropios para gran número de utilizaciones. Por ejemplo, es bien conocido que las sílices sintéticas precipitadas clásicas no convienen en tanto que agentes de pulimento y abrasivos en las composiciones de pasta dentífrica. A este respecto, ver la patente alemana 974.958, la patente francesa 1.130.627, la patente inglesa 995.351, la patente suiza 280.671 y la patente americana 3.250.680. La patente americana 3.538.230 describe específicamente que las sílices amorfas conocidas, tales como las sílices precipitadas, las sílices pirogenadas y los aerogeles, no convienen en el uso de los

dentífricos dada su dimensión particular inicial y en razón de la facilidad con la que se disocian en partículas de pequeñas dimensiones, lo que conduce a una mala aptitud para la limpieza.

5           A este respecto, una primera función de los agentes abrasivos de pulimento en las pastas dentífricas consiste en eliminar las manchas, los restos de alimentos y la placa bacteriana de la superficie de los dientes. Lo ideal es que un agente de pulimento aportara una acción de limpieza máxima a un nivel de abrasión aceptable y fuera compatible con cargas que fueran desde el 15 % aproximado hasta el 10 50 % con los otros ingredientes de las fórmulas de pasta dentífrica.

15           Unos ejemplos de agentes de pulimento conocidos, comprenden las alúminas, las resinas termoendurecibles (como por ejemplo las resinas de melamina - formaldehído), el circonio, los silicatos y sales de fosfato como el tetra-ortofosfato de calcio. Ejemplos específicos de agentes de pulimento a base de fosfato, se describen en las patentes americanas 3.169.096 , 3.359.170 y 3.442.604.

20           Como queda expuesto en la solicitud francesa No. 73.27.778 depositada el 30 de Julio de 1.973 a nombre de la solicitante, pueden obtenerse pigmentos de sílice que presenten propiedades mejoradas, prepolimerizando una solución de un silicato de metal alcalino antes de su acidificación. 25 por un ácido. Según la información de dicha solicitud, primeramente se añade una sal alcalina ó alcalino-térrea a una solución de un silicato de metal alcalino, constituido generalmente por silicato sódico, siendo prepolimerizado este último por adición de dicha sal. La citada solución de sili 30

cato se lleva después a una temperatura entre 37 y 93° C., preferentemente de 65 a 79° C.

El agente de acidificación ó el ácido se carga después en el reactor hasta que la precipitación del silicato sea completa.

La precipitación ó la reacción se efectúa a un pH del orden de 6,5 a 11,0 aproximadamente. Al final de la precipitación se añade preferentemente un exceso de ácido para llevar el pH del pigmento a un valor comprendido entre 5,5 y 6,5 ; luego la masa reaccional se filtra, se lava y se seca. Según una primera forma de aplicación de dicho procedimiento, la totalidad de la solución de silicato polimerizado iniciada por la sal, se carga al principio en el reactor.

Según otra forma de aplicación, se carga, al principio, de la mitad a los dos tercios del silicato en el reactor, siendo añadido con el ácido el silicato restante.

Sin embargo, y ello constituye el objeto de esta invención, se ha encontrado un nuevo procedimiento de obtención de pigmentos de sílice notablemente aplicables en el campo de las sílices para pastas dentífricas, que palian los inconvenientes de los pigmentos según la práctica anterior. En particular, dichas sílices, que también forman parte de la invención, presentan un conjunto de propiedades específicas que les permiten ser utilizadas como agentes de pulimento en las pastas dentífricas.

De forma inesperada, tales sílices presentan una notable compatibilidad con los fluoruros y características de limpieza comparables a las que se observan con los fosfatos mencionados antes.

Pueden ser obtenidas por la introducción simultá-

nea de un ácido y de un silicato de metal alcalino en un medio reaccional acuoso que contenga un electrolito tal como el sulfato de sodio por precipitación del pigmento finamente dividido en pH constante. Se ha observado que la proporción molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  del silicato de metal alcalino, así como el pH del medio reaccional constituyen dos parámetros importantes del procedimiento. En particular, ha lugar a ajustar el pH del medio reaccional acuoso antes de la introducción del ácido y del silicato, de forma que sea el mismo ó igual al pH al que se afectúa la precipitación del pigmento. La sal ó el electrolito utilizado ó añadido al medio reaccional al comienzo, preferentemente es una sal metálica alcalina del ácido aplicado en el momento de la acidificación. Por ejemplo, si se emplea ácido sulfúrico, el electrolito debe comprender un sulfato metálico tal como el sulfato sódico. Los electrolitos preferidos comprenden el sodio, el litio, el potasio y el sulfato amónico, cuando el ácido es el ácido sulfúrico.

Según la presente invención, primeramente se carga en el reactor un medio receptor acuoso, por ejemplo agua. Luego, se añade el electrolito al agua y se ajusta el pH del medio agua - electrolito de tal manera que sea el mismo que aquel al cual se efectúa la precipitación del pigmento. De forma práctica, conforme a la invención, el pH de precipitación debe ser del orden de 8 a 10,4. Después, se añaden simultáneamente soluciones acuosas del ácido y del silicato, en unas condiciones y en un grado tales que la reacción ó la precipitación se hagan al pH constante predeterminado. Después de la precipitación completa del pigmento y según la utilización prevista ó final del pigmento, el pH puede -

ser reducido ó ajustado por adición de ácido etc. Mientras que el producto, según la solicitud de patente francesa 73.27.778 antes mencionada, presenta un gran poder abrasivo y puede ser utilizado con ventaja en las composiciones de dentífricos, se ha descubierto de forma inesperada que los productos preparados según el procedimiento de la presente invención presentan una aptitud para la limpieza ó una eficacia mejorada, siendo esta última de modo significativo la misma ó equivalente a la de los agentes de pulimento de las pastas dentífricas a base de fosfato de alta calidad. Además, como se menciona antes, cuando se utilizan los productos en las fórmulas de preparación de las pastas dentífricas, tienen una compatibilidad con los fluoruros (es decir, que los fluoruros son disponibles en forma soluble y transformados, por ejemplo, en una sal insoluble) que es superior a la de los fosfatos conocidos tales como el pirofosfato de calcio, al tiempo que no presentan los inconvenientes.

Los productos de origen, comprenden un electrolito, un silicato de metal alcalino y un ácido. Según la presente invención, el término silicato de metal alcalino comprende todas las formas clásicas de los silicatos alcalinos como, por ejemplo, los metasilicatos, los disilicatos y productos similares. Los silicatos de potasio y los silicatos de sodio solubles en el agua son particularmente ventajosos. Se prefieren los silicatos de sodio por el hecho de su precio de costo relativamente bajo. Los silicatos de sodio son eficaces en cualquier composición en la que la proporción molecular de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  sea de 1,0 a 4 aproximadamente.

A este respecto, se observa que las soluciones de

silicato sódico disponibles en el comercio están mas ó menos polimerizadas según sus proporciones sílice/óxido sódico - ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ). Por ejemplo, la solución de metasilicato sódico (de proporción molar igual a la unidad) se conoce como -  
5 presentadora de un carácter sobre todo monómero, mientras -  
que el silicato sódico (proporción molar 3,3) presenta simul-  
táneamente carácter monómero y polímero. Por el hecho de -  
que la proporción molecular sílice/óxido sódico del silica-  
to sódico aumenta, igual debe suceder en la proporción poli-  
10 mero/monómero de sus aniones silicato; pueden aplicarse si-  
licatos sódicos  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de 1 a 4.

De forma ventajosa, la proporción  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  es -  
del orden de 2,0 a 3,3 aproximadamente y ventajosamente de  
2,0 a 2,8 aproximadamente.

15 Aunque las soluciones de silicato disponibles en  
el comercio puedan ser mas ó menos polimerizadas según sus  
proporciones sílice/óxido sódico ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ), se ha encon-  
trado también que se obtienen resultados particularmente -  
ventajosos y preferidos cuando se añade una sal de sulfato  
ó un electrolito a la solución de silicato antes de su in-  
20 troducción simultánea con el ácido en el medio receptor --  
reaccional agua - electrolito. En otros términos, la solu-  
ción de silicato en sí puede ser prepolimerizada según el -  
informe de la solicitud francesa 73.27.778. Además, y en lu-  
25 gar de una simple mezcla de la sal con la solución de sili-  
cato, el silicato en sí puede ser un producto tal como se -  
describe en la patente francesa 2.157.943 según el cual se  
hace reaccionar la sílice con un hidróxido en presencia de  
una laminilla de sulfato para obtener un polisilicato.

30 Mientras que el agente de acidificación ó el áci-

do es con preferencia un ácido mineral fuerte, tal como el ácido sulfúrico, el ácido nítrico ó el ácido clorhídrico, - pueden aplicarse otros ácidos comprendidos los ácidos orgánicos como, por ejemplo, el ácido acético, el ácido fórmico  
5 ó el ácido carbónico y las sales del ácido carbónico tales como el carbonato de amonio. Conforme ya se ha mencionado, preferentemente deben ser añadidos bajo forma de soluciones diluídas al agente de acidificación y al silicato. La solución ácida contiene de 10 a 25 % en peso de ácido con relación al peso total de la solución. De manera particularmente  
10 ventajosa, la concentración de silicato es del orden de 120 g/l. a 300 g/litro.

Como es conocido en la técnica, el término electrolito se refiere a sustancias iónicas ó moleculares que, - cuando están en solución, se descomponen ó se disocian para  
15 formar iones ó partículas cargadas. En la presente invención (y refiriéndose al electrolito añadido al agua antes de la introducción del ácido y de las soluciones de silicato), el término electrolito se entiende en la acepción normal de la palabra. Sin embargo, en la aplicación de la invención y como ya se ha dicho, el electrolito debe ser compatible con el ácido y el silicato. Así, cuando se emplea - el silicato sódico y el ácido sulfúrico, el electrolito preferido debe ser el sulfato sódico. Cuando, en tanto que ácido,  
20 se emplea el ácido clorhídrico (utilizando nuevamente el silicato sódico), entonces el electrolito debe ser el cloruro sódico. Cuando la combinación silicato - ácido está constituida por el silicato de potasio y el ácido sulfúrico, el electrolito debe ser el sulfato de potasio, etc.

30 Otros ejemplos de electrolitos comprenden el ni-

trato sódico, el acetato sódico y los productos similares. Sin embargo, debe notarse que el electrolito no debe ser una sal que produzca un subproducto insoluble en el agua con el pigmento de precipitación. Un ejemplo de éste es el sulfato de calcio. Así, una sal de calcio no puede utilizarse con el ácido sulfúrico. La cantidad del electrolito puesta en práctica debe ser del orden de 3 a 15 % en peso con relación al peso del agua (medio receptor) añadida inicialmente a la reacción. En general, la temperatura aplicada precipitando el pigmento de la presente invención no es de importancia crítica y es la misma que en los procedimientos conocidos enumerados antes.

Según una preferida forma de realización, el medio receptor que contiene al electrolito se calienta a una temperatura de 37,8° C. a 93,3° C. antes de la introducción del silicato y del ácido.

El experto no dejará de ser sensible al hecho de que no se requiere dispositivo especial para la puesta en práctica del procedimiento descrito en la presente invención. Sin embargo, a este efecto, el reactor debe estar equipado con dispositivos de calentamiento, por ejemplo una camisa a vapor a fin de mantener la temperatura de reacción deseada, y debe estar provisto de dispositivos de agitación adecuados para producir un fuerte reflujo sobre el cuerpo del líquido y evitar así zonas de alta concentración de los reactivos que allí penetren.

Ventajosamente, los reactivos se introducen juntos, de manera que provoquen una reacción instantánea de toda la materia introducida en la medida de lo posible, con vistas a obtener la uniformidad entre los productos obteni-

5 dos. También, se pueden proveer recipientes de almacenamien  
to (para los reactivos) unidos al recipiente de reacción -  
por tuberías equipadas con dispositivos de mando de produc-  
ción. El reactor puede estar equipado con una tubería de sa  
lida que conduce hacia un filtro que puede ser de concep-  
ción clásica. Después de la precipitación, la materia fil-  
trada se lava y se seca. Las fases del procedimiento tam-  
bién pueden efectuarse en un dispositivo clásico, bien en-  
tendido, naturalmente, que éste no forma parte de la presen  
te invención.

10 Cuando se aplican los pigmentos de la presente in-  
vención en las composiciones de pasta dentífrica, el dentí-  
frico (cuando se presenta bajo la forma de una pasta), pue-  
de contener materias humificantes y ligantes para dar al -  
dentífrico una consistencia suave y un excelente poder de -  
15 paso. Como soportes, pueden utilizarse la glicerina, el sor-  
bitol, el jarabe de maíz, la glucosa y productos similares.  
Ejemplos de ligantes comprenden la goma adragante, la carbo-  
ximetilcelulosa sódica y productos similares. Las materias  
antes mencionadas, así como las fórmulas de preparación es-  
20 pecíficas y los ingredientes de las composiciones de pasta  
dentífrica, son bien conocidos en el oficio y están descri-  
tos en numerosas publicaciones, por ejemplo las patentes a-  
mericanas 2.994.642 y 3.538.230.

25 Según una forma particularmente ventajosa, la pre-  
sente invención se pone en práctica según el siguiente modo  
operativo:

30 Se realiza un medio reaccional acuoso contentivo  
de un electrolito que comprende una sal escogida en el gru-  
po de las sales de sodio, de potasio ó de litio, y un ácido

escogido en el grupo constituido por los ácidos sulfúrico, nítrico ó clorhídrico, estando presente dicho electrolito - en el citado medio reaccional acuoso en una cantidad del orden de 3 a 15 % en peso con relación al peso de dicho medio reaccional; el pH de dicho medio reaccional se regula a un valor predeterminado, del orden de 8,0 a 10,4 e igual al pH de precipitación de dicho pigmento, simultáneamente se introduce una solución ácida y una solución de un silicato de metal alcalino en la citada reacción acuosa, comprendiendo dicha solución ácida de 10 a 25 % en peso con relación al peso total de la citada solución ácida de un ácido escogido entre el grupo del ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido nítrico y la citada solución de silicato de metal alcalino, presentando una concentración del orden de 120 a 300 g/l. de un silicato de metal alcalino con una proporción molecular  $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}$  del orden de 2,0 a 3,3 aproximadamente, fórmula en la que X se escoge en el grupo constituido por el sodio, el potasio y el litio, y en la que dicho silicato de metal alcalino se escoge en el grupo que se compone del silicato sódico, del silicato de potasio y del silicato de litio; se prevé la adición del citado ácido y del citado silicato al medio reaccional acuoso de modo que se mantenga prácticamente un pH constante del orden de 8 a 10,4 y de suerte que la temperatura permanezca prácticamente constante a un valor comprendido en el intervalo entre 65,6° C. y 81,2° C., y ello hasta que la precipitación del citado pigmento esté efectivamente terminada. Se ajusta el pH para obtener un pH de la pasta de reacción a una temperatura entre 78,7° C. - 95° C. durante una duración del orden de 20 minutos aproximadamente; se filtra dicha pasta para -

recuperar el pigmento precipitado a partir del medio reaccional acuoso, se lava dicho pigmento prácticamente exento de sales y se le seca con vistas a un triturado posterior y a su incorporación en las composiciones de dentífrico.

5 Pero la presente invención se refiere también al producto obtenido según el procedimiento y su aplicación a las pastas dentífricas y, mas particularmente a un pigmento amorfo, a base de ácido silícico, precipitado que presenta una superficie específica comprendida entre 30 y 340 m<sup>2</sup>/g.,  
10 una estructura débil, una retención de agua inferior a 75 %, una abrasión Valley comprendida entre 10 mg. y 163 mg., una densidad en estado apelmazado superior a 0,4 g/cm<sup>3</sup>, y un índice de absorción de aceite inferior a 110 cm<sup>3</sup>/100 g..

15 Pero la presente invención se comprenderá mas fácilmente con ayuda de los Ejemplos siguientes, dados a título indicativo pero en modo alguno limitativo.

#### EJEMPLO 1

20 En este ejemplo, se añade sulfato sódico en estado seco, a 37,85 l. de agua, en un reactor de un contenido de 757 litros, de manera tal que la concentración de sulfato sódico en el medio reaccional sea de 10 %. El pH del medio reaccional se regula a 9,0 mediante la adición de silicato sódico. El medio reaccional se calienta entonces a una temperatura de 65,6° C. El silicato sódico, con una proporción molecular SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O de 2,5 y una concentración de 240 g/l.,  
25 y el ácido sulfúrico de una concentración de 11,4 % se añaden entonces al medio reaccional a la velocidad respectiva de 756 cm<sup>3</sup>/m y 453 cm<sup>3</sup>/m, de forma que el pH de precipitación sea mantenido a un valor constante igual a 9,0. La so-  
30

lución de silicato sódico aplicada en este ejemplo contiene así 7 % de sulfato sódico que se añade a la solución antes de su introducción en el reactor. La precipitación se termina después de un tiempo de 30 minutos. Se añade en exceso ácido hasta que se obtiene un pH de la pasta igual de 5,4. Se hace digerir la pasta resultante salida de la reacción a una temperatura de 76,7° C. durante 20 minutos, luego se filtra, se seca y se tritura según el procedimiento clásico. El producto preparado en este ejemplo presenta una retención de agua igual a 51 %, una superficie específica de 173 m<sup>2</sup>/g., una densidad en estado apelmazado de 0,57 g/cm<sup>3</sup> y una abrasión Valley (mg. de pérdida al tamiz) de 70,2. Además, se ha encontrado que el producto presenta una escala de limpieza relativa (RCS) de 100, que es la misma que la del agente de pulimento a base de fosfato descrito en la patente americana 3.359.170, y presenta gran estabilidad. Además, presenta un índice de absorción de aceite de 65 cm<sup>3</sup>/100 g. y una dimensión media de los aglomerados de 10 micras y una distribución granulométrica MSA de 94 % inferior a 30 micras, de 82 % inferior a 20 micras, de 68 % inferior a 15 micras, de 39 % inferior a 10 micras, de 17 % inferior a 5 micras, de 9 % inferior a 3 micras y de 7 % inferior a 1 micra.

#### EJEMPLO 2

Se repite el ejemplo 1 con la única diferencia de que la temperatura de reacción se mantiene a 79,4° C. y que el pH de precipitación es 10,0. La temperatura de digestión es de 92,8° C. Para el resto, la mezcla se trata de modo clásico.

El producto obtenido presenta una retención de -  
agua de 56 %, una superficie específica de  $335 \text{ m}^2/\text{g}$ , un ín-  
dice de absorción de aceite de  $84 \text{ cm}^3/100 \text{ g.}$ , una densidad  
al estado apelmazado de  $0,525 \text{ g/cm}^3$ , una abrasión Valley -  
de 30,1 (mg. de pérdida al tamiz), una dimensión media de -  
los aglomerados de 8 micras, una distribución granulométrica  
MSA de 96 % inferior a 30 micras, de 85 % inferior a 20  
micras, de 81 % inferior a 15 micras, de 59 % inferior a 10  
micras, de 33 % inferior a 5 micras, de 25 % inferior a 3 -  
micras y de 4 % inferior a 1 micras.

#### EJEMPLO 3.

Se repite el ejemplo 1 con la única diferencia de  
que la temperatura de reacción se mantiene a  $85^\circ \text{ C.}$  y que -  
se hace digerir la mezcla a una temperatura igual a  $92,8^\circ \text{ C.}$   
Además, la mezcla se trata según el procedimiento clásico.  
Las propiedades son las siguientes: una retención de agua -  
de 43 %, una superficie específica de  $138 \text{ m}^2/\text{g}$ , un índice -  
de absorción de aceite de  $50 \text{ cm}^3/100 \text{ g.}$ , una densidad en es-  
tado apelmazado de  $0,71 \text{ g/cm}^3$ , una abrasión Valley de 167,8  
(mg. de pérdida al tamiz), una dimensión media de los aglo-  
merados de 18 micras y una distribución granulométrica de -  
94 % inferior a 30 micras, de 76 % inferior a 20 micras, de  
57 % inferior a 15 micras, de 39 % inferior a 10 micras, de  
18 % inferior a 5 micras, de 10 % inferior a 3 micras y de  
2 % inferior a 1 micra.

#### EJEMPLO 4

En una serie de pruebas se repite el proceso gene-  
ral de los ejemplos 1 a 3, con la diferencia de que el pH -

de precipitación aunque mantenido constante en cada prueba, toma valores que van de 8,0 a 10,4. Los resultados son prácticamente los mismos, salvo que se ha encontrado que las propiedades específicas pueden ser controladas dentro de límites predeterminados cambiando el pH. En todo caso, los productos presentan un débil índice en humedad de la torta en estado mojado, una estructura baja, índices de absorción de aceite relativamente débiles y una abrasión Valley mas fuerte comparativamente a una muestra para la que el sílice precipitado clásico ha sido preparado neutralizando silicato sódico (37,85 l.) a 148,2 g/l. con ácido sulfúrico a 11,4 % hasta obtener un pH final igual a 5,5. Se ha encontrado que la abrasión Valley de este último es de 2,5 comparativamente a valores que van hasta 167,8 (ejemplo 3) de los productos de la invención, la retención de agua es de 80 %, la superficie específica es de 150 m<sup>2</sup>/g., el índice de aceite de 211 cm<sup>3</sup>/100 g. y la densidad en estado apelmazado de 0,21 g/cm<sup>3</sup>.

#### EJEMPLO 5

Se repite el conjunto de los procesos de los ejemplos 1 a 4, con la sola diferencia de que el ácido nítrico, el ácido clorhídrico, el ácido acético y el ácido fórmico, se sustituyen por el ácido sulfúrico. Los resultados son prácticamente los mismos que en los ejemplos 1 a 4. Las sales correspondientes (por ejemplo el nitrato sódico, el cloruro sódico, etc) son también aplicados cuando en la fase inicial se carga el electrolito en el reactor (en lugar del sulfato sódico).

EJEMPLO 6

5 En una serie de pruebas, se repite el conjunto de los procedimientos de los ejemplos 1 a 5, con la única diferencia de que los silicatos sódicos acuosos con proporción molar ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) comprendidos entre 1 y 3, se sustituyen -  
10 por silicato 2,5 de los ejemplos 1 a 5. Los resultados son generalmente los mismos que en los ejemplos 1 a 5, salvo - que se ha encontrado que la aplicación de los silicatos de metal alcalino con una proporción molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de una di-  
15 mensión aproximada de 2,0 a 2,8 tiene como consecuencia pro-  
20 piedades superiores (como se define antes).

EJEMPLO 7

15 Se repiten los procedimientos de los ejemplos 1 a 6 con la excepción de que la sal utilizada como electrolito en el medio receptor acuoso toma valores que van de 3 a 15 % en peso (para incrementos de 5 % aprox.). Los resultados son prácticamente los mismos que en los ejemplos anteriores.

EJEMPLO 8

25 Se repite el procedimiento del ejemplo 1, con la única diferencia de que la solución de silicato sódico no contiene ningún sulfato antes de su introducción en el reactor. Se ha encontrado que la abrasión Valley es relativamente fuerte en comparación con la observada sobre el ensayo - testigo (ver ejemplo 4), el índice (RCS) de limpieza es de unos 85, comparativamente al valor a 100 encontrado para el producto obtenido según el ejemplo 1.

EJEMPLO 9

Se repite el ejemplo 1, con la única diferencia -  
de que se mantiene la temperatura de reacción a 82,2° C. y  
que se hace digerir la mezcla a una temperatura de 95° C. -  
5 Por lo demás, la mezcla se trata según el sistema clásico.  
Las propiedades del producto son prácticamente las mismas -  
que las del producto preparado en el ejemplo 3.

EJEMPLO 10

10 Se repite el ejemplo 1, con la única diferencia -  
de que se mantiene el pH de precipitación a 10,0. Por lo de  
más, la mezcla se trata según el procedimiento clásico. El  
producto preparado presenta una retención de agua de 45 %,   
una abrasión Valley de 118,5 (mg. de pérdida al tamiz) una  
15 densidad al estado apelmazado de 0,65 g/cm<sup>3</sup>, un índice de -  
absorción de aceite de 58 cm<sup>3</sup>/100, una superficie específi-  
ca de 147 m<sup>2</sup>/g., una dimensión media de los aglomerados de  
11 micras, una distribución granulométrica MSA de 95 % infe-  
rior a 30 micras, de 82 % inferior a 20 micras, de 68 % in-  
20 ferior a 15 micras, de 43 % inferior a 10 micras, de 30 % -  
inferior a 5 micras, de 15 % inferior a 3 micras y de 3 % -  
inferior a 1 micras.

EJEMPLO 11

25 Durante 4 minutos se añade silicato al medio reac-  
cional sin agitación que se mantiene a 65,6° C. Lentamente  
se añade el ácido al medio reaccional hasta que se alcanza  
un pH de 10,0. En ese momento se añaden simultáneamente el  
ácido y el silicato al reactor asegurándose de que la tempe-  
30 ratura de reacción continúa a 65,6° C. Se interrumpe la adi

ción de silicato durante 27 minutos, pero prosigue la adición de ácido hasta que se obtiene un pH de pasta igual a 5,8. Por lo demás, la mezcla se trata según el ejemplo 1 y se pone en práctica según el procedimiento clásico. El producto presenta una retención de agua igual a 57 %, una abrasión Valley igual a 10,1 (mg. de pérdida al tamiz), un índice de absorción de aceite igual a  $98 \text{ cm}^3/100 \text{ g.}$ , una densidad al estado apelmazado de  $0,464 \text{ g/cm}^3$ , una superficie específica de  $84 \text{ m}^2/\text{g.}$ , una dimensión media de los aglomerados de 11 micras y una distribución granulométrica MSA de 91 % inferior a 30 micras, de 78 % inferior a 20 micras, de 65 % inferior a 15 micras, de 45 % inferior a 10 micras, de 21 % inferior a 5 micras, de 11 % inferior a 3 micras y de 2 % inferior a 1 micra.

#### EJEMPLO 12

En este ejemplo, el silicato sódico se añade al medio reaccional durante 4 minutos. En ese momento se para la adición de silicato y se añade ácido al medio reaccional hasta que se alcanza un pH de 9,0. Se mantiene la temperatura de reacción a  $65,6^\circ \text{ C.}$  Se añade seguidamente el silicato, simultáneamente con el ácido durante 35 minutos. Al final de los 35 minutos de adición de silicato, se interrumpe la adición de silicato, pero prosigue la adición de ácido hasta que se obtiene un pH de la pasta igual a 5,5. Se hace digerir la mezcla a una temperatura de  $76,7^\circ \text{ C.}$  durante 20 minutos y después se la trata según el procedimiento clásico. Hay que hacer notar que en la mezcla de este ejemplo y de los ejemplos basados en él, se añade el silicato al total durante 39 minutos. El producto preparado según este ejem-

5 plo presenta una retención de agua igual a 60 %, una abra-  
sión Valley igual a 10,7 (mg. de pérdida al tamiz), una den-  
sidad al estado apelmazado de 0,43 g/cm<sup>3</sup>, una superficie es-  
pecífica igual a 241 m<sup>2</sup>/g., un índice de absorción de acei-  
te de 99 cm<sup>3</sup>/100 g., una dimensión media de los aglomerados  
10 igual a 8 micras y una distribución granulométrica MSA de -  
95 % inferior a 30 micras, de 92 % inferior a 20 micras, de  
83 % inferior a 15 micras, de 60 % inferior a 10 micras, de  
35 % inferior a 5 micras, de 21 % inferior a 3 micras y de  
5 % inferior a 1 micra.

#### EJEMPLO 13

15 Se repite el ejemplo 12 con la única diferencia -  
de que se mantiene el pH de precipitación a 10,0. El produc-  
to preparado presenta una retención de agua de 61 %, una -  
abrasión Valley de 16,4 (mg. de pérdida al tamiz), una den-  
sidad al estado apelmazado igual a 0,46 g/cm<sup>3</sup>, un índice de  
absorción de aceite de 108 cm<sup>3</sup>/100 g., una superficie espe-  
cífica de 260 m<sup>2</sup>/g., una dimensión media de los aglomera-  
20 dos igual a 7,5 micras y una distribución granulométrica -  
MSA de 97 % inferior a 30 micras, de 94 % inferior a 20 mi-  
cras, de 90 % inferior a 15 micras, de 67 % inferior a 10 -  
micras, de 36 % inferior a 5 micras, de 23 % inferior a 3 -  
micras y de 3 % inferior a 1 micra.

#### EJEMPLO 14

25 Se repite el ejemplo 12 manteniendo el pH de pre-  
cipitación a 9,0 y llevando la temperatura a 82,2° C. El -  
producto de este ejemplo presenta una retención de agua igual  
30 a 51 %, una abrasión Valley de 42,8 (mg. de pérdida al tamiz)

una densidad al estado apelmazado igual a  $0,597 \text{ g/cm}^3$ , un índice de absorción de aceite de  $81 \text{ cm}^3/100 \text{ g.}$ , una superficie específica de  $31 \text{ m}^2/\text{g.}$ , una dimensión media de los aglomerados de 13 micras, y una distribución granulométrica MSA de 88 % inferior a 30 micras, de 71 % inferior a 20 micras, de 58 % inferior a 15 micras, de 39 % inferior a 10 micras, de 21 % inferior a 5 micras, de 11 % inferior a 3 micras y de 3 % inferior a 1 micra.

#### EJEMPLO 15

Se repite el ejemplo 12, con la única diferencia de que se mantiene el pH de precipitación a 10,0 ; la temperatura de reacción se mantiene a  $82,2^\circ \text{ C.}$ , y se hace digerir la mezcla a una temperatura de  $93,3^\circ \text{ C.}$  durante 20 minutos. El producto preparado según este ejemplo presenta una retención de agua igual a 51 %, una abrasión Valley igual a 52,8 (mg. de pérdida al tamiz), una densidad al estado apelmazado igual a  $0,64 \text{ g/cm}^3$ , un índice de absorción de aceite de  $68 \text{ cm}^3/100 \text{ g.}$ , una superficie específica de  $207 \text{ m}^2/\text{g.}$ , una dimensión media de los aglomerados de 12,5 micras, y una distribución granulométrica MSA de 90 % inferior a 30 micras, de 77 % inferior a 20 micras, de 18 % inferior a 5 micras, de 12 % inferior a 3 micras y de 1 % inferior a 1 micra.

De los ejemplos antes mencionados resalta claramente que el procedimiento de la presente invención ofrece unas sílices que tienen una débil retención de agua, una baja estructura, un débil índice de absorción de aceite, una densidad al estado apelmazado mas fuerte y una abrasión Valley mayor que las sílices precipitadas clásicas, conservan

do siempre la aptitud de dar una amplia gama de superficie específica, por ejemplo de 30 a 340 m<sup>2</sup>/g. Además, y de forma inesperada, se ha encontrado que la acción limpiadora de los nuevos productos cuando se les utiliza en las pastas dentífricas, tiene un poder elevado e igual al de los fosfatos conocidos. Así, la acción limpiadora es aproximadamente superior en un 50 % a la de los productos preparados según informa la solicitud de patente francesa 73.27.778. La abrasión Valley de esta última y los productos de la invención, son similares.

El nuevo procedimiento proporciona, además, sílices a precio de origen de tratamiento mas bajo que el de las sílices precipitadas clásicas. Por ejemplo, la retención de agua (ejemplos 1 a 8) de las sílices preparadas por el nuevo procedimiento es aproximadamente de 53 %, con diferencia de 82 % para la sílice clásica. Esto significa que se pueden recuperar 47 partes de sílice al estado seco a partir de 100 partes de torta en estado mojado. Así, gracias al procedimiento según la invención, se obtienen 29 partes de sílice mas seca ó bien una ganancia de  $(29/18) \times 100$ , ó sea casi un 160 %. El nuevo procedimiento da a las sílices un mejor grado de secado y de filtración y partiendo de forma significativa de los precios de costo de tratamiento inferior a los de las sílices precipitadas preparadas según el procedimiento clásico.

Lo que acaba de indicarse conduce a resaltar que la presente invención da un procedimiento verdaderamente notable y simple para la preparación de los pigmentos a base de ácido silícico, y presenta propiedades de carácter nuevo y único.

N O T A

5            Descrita suficientemente la naturaleza del inven-  
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe -  
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-  
das, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan-  
to no alteren su principio fundamental. También se hace -  
constar que el invento corresponde a unas Solicitudes de Pa-  
tente presentadas en norteamérica, con fechas 3 de Octubre  
de 1.973, bajo los números 402.928 y 403.129 respectivamen-  
te, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden  
10           los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que cons-  
tituye la esencia del referido invento y por lo que se soli-  
cita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PRO  
CEDIMIENTO DE PREPARACION DE PIGMENTOS AMORFOS A BASE DE  
15           ACIDO SILICICO PRECIPITADO; caracterizándose por lo siguien-  
te:

          1ª.- Procedimiento de preparación de pigmentos a-  
morfos a base de ácido silícico precipitado, presentando -  
propiedades químicas y físicas mejoradas, de baja estructu-  
ra y alta acción limpiadora cuando se les utiliza en las -  
20           composiciones de dentífrico, caracterizado porque comprende  
formar un medio reaccional acuoso que contiene un electroli-  
to, ajustar el pH del medio acuoso a un valor predetermina-  
do igual a aquel al que dicho pigmento debe precipitar, in-  
25           troducir simultáneamente un ácido y un silicato de metal al  
calino en dicho medio reaccional acuoso, continuar la adi-  
ción de dichos ácido y silicato a dicho medio reaccional -  
acuoso de manera tal que se mantenga un pH prácticamente -  
constante y hasta que la precipitación de dicho pigmento -  
30           sea efectivamente terminada, y recuperar el pigmento preci-

pitado a partir del medio reaccional acuoso.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el citado ácido se elige del grupo formado por el ácido sulfúrico, el ácido nítrico y el ácido clorhídrico; y el citado silicato de metal alcalino se elige del grupo constituido por el silicato sódico, el silicato de potasio y el silicato de litio, y el citado electrolito comprende una sal de sodio, de potasio ó de litio del citado ácido.

10 3ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el citado silicato de metal alcalino presenta una proporción molar  $SiO_2/X_2O$  comprendida entre 2,0 y 3,3 ; eligiéndose X entre el grupo que componen el sodio, el potasio y el litio.

15 4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el citado pH de precipitación se mantiene a un valor comprendido entre 8 y 10,4.

20 5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el citado electrolito se añade al medio reaccional acuoso en una cantidad comprendida entre 3 y 15 % en peso con relación al peso del medio reaccional.

25 6ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la concentración de la solución de dicho silicato está comprendida entre 120 y 300 g/l. y la solución ácida es de 10 a 25 % en peso con relación al peso total de la solución ácida.

30 7ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se escoge un aditivo del grupo compuesto por las sales de aluminio y de metales alca

lino-térreos solubles en el agua; se combina el aditivo al citado ácido a fin de controlar el índice de refracción del pigmento precipitado obtenido con vistas a su aplicación como agente abrasivo y gelificante en las composiciones transparentes de pasta dentífrica.

8ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se afecta la adición de dichos ácidos y silicato al medio reaccional a un pH prácticamente constante a una temperatura entre 65 y 83° C. hasta que la precipitación de dicho pigmento esté completa; se ajusta el pH para obtener un pH de la pasta con un valor comprendido entre 5,4 y 6,5 ; y finalmente, se hace digerir la pasta a una temperatura comprendida entre 76 y 95° C. durante unos 20 minutos.

9ª.- Procedimiento de preparación de pigmentos amorfos a base de ácido silícico precipitado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 3 OCT. 1974

Madrid

SOCIETE FRANCAISE DES SILICATES SPECIAUX

"SIFRANCE"

J. GONZALEZ FERNANDEZ  
p. p. Firmado: L. GONZALEZ FERNANDEZ

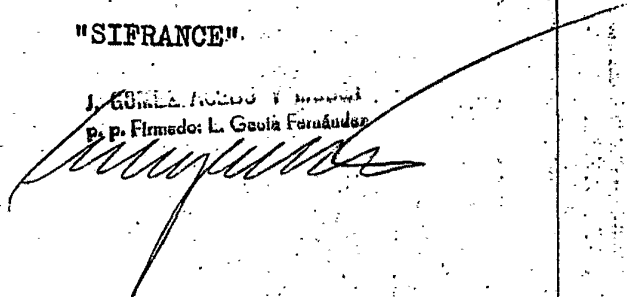




Fig. 1

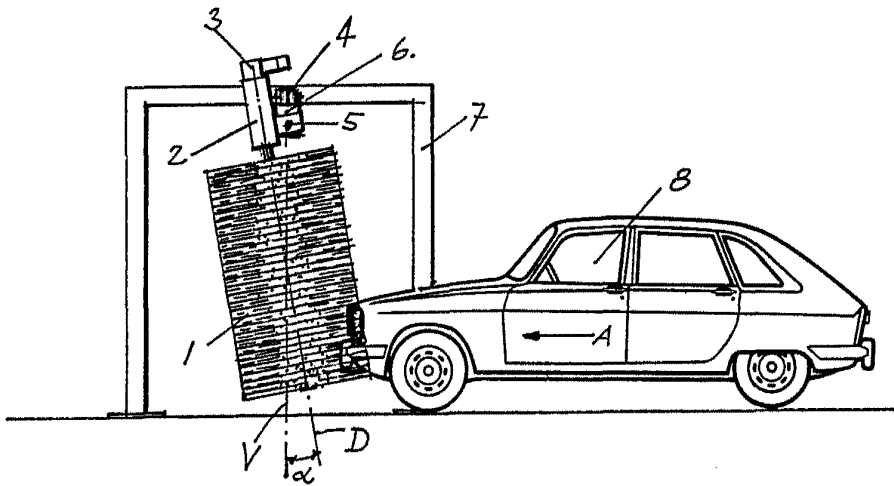
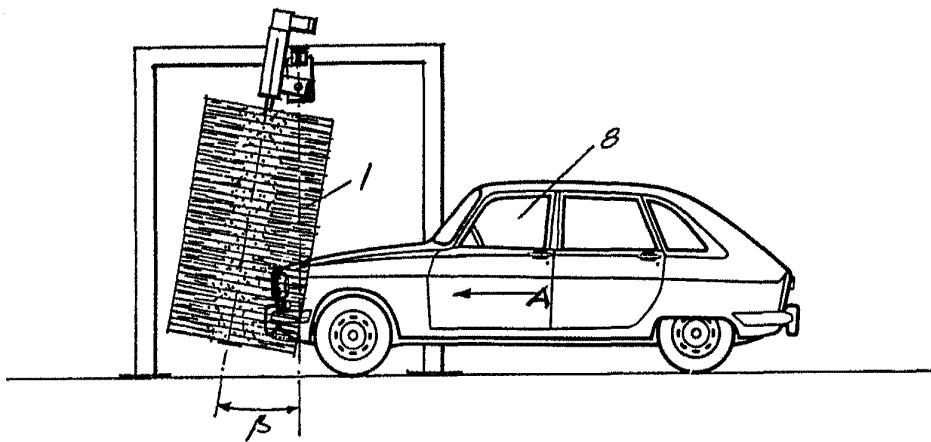


Fig. 2



ESCALA PORTABLE

CARLOS ROEB

M.P.

Fdo.: Pedro Matamoros



Fig.3

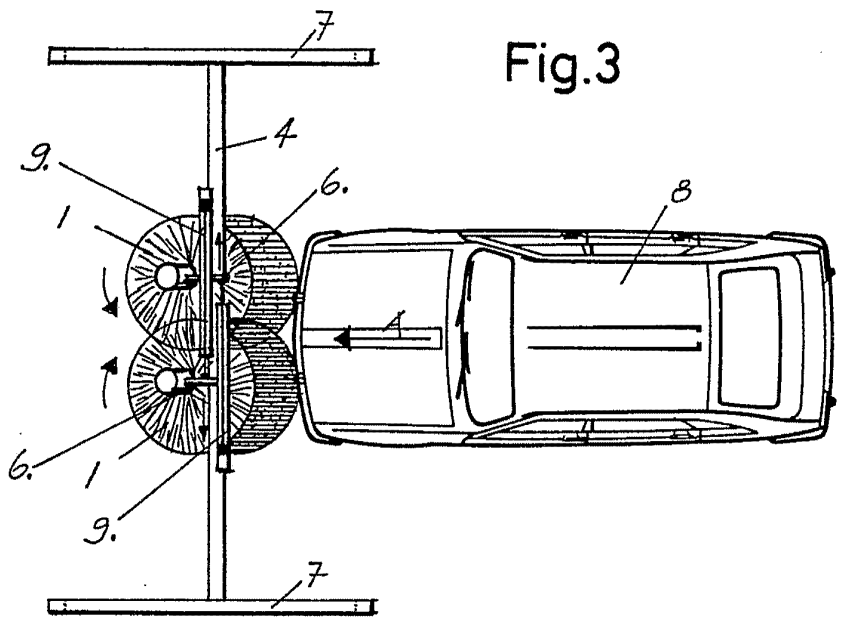
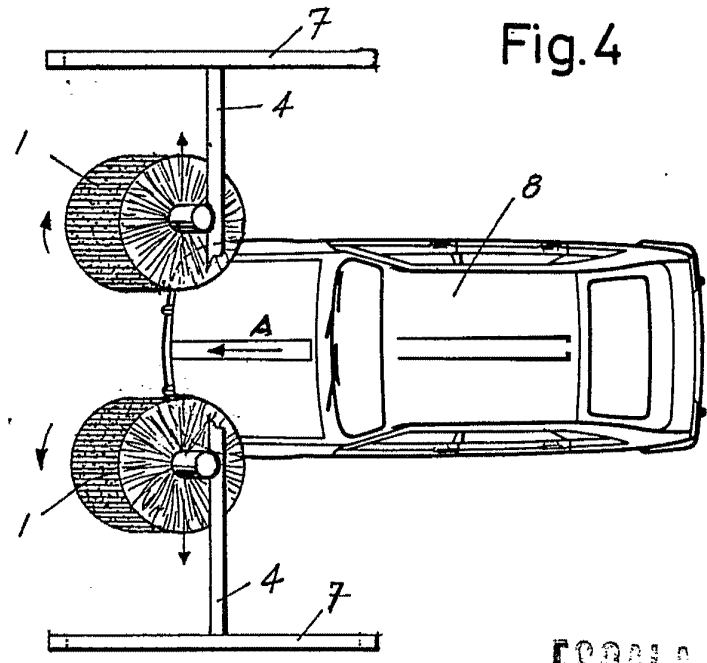


Fig.4



ESCALA VARIABLE  
CARLOS ROEB  
P. P.

Fdo.: Retiro Matamoros

30  
MAY 1934  
MEXICO

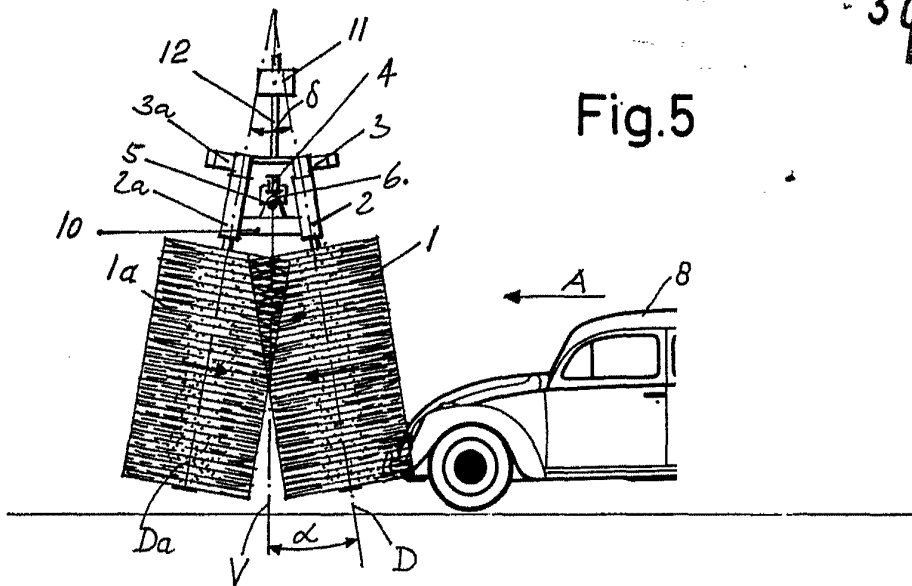


Fig. 5

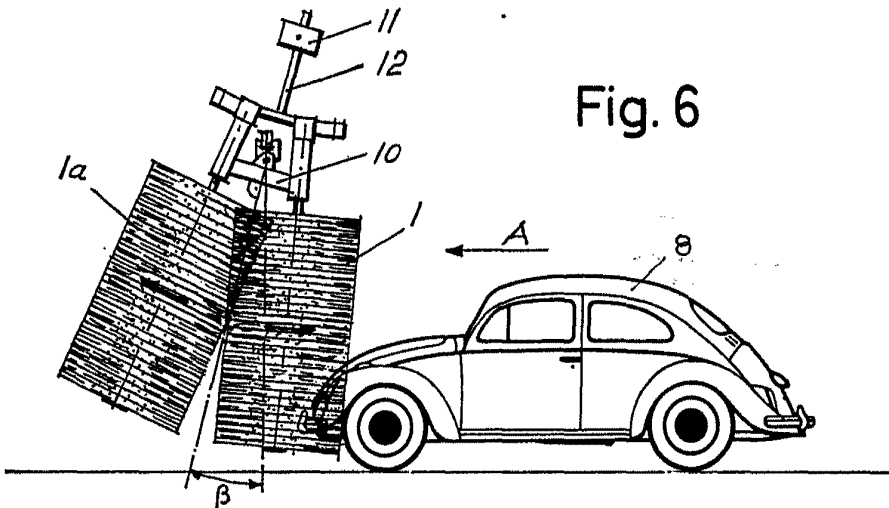


Fig. 6

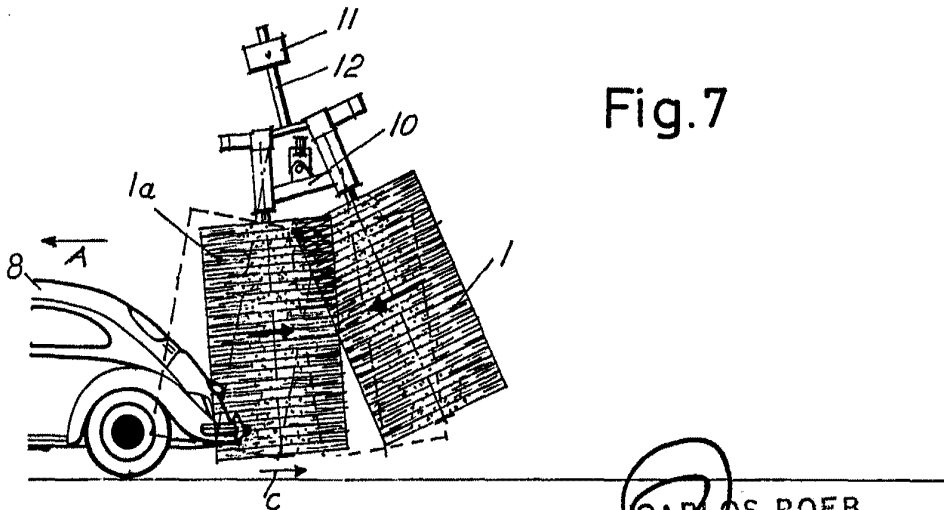


Fig. 7

CARLOS ROEB

ESCALA VARIABLE

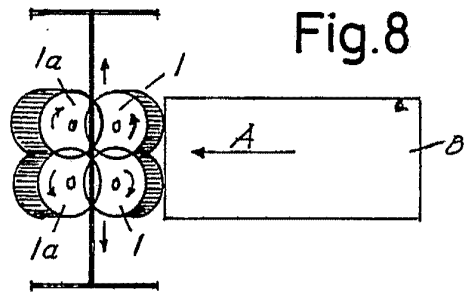


Fig. 8

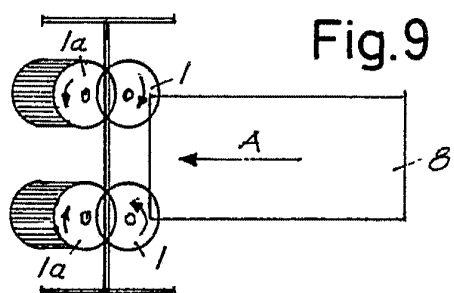


Fig. 9

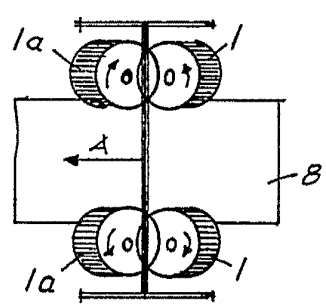


Fig. 10

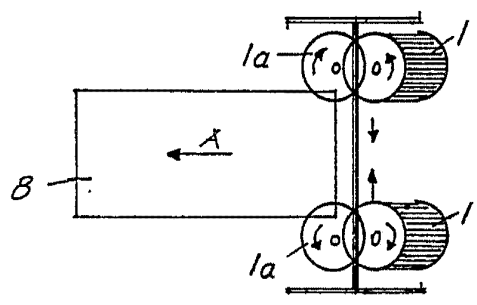


Fig. 11

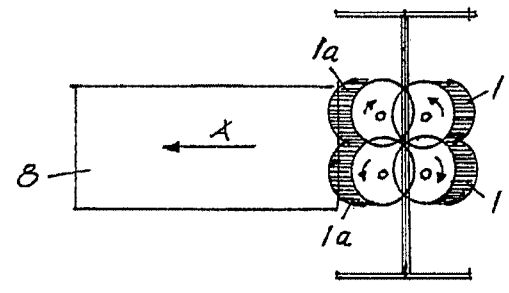


Fig. 12

ESCALA VARIABLE

CARDOS ROEB

S. P.

*[Handwritten signature]*  
Edo. Pedro Matamoros