

Clas. Int. COIB // 06/19

PATENTE DE INVENCION

437829

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de una sílice precipitada, amorfa, finamente dividida, de baja estructura.

CADUCADO

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

La presente invención se refiere a un proceso para preparar nuevas sílices sintéticas precipitadas y a un procedimiento que permite preparar sílices sintéticas precipitadas que presentan un nuevo y único conjunto de propiedades físicas y químicas. Más

particularmente la invención se refiere a la preparación de sílices amorfas precipitadas de baja estructura preparadas haciendo reaccionar soluciones acuosas de silicato de metal alcalino con un agente de acidificación. Los nuevos productos preparados según el procedimiento de la invención son sílices de baja estructura que presentan ciertas propiedades específicas y esto en lo que se refiere al índice de estructura, al índice de toma de aceite, al índice de volumen de vacío y las restantes propiedades físicas.

Las nuevas sílices de baja estructura pueden aplicarse como agentes de pulido y abrasivos en las composiciones de pasta dentífrica que presentan características de limpieza y de pulido correspondientes que son superiores a las de los abrasivos a base de fosfato de calidad de dentífrico clásico y de otros geles de sílice, alúminas y productos similares conocidos anteriormente.

Se sabe que el ácido silícico finamente dividido o los pigmentos de sílice pueden prepararse por acidificación de una solución acuosa de silicato por medio de un ácido, tal como el ácido sulfúrico. Tales productos están disponibles en el comercio y en general se caracterizan por las propiedades siguientes: una alta estructura, un grado de retención de agua elevado, un índice de toma de aceite elevado, un índice de abrasión Valley bajo, una superficie específica elevada y una baja densidad en estado apelmazado. En razón de las propiedades tales como las de índice de toma de aceite elevado, se ha utilizado pigmentos ampliamente y con éxito como pigmentos de refuerzo en el zaicho. Sin embargo el grado de retención de agua elevado presenta el inconveniente de aumentar las velocidades de secado y de filtración. Por otra

parto, las propiedades mencionadas anteriormente de las citadas sílices conocidas y disponibles en el comercio las hacen utilizables para varios usos. Por ejemplo aun siendo apropiadas como cargas de refuerzo para el caucho, las sílices del arte anterior no pueden utilizarse como agentes de limpieza y de pulido en las pastas dentífricas. 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.

Tal como se ha mencionado brevemente anteriormente, existe un cierto número de técnicas conocidas para preparar los pigmentos a base de sílice que comprenden la acidificación de una solución acuosa de silicato. Así en la patente americana 2 940 830 que se ha publicado el 14 de junio de 1960 a nombre de F.S. THORNHILL, se ha descrito un procedimiento que permite la preparación de las sílices finamente divididas las cuales convienen como agentes de refuerzo en las composiciones de caucho. THORNHILL describe mas particularmente un procedimiento que permite la preparación de una materia a base de sílice que se caracteriza porque tiene una dimensión media de las partículas últimas de 0,015 a 0,04 micras y una superficie específica de 25 a 200 metros cuadrados por gramo controlando la velocidad de adición del ácido a un silicato de metal alcalino en el que el caldo que resulta se mantiene constantemente a un pH superior a 7 con el fin de llegar a las características del producto final mencionadas anteriormente. La patente THORNHILL está basada específicamente sobre la preparación de un producto apropiado como agente de refuerzo en las composiciones de caucho.

En la patente americana 3 235 331 que se ha publi-

cado el 15 de febrero de 1966 a nombre de NAUROTH y sus colaboradores, se describe un procedimiento que permite la preparación de una sílice precipitada que está igualmente indicada como utilizable como agente de refuerzo para el caucho.

5 Mas particularmente esta patente describe un procedimiento en el que se añade simultaneamente en el reactor, una solución acuosa de silicato de metal alcalino y de ácido. En la patente de NAUROTH se hace resaltar que esta adición simultanea se prosigue hasta el momento en que la viscosidad del medio pasa por un máximo y cae a un valor sensiblemente menor. La cantidad de agente de acidificación y de silicato de metal alcalino se determinan en proporción tal que se mantenga el pH del caldo que resulta a un grado practicamente constante durante la mayor parte de la reacción y a un valor de 10 a 12 aproximadamente. Generalmente se efectúa el procedimiento a una temperatura de 80 a 90°C y trae secado el producto final de una sílice que puede tener una superficie específica de 260 metros cuadrados por gramo. La titular de la patente hace notar que el producto conviene como agente de refuerzo para el caucho.

15 En la patente americana 3 445 189 publicada el 20 de mayo de 1969 a nombre de MAAT, se describe un procedimiento que permite preparar ácido silícico finamente dividido por adición simultanea de soluciones de un silicato de metal alcalino y de un ácido mineral fuerte con agua, a una temperatura que se sitúa entre 70°C y 90°C manteniendo el pH de reacción entre 7 y 9.

25 El titular de la patente hace notar que el producto obtenido por el procedimiento mencionado anteriormente es un ácido silícico no gelatinoso finamente dividido que pue

30

de utilizarse como carga para el caucho natural y sintético y otros elastómeros. En esta patente se expone igualmente que, para que una sílice pueda utilizarse como carga para el caucho natural y sintético y otros elastómeros, su superficie específica y su índice de toma de aceite son de importancia capital.

Además esta patente describe que investigaciones efectuadas han mostrado que si un ácido silícico finamente dividido debe presentar buenas propiedades de refuerzo para el caucho, debe tener una superficie específica de 100 a 250 m^2/g y un índice de toma de aceite superior a 2 cm^3/g ó 200 $cm^3/100 g$ (ver columna 2, líneas 18 a 22).

En la patente americana A 3 730 749 que se ha publicado el primero de mayo de 1973 a nombre de James E. MORGAN, se describe su procedimiento que permite preparar sílice para la aplicación en las composiciones de refuerzo. En la patente MORGAN se señala que el aumento de la viscosidad que tiene lugar durante la acidificación o la neutralización del silicato de metal alcalino acuoso se reduce prácticamente al mínimo añadiendo una cantidad determinada de un silicato de metal alcalino.

En los ejemplos 1, 2 y 3 de esta patente se hace mención igualmente a que las tortas de filtración de la sílice presentan respectivamente contenidos en materia sólida de 18,5, 25,9 y 25,1 por ciento. Esto significa que el grado de retención de agua de la torta de las sílices descritas en los ejemplos 1, 2 y 3 es de cien menos el porcentaje de contenido en materia sólida en la torta. En otros términos, el grado de retención de agua de la torta de las sílices mencionadas en los ejemplos 1, 2 y 3 es respectivamente de 81,5,

75,1 y 74,9. La superficie específica, el tamaño medio de las partículas últimas y las características de las sílices para caucho preparadas según las enseñanzas de los ejemplos 2 y 3 están enumeradas en la tabla 3 que indica igualmente que las composiciones de caucho que incorporan las sílices de los ejemplos 2 y 3 presentan propiedades cauchotasas ventajosas. Además por esta patente se confirma que las propiedades cauchotasas de las sílices están ligadas al grado de retención de agua de la torta. Una sílice con elevado grado de retención de agua y de tamaño de las partículas y de superficie específica apropiadas, presenta propiedades en empleo para caucho mejoradas que las de una materia correspondiente pero con un grado de retención de agua bajo. De este modo las sílices descritas en la patente MORGAN tienen un índice de estructura mayor y por ello pueden aplicarse como cargas de refuerzo del caucho.

De lo que precede se puede constatar que el índice de estructura de una sílice está ligado a las propiedades de empleo para caucho, una sílice de índice de estructura mayor tendrá propiedades en empleo para caucho mejores que las de una sílice de índice de estructura menor.

Así pues deben considerarse los diferentes tipos de sílices sintéticos, tanto desde el punto de vista "estructura" como de "índice de estructura".

A este respecto y tal como se conoce en el estado de la técnica, las sílices sintéticas disponibles en el comercio son derivados obtenidos bien en fase líquida, bien por un procedimiento "vapor". Las sílices obtenidas por el procedimiento vapor se denominan sílices pirogenadas. Los productos obtenidos por procedimiento líquido se clasifican

en la categoría de los geles de sílice y de las sílices precipitadas. Así, hay tres tipos distintos de sílices sintéticas en el mercado:

1. Sílices pirogenadas

5

Se preparan las sílices pirogenadas haciendo reaccionar vapor de tetracloruro de silicio con oxígeno e hidrógeno a temperatura elevada. Estos productos tienen grandes superficies específicas externas y se distinguen de las otras sílices (por ejemplo de los geles, de las sílices precipitadas) preparadas a partir del procedimiento en fase líquida. CABOT y DEGUSSA son dos fabricantes de sílices pirogenadas.

10

2. Geles de sílice

15

Los geles de sílice son de dos tipos, los hidrogel y los aerogel. Se preparan los hidrogel haciendo reaccionar sobre silicato soluble tal como silicato de sodio por medio de ácido sulfúrico fuerte. El gel se lava, sin sal, se seca, se atomiza con vapor de agua, y a continuación se muele. Se preparan los aerogel a partir de hidrogel brutos desplazando su agua por un alcohol. A continuación se recupera el alcohol calentando el gel en un autoclave.

20

25

Los aerogel son mas ligeros y mas floculosos que los hidrogel ya que se evita la constricción de la estructura del gel en el transcurso del proceso de secado. Los geles tienen grandes superficies específicas, generalmente del orden de 300 a 1.000 m²/g y grandes porosidades. Los geles de sílice se venden por ejemplo por H.E. GRACE y compañía bajo la marca "SYLOID", por MONSANTO bajo la marca "SANTOGEL", y por GLIDEN bajo la marca "SILGRON".

3. Sílices precipitadas

30

Se preparan las sílices precipitadas por la desesta

bilización y la precipitación de la sílice a partir de silicato soluble por adición de un ácido mineral y/o de gases ácidos. De este modo los reactivos que comprenden un silicato de metal alcalino y un ácido mineral tal como el ácido sulfúrico o bien un agente acidificante tal como CO_2 .

5 Cuando se añade el agente acidificante al silicato de metal alcalino, en un cierto momento en el transcurso del proceso la sílice hace iniciar la precipitación. Se prosigue la adición del agente acidificante hasta que el M_2O del silicato de metal alcalino (M es el metal alcalino) de la sílice final sea inferior a aproximadamente 1 % en peso. De este modo, por regla general, se añade el agente acidificante al silicato de metal alcalino para neutralizar la fracción de álcali ligada al anión silicato. El caldo procedente de la reacción se filtra y se lava hasta la eliminación del subproducto secundario procedente de la reacción, que es la sal del metal alcalino del agente acidificante. Se seca la torta de filtración y se la muele para obtener una sílice que tenga el grado de finura deseado.

10 15 20 Antes del estadio de secado, en general la torta filtrada de sílice da una torta filtrada que contiene una cantidad de agua sorprendentemente importante. Por ejemplo, una sílice que se puede utilizar como carga para el refuerzo del caucho y de los elastómeros, en general, contiene de 80% a 85 % de agua en su torta. A título de ejemplo, ver ejemplo 1 de la patente americana 3 730 749 en la que el % de humedad de la torta en estado húmedo es del 81,5. El porcentaje de agua presente en la torta filtrada se conoce bajo la denominación de grado de retención de agua de la torta en estado mojado en general bajo la abreviatura de "% TRE" oien menos

25 30

el % de TRE da el contenido en materia sólida de la torta filtrada, es decir la cantidad de sílice que puede recuperarse en estado sólido secando la torta filtrada. El porcentaje de contenido en materia sólida de la torta filtrada se expresa en porcentaje de contenido en sólido de la torta y en general denominado por la abreviatura "% TSG". De este modo, el % de TRE y el % de TSG están ligados por la ecuación

$$\% \text{ de TRE} = 100 - \% \text{ TSG}$$

$$\% \text{ de TSG} = 100 - \% \text{ TRE}$$

Si conocemos el valor del % de TRE, podemos calcular el % de TSG o viceversa. De este modo, una torta filtrada de sílice que tenga 85 % de TRE tendrá 100-85, ó bien 15 % de TSG. Esto significa que 15 kilogramos de sílice pueden recuperarse a partir de dicha torta filtrada por evaporación o secado de 85 kilogramos de agua a partir de cien kilogramos de torta filtrada. El peso total de la torta filtrada se compone de agua y de sílice en estado sólido. En el ejemplo en el que el % de TRE es de 85, tal como se puede comprobar a continuación, no se pueden recuperar más que 15 kilogramos de sílice en estado sólido:

$$\begin{aligned} 100 \text{ kilogramos de torta filtrada} &= 85 \text{ kg de agua,} \\ &+ 15 \text{ kg de sílice al estado seco,} \\ &= 85 \% \text{ de TRE} + 15 \% \text{ de TSG.} \end{aligned}$$

Así, hay 85 Kg de agua añadidos a 15 kg de contenido en sílice al estado sólido o bien 85/15 (100) = 567 kg de agua por cada 100 kg de sílice al estado sólido.

El agua asociada al contenido en sílice de la torta filtrada es agua de estructura. Este agua ocupa el espacio disponible entre los agregados de sílice e igualmente el

espacio en el interior de los agregados de sílice. Tal como se utiliza en la presente invención, el término "estructura" corresponde a la aptitud de una sílice a retener el agua en su torta en estado mojado. Cuando las sílices tales como los productos conocidos del tipo mencionado anteriormente retienen un elevado porcentaje de agua, es decir mas o menos de 70 a 85 %, se conocen bajo la denominación de sílices de elevada estructura. Las materias que contienen menos del 70 % o aproximadamente de 50 a 70 %, se consideran como sílices de baja estructura. Este contenido global en agua de estructura es una propiedad muy importante de la sílice y se encuentra directamente ligada a las propiedades funcionales y a la utilización final de la sílice. La cantidad de agua de estructura global asociada a 100 kg de contenido en sílice en estado sólido de la torta filtrada corresponde a la denominación de "índice de estructura" y a la abreviatura I.S.

Matemáticamente, el índice de estructura (I.S.) de la sílice puede calcularse, si se conocen bien los valores del % del grado de retención de agua de la torta (TRE) o bien del % del contenido en sólidos de la torta (TSG) de la citada sílice

$$I.S. = \frac{(\% \text{ de TRE})}{(100 - \% \text{ de TRE})} \times 100 = \frac{\% \text{ de TRE}}{\% \text{ de TSG}} \times 100$$

El índice de estructura de las sílices con grado de retención de agua en estado húmedo del orden de 80 - 85 % está enumerado en la Tabla I.

T A B L A 1

Indice de estructura de las sílices que tengan % de 85 - 80

<u>% de TRE</u>	<u>100 - % de TSG</u>	<u>I.S.</u>
85	15	567
84	16	525
83	17	488
82	18	455
81	19	426
80	20	400

5

10

Las sílices precipitadas del arte anterior tal como las descritas en las patentes mencionadas anteriormente (ver patentes americanas 2 940 830, 3 235 331, 3 445 189, 3 730 749) son sílices de alta estructura que tiene valores de índice de estructura elevados. Tal como ya se ha mencionado, estas sílices pueden utilizarse como cargas de refuerzo en los elastómeros y en el caucho.

15

20

En resumen la presente invención se refiere a la preparación de nuevas sílices sintéticas precipitadas y a un procedimiento nuevo y único que permite preparar sílices precipitadas que tiene ciertas propiedades específicas.

25

La sílice que constituye el objeto de la presente invención en una sílice de baja estructura es decir de valores de índice de estructura (I.S.) bajos. Mientras que las sílices del arte anterior pueden utilizarse como agentes de refuerzo, las sílices que constituyen el objeto de la presente invención son inadecuadas como cargas de refuerzo. Las sílices de baja estructura que constituyen el objeto de la presente invención son únicas y forman parte de una nueva categoría de compuestos a base de sílice. De este modo las

30

nuevas sílices de la invención son agentes de pulido y de limpieza que pueden utilizarse en las pastas dentífricas. Las sílices conocidas que pueden utilizarse en las cargas de refuerzo no tienen ninguna utilidad como agentes de limpieza y de pulido en las pastas dentífricas. Con relación a esto, en la patente americana 3 538 230 se ha indicado que las sílices amorfas conocidas tales como las sílices precipitadas, las sílices pirogenadas y los aerogeles no convienen para su uso en los dentífricos en razón de su pequeña dimensión de partícula inicial y en razón de la facilidad con la cual se disocian en partículas de pequeñas dimensiones, lo que conduce a malas propiedades de limpieza. Las sílices de refuerzo tienen una alta estructura y poseen buenas propiedades de espesamiento pero presentan propiedades de abrasión, de limpieza y de pulido inaceptables. Por otra parte las sílices que constituyen el objeto de la invención son muy eficaces y convienen para las pastas dentífricas como abrasivos y presentan propiedades de limpieza y de pulido superiores a las de los abrasivos para dentífricos convencionales a base de carbonato de calcio y de alúmina.

De manera general, el nuevo procedimiento de la invención se basa en el descubrimiento según el cual se ha observado que si la adición del ácido a la solución de silicato se controla minuciosamente, los pigmentos que resultan poseen el conjunto único de las propiedades mencionadas anteriormente.

De manera mas particular el procedimiento según la invención engloba el medio que consiste en determinar con precisión la alcalinidad del medio reaccional en el transcurso de la acidificación de la solución de silicato y en mante-

ner a un nivel superior al de la solución de silicato inicial y que conduce a la formación de la nueva categoría de sílices mencionadas anteriormente. Tal como se utiliza en la presente invención, el término alcalinidad corresponde a la cantidad, en gramos o moles de Na_2O (si se utiliza silicato sódico) ligada o asociada al anión silicato. Debe comprenderse formalmente que esto hay que distinguirlo del pH de la masa reaccional. Por ejemplo, en varias patentes anteriormente citadas, se mantiene el pH de la masa reaccional a un valor constante. En la presente invención, el pH disminuye. En la realización práctica del procedimiento de la invención, y esto de forma totalmente general, se carga en el reactor, una parte de la cantidad total de silicato teóricamente requerida para reaccionar con el ácido. A continuación se añade simultáneamente el agente de acidificación o bien el ácido y la fracción restante de solución de metal alcalino, a la solución de silicato cargada inicialmente en el reactor. De este modo queda por discutir mas ampliamente a continuación, que las velocidades o los grados de adición de las soluciones de silicato y de ácido están controladas o determinadas de manera tal que en cualquier momento (en el transcurso de la adición simultánea de las citadas soluciones de ácido y de silicato) el conjunto de la alcalinidad sea superior al de la alcalinidad de la solución de silicato cargada inicialmente en el reactor, es decir en el medio reaccional al tiempo cero. Después de que se haya agregado la solución total de silicato, se prosigue la adición de ácido para llevar a buen fin la precipitación de los pigmentos a base de sílice según la presente invención.

Según otro modo de realización, el agente de acidifi-

5
ficación tal como el ácido sulfúrico, se mezcla previamente con un producto de adición tal como el aluminio (que se añade preferentemente en forma de una sal de este, soluble en agua, como por ejemplo el sulfato de aluminio). Se ha encontrado que la adición del producto de adición, asociada a la técnica de precipitación de la presente invención, permite controlar el índice de refracción del pigmento que resulta.

10
Tal como se puede deducir de lo que precede, los pigmentos precipitados preparados según la invención dan productos a base de sílice que presentan un balance único de propiedades físicas y químicas en comparación con sílices precipitadas de tipo clásico.

15
En consecuencia, la presente invención tiene por objeto principal proponer un nuevo procedimiento que permite preparar sílices precipitadas que presentan nuevas propiedades físicas y químicas.

20
Un objeto más particular es el de dar un procedimiento que permita preparar pigmentos de sílice precipitada sintéticos amorfos que son particularmente útiles como agentes de pulido y de abrasión en las composiciones de pasta dentífrica.

25
Otro objeto aun consiste en proporcionar un procedimiento mejorado y muy eficaz que permite preparar un pigmento de sílice precipitada que presenta una baja estructura, un grado de retención pequeño o un contenido en sílice de la torta mas elevado, valores de abrasión elevados y un bajo índice de absorción de aceite.

30
Además otro objeto consiste en proporcionar nuevos pigmentos sintéticos amorfos a base de sílice precipitada que convienen como agentes de limpieza y de abrasión en las

composiciones de pasta dentífrica transparente.

5 Otro objeto es de dar un procedimiento que permite preparar pigmentos de sílice precipitada, de baja estructura, de bajo grado de retención de agua de la torta, de superficie específica controlada, de índice de toma de aceite bajo, de índice de abrasión elevado y de alta densidad en estado compacto.

10 Pero la presente invención será más fácilmente comprendida por medio de los ejemplos siguientes y de los dibujos adjuntos dados a título indicativo y de ningún modo limitativo.

15 La figura 1 es un gráfico que ilustra una distribución del tamaño (estructura) de los vacíos típicos de las nuevas sílices con bajo estructura según la invención; en esta figura se ha llevado en abscisas el diámetro de los poros expresado en micras, y en ordenadas la cantidad de mercurio en cm^3 por gramo, el volumen indicado es el volumen total.

20 La figura 2 es un gráfico que presenta el porcentaje de la alcalinidad acumulada en función del tiempo expresado en minutos en la realización del procedimiento de la presente invención.

25 Tal como se ha mencionado sucintamente anteriormente la presente invención está basada en la preparación de una nueva categoría de sílices conocidas como sílices con baja estructura que son netamente diferentes de las sílices del arte anterior. Las sílices del arte anterior presentan características que las hacen utilizables como cargas de refuerzo. Las sílices de la presente invención no convienen como cargas de refuerzo en razón de sus valores de índice de estructura bajos. La presente invención da un nuevo procedimiento que permite preparar sílices de baja estructura. En los procedimientos

30

tos del arte anterior que permiten preparar sílices, se ha indicado que durante el proceso de precipitación, el medio reaccional pasa por una viscosidad máxima. Parece que este aumento de la viscosidad es indispensable para preparar sílices de refuerzo que tengan valores de índice de estructura elevados. Según la presente invención, las sílices de baja estructura se preparan por acidificación de los silicatos de metal alcalino efectuada en condiciones controladas con cuidado. No hay crecimiento significativo de la viscosidad a todo lo largo del procedimiento de preparación de las citadas nuevas sílices de baja estructura. La alcalinidad de la masa reaccional se regula a lo largo de todo el proceso de preparación de la sílice de baja estructura, de forma que la alcalinidad final sea superior al valor inicial del comienzo de la reacción, principalmente, del orden de 20 a 500 % o más.

El procedimiento de la invención puede resumirse como sigue:

a) Adición simultánea de una solución de silicato de metal alcalino y de una solución acuosa de un ácido mineral a un medio reaccional bajo agitación que contenga un nivel deseado de silicato de metal alcalino para dar la alcalinidad requerida.

b) Las velocidades de adición de silicato de metal alcalino y de ácido mineral se determinan en proporción de manera de dar un aumento gradualmente controlado de la alcalinidad efectiva durante el proceso.

c) La alimentación simultánea del silicato hasta que la alcalinidad final sea sustancialmente superior a la alcalinidad inicial que existe en el medio reaccional en el tiempo cero y

d) Mantenimiento de la temperatura de reacción entre 50°C y 90°C de un extremo al otro de todo el proceso y se prosigue la acidificación tras la detención de la adición de silicato para mantener un pH del caldo de la reacción al menos de 6.0.

5 e) La cantidad de silicato y de ácido utilizadas es, preferentemente tal, que el caldo que resulta, tras haber hecho todas las adiciones, contenga casi 3 a menos de 12 % en peso de SiO₂ y preferentemente de 4 % aproximadamente a 8 % en peso aproximadamente de SiO₂.

10 f) El caldo procedente de la reacción se filtra, se lava hasta eliminación de todo sub-producto procedente de la reacción, se seca y se muele al grado de finura deseado.

El silicato de metal alcalino utilizado, normalmente debe ser de composición M₂O(SiO₂)_x, fórmula en la que M es un metal alcalino y x es un número de 2 o más, habitualmente comprendido entre 2 y 4, comprendiendo los números fraccionarios. Se puede utilizar silicatos de sodio o de potasio y otros silicatos de metales alcalinos, pero el silicato sódico es preferible porque es más económico. En la realización práctica de la invención se pueden utilizar numerosos ácidos minerales y otros agentes de acidificación débiles como el CO₂ y los ácidos orgánicos. Ejemplos de ácidos minerales que se han encontrado particularmente apropiados comprenden los ácidos fosfórico, nítrico, clorhídrico y sulfúrico. Entre estos se prefiere el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico y particularmente se prefiere el ácido sulfúrico porque es el ácido mineral más económico de utilizar. Cuando el ácido mineral es un ácido dibásico, es decir el ácido sulfúrico, la concentración de la solución de ácido debe ser del orden de 8 a 22 % y preferentemente de 10 a 15 % en peso aproximadamente.

15

20

25

30

te.

Otros ácidos tales como los ácidos mono o tribásicos deben tener su concentración ajustada de manera que sean equivalentes en normalidad (N) al ácido dibásico. Se piensa que la baja concentración de ácido mineral ayuda a reducir al mínimo las reacciones localizadas mejor que las concentraciones elevadas de la solución de silicato de metal alcalino y se prefiere para preparar sílices de baja estructura. Por otra parte, con el fin de reducir al mínimo los efectos de fuertes concentraciones de ácido localizados, es preferible que la solución de silicato de metal alcalino y la solución de ácido mineral sean introducidas en puntos diametralmente opuestos de la papilla acuosa con el fin de ser rápidamente diluidos con la mezcla reaccional antes de que tengan lugar las reacciones localizadas entre la concentración elevada de ácido y del silicato. Dicho de otro modo, preferentemente se añaden las soluciones de silicato y de ácido en los diferentes puntos de la papilla de la reacción con el fin de evitar la reacción entre las altas concentraciones localizadas del silicato y del ácido.

La solución de silicato de metal alcalino y la solución acuosa de un ácido mineral se añaden simultáneamente a velocidades controladas durante un lapso de tiempo prolongado, al medio reaccional que contiene una cantidad deseada de silicato de metal alcalino para dar la alcalinidad requerida al comienzo de la reacción. El grado de aumento de alcalinidad, es decir el contenido en Na_2O , del medio reaccional, está controlado por unidad de tiempo de modo que cuando la adición de silicato es detenida, la alcalinidad global en este momento sea notablemente superior a la alcalinidad existente

en el medio reaccional en el tiempo cero. Se efectúa la adición de silicato al mismo tiempo que la del agente de acidificación durante una duración de tiempo aproximada de 55 a 90 % (t_m) del tiempo de reacción global (t_p), siendo este último de 20 minutos a 4 horas aproximadamente.

Pasando ahora a otros detalles específicos en la realización práctica de la invención, una fracción predeterminada de la cantidad global de silicato de metal alcalino a utilizar en la reacción (es decir teóricamente la requerida para reaccionar con el ácido, se carga en primer lugar en el reactor en forma de solución de este y se calienta la solución a una temperatura del orden de 50°C a 90°C aproximadamente, preferentemente del orden de 70 a 90°C aproximadamente bajo agitación continua. La alcalinidad inicial de la solución de silicato, es decir las moles de M_2O (M = metal alcalino) ligadas al anión silicato debe ser de al menos 8,3 moles por ciento con relación al peso total de silicato de metal alcalino teóricamente requerido para reaccionar con el ácido. Por ejemplo si se requieren 100 moles de silicato de metal alcalino para reaccionar con el ácido, se deben entonces cargar en el recipiente de reacción, 8 moles del silicato.

La concentración de la solución de silicato de metal alcalino puede ser del orden de 8 a 15 % en peso de silicato aproximadamente. El porcentaje molar predeterminado del total acumulado predeterminado del silicato de metal alcalino, es decir el que hay que cargar inicialmente en el reactor puede comprender una cantidad de al menos 8 moles por ciento (tal como se ha mencionado anteriormente) hasta una cantidad que no exceda de 50 por ciento.

El agente de acidificación o bien el ácido, por ejemplo el ácido sulfúrico y la fracción restante de la solución de silicato de metal alcalino, se cargan a continuación simultáneamente en el recipiente de reacción según un procedimiento y con un grado tal que la alcalinidad de la masa reaccional aumente. Con relación a esto las soluciones de silicato y de ácido se añaden a una velocidad tal que se obtenga un aumento controlado de la alcalinidad de manera tal que la alcalinidad máxima engendrada desde el final de la adición de la cantidad global del silicato de metal alcalino hasta el momento de la máxima alcalinidad, lo que corresponde a t_m , sea del 20 % al 500 % superior a la alcalinidad inicial del porcentaje molar predeterminado del total general de la cantidad predeterminada del silicato de metal alcalino a cargar en el recipiente de reacción al comienzo de la reacción. Los productos que presentan propiedades específicas particulares se obtienen cuando se aumenta la alcalinidad de manera tal que la alcalinidad máxima sea de 250 a 500 % superior a la alcalinidad inicial.

Tras haber añadido al reactor la cantidad total de silicato de metal alcalino, es decir la cantidad teóricamente requerida para reaccionar con el ácido, se prosigue la adición de ácido para terminar la precipitación y para reducir el pH de la masa reaccional acuosa a menos de 6,0. Si es preciso se puede utilizar un exceso de ácido. Sin embargo en la realización práctica de la invención, se ha encontrado que esto no era necesario. Tras la adición de los reactivos, la masa reaccional debe contener aproximadamente de 3 a 12 % en peso de SiO_2 . De un extremo al otro de la reacción y de la precipitación de SiO_2 se mantiene la masa reaccional a una tempe

ratura que se sitúa aproximadamente entre 50°C y 90°C preferentemente entre 70°C y 90°C. Al final de la reacción se filtra la masa reaccional y se recupera la torta de filtración en estado mojado que comprende la sílice obtenida. En efecto se lava la materia filtrada (para eliminar las sales procedentes de la reacción tales como sulfato sódico), se procede a un secado y a un molido o triturado.

Un resultado notable de la presente invención resulta del hecho que se hace variar la cantidad de solución de silicato introducida inicialmente en el recipiente de reacción, se puede obtener una nueva categoría de silicato de baja estructura que presenta una amplia gama de propiedades determinadas. Por ejemplo, cuando el porcentaje molar de la fracción del total general predeterminado de silicato de metal alcalino que se introduce inicialmente en el citado recipiente de reacción es aproximadamente de 8 % a 14 % inclusive, el producto que resulta con un grado de retención de agua de la torta de monos de 66 %, un índice de estructura de menos de 200, y un índice de toma de aceite de menos de 125 cm³/100 g, un volumen de vacío que va de 1 a 2,55 cm³ Hg/gramo de vacío inclusive, y una superficie específica BET que va de 65 a 375 metros cuadrados por gramo. Cuando el porcentaje molar inicial es de 14 a 35 %, el producto presenta un grado de retención de agua de la torta que va de 66 % a 76 % inclusive, un índice de estructura que va de 200 a 354, un índice de toma de aceite que va de 125 a 175 cm³/100 gramos, un volumen de vacío que va de 2,55 a 4,0 cm Hg/gramo de SiO₂ y una superficie específica BET que va de 80 a 200 metros cuadrados por gramo.

Según lo que precede, se puede ver que el procedi-

5 miento de la presente invención da una nueva categoría de pro-
ductos que presentan un ejemplo único particular de propieda-
des físicas y químicas. Estas comprenden por ejemplo un índi
ce de toma de aceite comprendido entre 75 y 180 $\text{cm}^3/100$ gra-
mos, un índice de estructura de menos de 354 y que se sitúa en
el intervalo que va de 125 a 354, una superficie específica
MET de 65 a 375 metros cuadrados por gramo, un grado de reten-
ción de agua de la torta del orden de magnitud que va de 55
a 76 % y volúmenes de vacío que van de 1 a 4,1. Tal como se
10 ha discutido anteriormente, en un modo de realización el índi
ce de refracción del producto precipitado puede regularse por
la adición de un elemento de adición (tal como el aluminio,
el magnesio y productos similares) para dar un agente de puli-
do o un abrasivo para una composición de pasta dentífrica
15 translúcida o transparente. De este modo en este modo de rea-
lización, se mezcla previamente el ácido con una solución del
producto de adición, es decir el aluminio (preferentemente en
forma de sal soluble en agua, tal como el sulfato de aluminio,
etc), a continuación se utiliza la mezcla de ácido y sal metá-
20 lica para acidificar la solución acuosa de silicato de metal
alcalino. Se ha encontrado que la adición del producto de
adición puede aumentar la superficie específica del producto,
pero no altera las otras propiedades de este.

25 En la puesta en práctica de la invención, se obtie-
nen igualmente ventajas muy importantes al nivel del procedi-
miento. Si bien se han descrito formas de realización a tí-
tulo interpretativo, no se ha pretendido limitar la invención
a las mismas. Por ejemplo, se puede fácilmente preparar un
producto destinado a un uso especial. Igualmente, y esto de-
30 be ser fácilmente apreciado por el técnico en el arte, no hay

requisitos de instalación especiales en el procedimiento descrito en la presente invención. Con relación a esto, el reactor debe estar equipado con dispositivos calentadores, por ejemplo una camisa de vapor con el fin de mantener la temperatura de reacción deseada; y debe haber dispositivos de agitación apropiados para engendrar un fuerte reflujo sobre la masa del líquido y para evitar las zonas de elevada concentración de los reactivos que penetran en el aparato. Igualmente se pueden prever cubas de almacenamiento (para los reactivos) unidas al reactor por conductos provistos de dispositivos de regulación del caudal. El reactor puede estar equipado con un conducto de descarga que conduzca a un filtro que puede ser de concepción clásica. Tal como se ha mencionado anteriormente, se lava y se seca la materia filtrada. Se puede igualmente efectuar tales operaciones en un aparato clásico.

Los ejemplos siguientes servirán para ilustrar mejor la presente invención, pero no deben comprenderse como que están destinados a limitarla.

EJEMPLO 1

En un reactor de acero inoxidable de una capacidad de 151 litros, con camisa de calentamiento con vapor de agua, se añaden 6,8 litros de solución de silicato sódico (3,78 por ciento de Na_2O , 9,52 por ciento de SiO_2) de peso específico 1,121 que contiene 42 gramos de Na_2O por litro.

La alcalinidad inicial del medio reaccional al tiempo cero es de 285,6 gramos de Na_2O . Se calienta el medio reaccional a una temperatura de 88°C bajo agitación continua. En este momento se añade simultáneamente una concentración al 10 % de ácido sulfúrico (peso específico 1,066) y

una solución de silicato sódico, al medio reaccional a velocidades de 550 ml/minuto de ácido y de 1330 ml/minuto de silicato de sodio al mismo tiempo que se mantiene la temperatura de reacción a $88^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

5 Se añaden estas dos soluciones al medio reaccional en un lapso de tiempo prolongado tal como se indica en la tabla. En un cierto momento cuando la alcalinidad total (fracción Na_2O de silicato) en el medio reaccional es al menos dos veces superior a su valor inicial en el medio reaccional, se ceteiene la entrada de solución de silicato (ver tabla) pero se prosigue la admisión de ácido hasta que el pH del caldo sea inferior a 6,0. Se hace hervir el caldo procedente de la reacción a una temperatura de 100°C durante una duración de veinte minutos y se regula de nuevo el pH de reacción a un valor inferior a 6,0. El caldo que resulta contiene 6 % de SiO_2 , se filtra, se lava hasta la eliminación del subproducto procedente de la reacción (sulfato sódico) y se recupera la torta de filtración. Se seca una parte de la torta de filtración a una temperatura de 105°C hasta obtención de un peso constante con el fin de determinar el grado de retención de agua de la torta y el porcentaje de contenido en sólido de la torta de filtración de la sílice de baja estructura. Se seca el resto de la sílice en un horno y se muele la materia seca al grado de finura deseado. Se somete la sílice al estado seco a diferentes ensayos físico-químicos y se obtienen los datos siguientes:

% TRE = 65,1

índice de estructura = 186,5

índice de toma de aceite = $96 \text{ cm}^3/100 \text{ gramos}$

30 volumen de vacío = $1,67 \text{ cm}^3 \text{ Hg/gramo de sílice}$

superficie específica BET = 230 metros cuadrados por gramo.

Se ha calculado el índice de estructura utilizando la ecuación siguiente:

5

$$I.S. = \frac{\% \text{ de TRE}}{(100 - \% \text{ TRE})} \times 100$$

10

La superficie activa del producto final está determinada por el método de absorción del nitrógeno descrito por BRUNAUER, EMETT y TELLER (BET), en el periódico "JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY" volumen 60, página 30, publicado en 1938.

15

El índice de toma de aceite del producto final preparado a partir del ejemplo 1 se determina por el método de desprendimiento por frotamiento. Este está basado sobre un principio de mezclado de aceite hasta que se forme una pasta rígida del tipo mastic.

20

Midiendo la cantidad de aceite requerida para dar una mezcla pastosa que se riza cuando se la extiende, se puede calcular el valor del índice de toma de aceite requerido por unidad de peso de sílice para saturar la capacidad de absorción de la sílice. El cálculo del valor de toma de aceite se efectúa como sigue:

25

$$\text{toma de aceite} = \frac{\text{cm}^3 \text{ de aceite absorbido} \times 100}{\text{peso de la muestra, gramos}} = \frac{\text{cm}^3 \text{ de aceite}}{100 \text{ g de sílice}}$$

El volumen de vacío de la sílice se ha determinado utilizando el porosímetro AMINCO-WINSLOW. Este aparato es una máquina totalmente hidráulica utilizada para medir la estructura de vacío de diferentes materias.

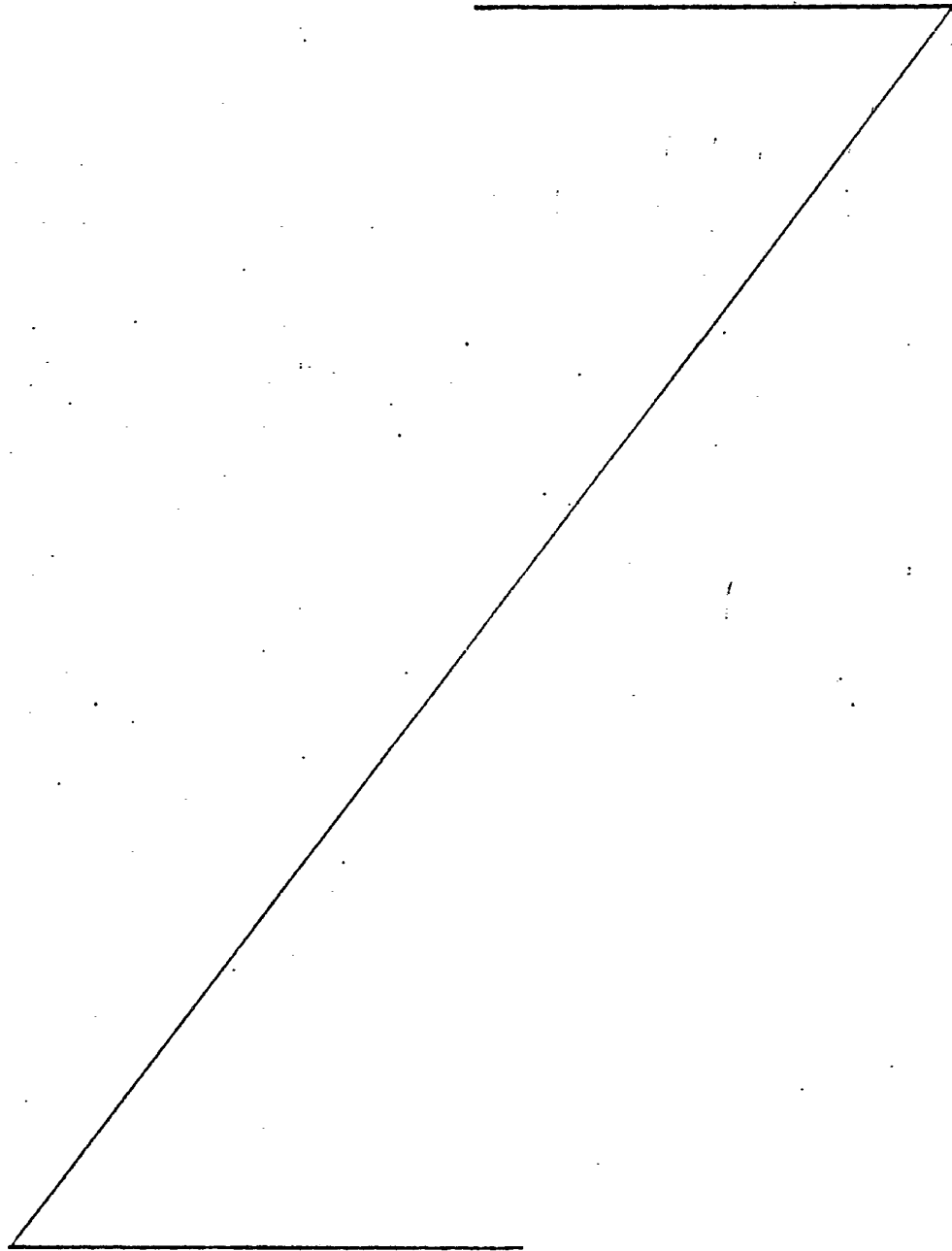
30

Se fuerza al mercurio en los báculos en función de la presión y se calcula para cada presión el volumen de mercurio

rio desplazado por gramo de muestra. Los aumentos de volumen (cm^3/g) a cada presión se llevan con relación a los aumentos de dimensión de vacío en concordancia con los aumentos de presión.

5

Los datos siguientes están referidos para la sílice de estructura baja del ejemplo 1 (tabla 2a).



T A B L A 2

Tiempos, minutos (cantidad de conjunto)	Silicato sódico añadido en litros (cantidad de conjunto)	H ₂ SO ₄ añadido en litros (cantidad de conjunto)	Moles de Na ₂ O (cantidad de conjunto)	% de alcalinidad (cantidad de conjunto)
0	6,80	0	4,62	100,0
5	13,45	2,75	6,15	133,1
10	20,10	5,50	7,67	166,0
15	26,75	8,25	9,20	199,1
20	33,40	11,00	10,72	232,0
25	40,05	13,75	12,24	264,9
20	46,70	16,50	13,77	298,0
35	53,35	19,25	15,30	331,2
40	60,00	22,00	16,82	364,1
45	66,65 [‡]	24,75	18,34	397,0
50		27,50	15,34	332,0
55		30,25	12,35	267,3
60		33,00	9,35	202,4
65		35,75	6,35	137,4
70		38,50	3,35	72,5
75		41,25	0,35	7,6
75,5		41,53	0,05	1,1

‡ Se detiene el flujo de la solución de silicato. Tal como se puede comprobar, la alcalinidad del conjunto, en este momento, es de 397 % del valor inicial en el medio reaccional.

T A B L A 2 a

Presión por encima de la presión atmosférica g/cm ³	Diámetro de los poros (micras)	Volumen introducido acumulado (cm ³ /g)	Volumen introducido (cm ³ /g)
	100	0,00	0,00
	70	0,00	0,00
	50	0,00	0,00
	30	0,04	0,04
	20	0,10	0,06
464	10	0,24	0,14
1 687	5	0,36	0,12
3 234	3	0,44	0,08
11 460	1	0,73	0,29
16 234	0,7	0,87	0,14
23 975	0,5	0,95	0,08
40 217	0,3	1,09	0,14
123 761	0,1	1,37	0,28
246 241	0,05	1,59	0,22
492 110	0,025	1,67	0,08

Los datos anteriores hacen resaltar que existen vacíos en el producto final del ejemplo 1, de dimensiones que se sitúan entre 0,025 micras y 30 micras. El volumen global del vacío es de 1,67 cm³ de mercurio/gramo de muestra.

5

Para presentar ventajas funcionales en las composiciones de pasta dentífrica el producto final debe tener un volumen de vacío tan bajo como sea posible. Las cargas de sílice de refuerzo disponibles en el comercio preparadas según los procedimientos del arte anterior mencionadas anteriormente tienen un volumen de vacío global en exceso de 4,5 cm³ Hg/gramo de sílice. La distribución de la dimensión de vacío de la sílice que constituye el objeto de la presente invención está representada en la figura 1 y se encuentra netamente definida por factores inferiores a los de las sílices del arte anterior.

10

15

EJEMPLO 2

Se repiten los métodos operatorios del ejemplo 1, excepto que se procede a los cambios siguientes: Se diluye una solución de silicato de peso específico 1,30, que se compone de 8,9 % de Na₂O y de 28,7 % de SiO₂, con una cantidad suficiente de agua para preparar una solución diluida de silicato de peso específico 1,101 (y que se compone de 2,98 % de Na₂O, 9,62 % de SiO₂). Esta solución de silicato se utiliza como medio reaccional y contiene 32,8 gramos de Na₂O por litro. El ácido sulfúrico utilizado tiene una concentración de 11,4 % y un peso específico de 1,076 a una temperatura de 20°C. En este ejemplo se utiliza un agente de acidificación mezclado añadiendo siete volúmenes al 15,4 % de sulfato de aluminio de peso específico 1,092 con cien volúmenes de

20

25

30

ácido sulfúrico. Este agente de acidificación se añade simultáneamente con el silicato, al medio reaccional que contiene 7,57 litros de silicato sódico que tiene un peso específico de 1,101. La velocidad de adición de ácido es de 613 ml/min y la del silicato de 1,480 ml/min. Se determina en proporción la adición de silicato de tal manera que al final de la adición del silicato, la alcalinidad sea al menos 120 % superior a la alcalinidad inicial en el medio reaccional. La temperatura de reacción y los restantes parámetros de tratamiento son similares a los del ejemplo 1. La velocidad de adición de las dos soluciones al medio reaccional y el cambio de alcalinidad en función del tiempo se enumeran en la tabla 3.

El producto final obtenido a partir de esta experimentación se somete a ensayos en cuanto a las diferentes propiedades físico-químicas que son las siguientes:

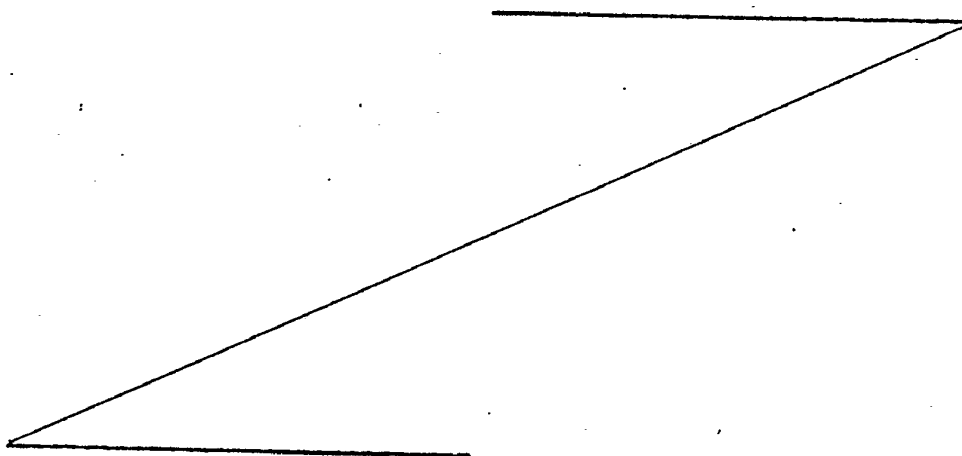
% de TRE = 66,6

índice de estructura = 199,4

índice de toma de aceite = 118

volumen de vacío = 2,55

superficie específica BET = 175.



T A B L A 3

Tiempos, minutos Cantidad de conjunto (o acumulada)	Silicato sódico añadido en litros Cantidad de conjunto (o acumulada)	H ₂ SO ₄ añadido en litros Cantidad de conjunto (o acumulada)	Moles de Na ₂ O Cantidad de conjunto (o acumulada)	% de alcalinidad Cantidad de conjunto (o acumulada)
0	7,57	0,00	4,00	100,0
5	14,97	3,06	4,10	102,5
10	22,37	6,12	4,18	104,5
15	29,77	9,18	4,27	106,7
20	37,17	12,24	4,33	108,2
25	44,57	15,30	4,45	111,2
30	51,97	18,36	4,54	113,5
35	59,37	21,42	4,63	115,7
40	66,77	24,48	4,72	118,0
45	74,17 *	27,54	4,81	120,2
50		30,60	0,99	24,7
51		31,21	0,23	5,7

* la adición de silicato es discontinua.

EJEMPLO 3

Se efectúa otra experiencia según un recorrido similar al modo operatorio del ejemplo 2, con la excepción de que al medio reaccional se añaden 7,57 litros de silicato sódico que tiene un peso específico de 1,138 y que se compone de 3,69% de Na₂O y de 11,89 % de SiO₂. Se calienta el medio reaccional a una temperatura de 80°C bajo agitación continua. La alcalinidad global inicial en el medio reaccional es de 41,9 gramos de

5

Na_2O por litro. Se añaden las soluciones de silicato y de ácido al medio reaccional a las velocidades respectivas de 1480 ml/mn y de 513 ml/mn.

5 Se detiene la adición de silicato cuando, en el transcurso del procedimiento, la alcalinidad se eleva a 308% de su valor inicial en el medio reaccional. Se añade el agente de acidificación hasta que la alcalinidad al final de la carga caiga por debajo del 4%, de la alcalinidad inicial existente en el medio reaccional. El producto final de este ejemplo se somete a estimación en cuanto a las diferentes propiedades físico-químicas y se obtienen las características siguientes:

10

% de TRE = 61,4

índice de estructura = 159

15 índice de toma de aceite = 90

volúmen de vacío = 216

superficie específica BET = 373

Las características obtenidas en la realización experimental del ejemplo 3 están enumeradas en la tabla 4.

T A B L A 4

Tiempos, minutos Cantidad de conjunto (o acumulada)	Silicato sódico añadido en litros Cantidad de conjunto (o acumulada)	H ₂ SO ₄ añadido en litros Cantidad de conjunto (o acumulada)	Moles de Na ₂ O Cantidad de conjunto (o acumulada)	% de alcalinidad Cantidad de conjunto (o acumulada)
0	7,57	0	5,15	100,0
5	14,97	3,07	6,34	123,1
10	22,37	6,14	7,53	146,2
15	29,77	9,21	8,73	169,5
20	37,17	12,28	9,93	192,8
25	44,57	15,35	11,12	215,9
30	51,97	18,42	12,31	239,0
35	59,37	21,49	13,51	262,3
40	66,77	24,56	14,70	285,4
45	74,17	27,63	15,90	308,7
50		30,70	12,06	234,2
55		33,77	8,23	159,8
60		36,84	4,39	85,2
65		39,91	0,55	10,7
65,5		40,22	0,16	3,1

EJEMPLO 4

Se realiza este ejemplo de forma similar a la del ejemplo 3, con la excepción de que en este ensayo se añade al reactor con camisa de vapor de agua, como medio reaccional, 7,57 litros de silicato sódico que tenga un peso específico de 1,120 y que se compone de 4,52 % de Na_2O y de 8,74 % de SiO_2 . La concentración de Na_2O en gramos por litro en el medio reaccional es de 50,6. La solución se somete a una agitación continua a la temperatura de reacción de 80°C . Se añaden simultáneamente las soluciones de silicato y de ácido, al medio reaccional. Se mezcla previamente el ácido sulfúrico con una solución al 15,4 % de sulfato de aluminio en una relación de 100/7 en volumen antes de añadirle simultáneamente con el silicato al reactor.

Se interrumpe la adición de silicato cuando la alcalinidad final justamente antes de la interrupción de la adición de silicato es al menos de 400 % de la alcalinidad inicial existente en el medio reaccional. El producto final procedente de esta experiencia se somete a estimación a las propiedades físico-químicas cuyas características están enumeradas a continuación:

% de TRE = 56,2

índice de estructura = 128,3

índice de toma de aceite = 80

volumen de vacío = 1,63

superficie específica BET = 303

El grado al cual la alcalinidad cambia cada cinco minutos en el transcurso del proceso completo está enumerado en la tabla 5.

T A B L A 5

Tiempos, minutos Cantidad de conjunto (o acumulada)	Silicato sódico añadido en litros Cantidad de conjunto (o acumulada)	H ₂ SO ₄ añadido en litros Cantidad de conjunto (o acumulada)	Moles de Na ₂ O Cantidad de conjunto (o acumulada)	% de alcalinidad Cantidad de conjunto (o acumulada)
0	7,57	0	6,21	100,0
5	14,97	3,07	8,44	135,9
10	22,37	6,14	10,66	171,7
15	29,77	9,21	12,90	207,7
20	37,17	12,28	15,13	243,6
25	44,17	15,35	17,03	274,2
30	51,97	18,42	19,59	315,4
35	59,37	21,49	21,82	351,4
40	66,77	24,56	24,05	387,3
45	74,17	27,63	26,23	423,2
50		30,70	22,44	361,3
55		33,77	18,61	299,7
60		36,84	14,77	237,8
65		39,91	10,93	176,0
70		42,98	7,09	114,2
75		46,05	3,26	52,5
78		47,89	0,54	8,7

Según lo que precede se puede comprobar que el producto presenta un carácter nuevo y único que constituye el objeto de la presente invención, puede prepararse regulando la relación alcalinidad final/alcalinidad inicial en el medio reaccional. La forma en que esta alcalinidad cambia en función del tiempo de reacción se muestra por la figura 2 en la que se ha llevado los datos recogidos en los ejemplos 1 a 4.

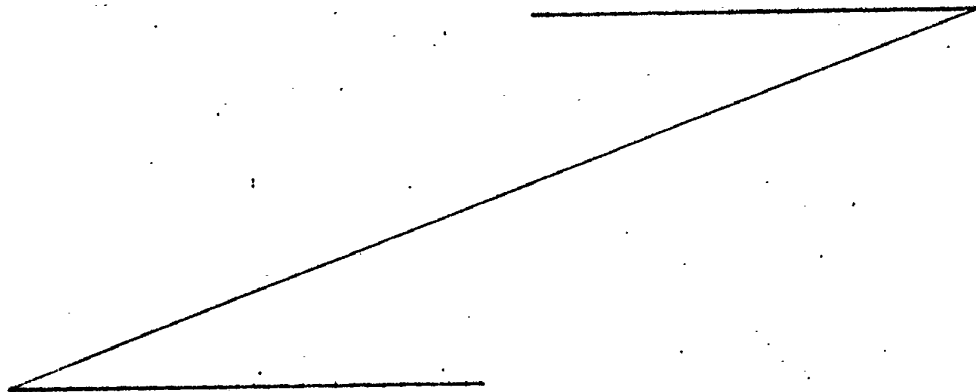
A partir de la figura 2 se puede fácilmente comprobar que se obtiene un producto de índice de estructura mas elevado cuando la relación alcalinidad final/alcalinidad inicial en el medio reaccional es relativamente menor. En otros términos, un producto de índice de estructura menor puede ser preparado con mayor facilidad según la presente invención cuando la relación alcalinidad final/alcalinidad inicial en el medio reaccional se mantiene a un grado relativamente elevado.

Por ejemplo, en el ejemplo número 4, la alcalinidad final máxima es de 423,2 por ciento contra 100 % de la alcalinidad inicial en el medio reaccional. Esta relación tal como se obtiene en el ejemplo 4 se considera como muy elevada y tal como se ha mencionado precedentemente, un procedimiento en el que la relación de alcalinidad se mantiene a un grado elevado, da un producto final de índice de estructura relativamente menor. Esto está confirmado por el hecho de que el índice de estructura en el ejemplo 4 es muy bajo y para ser exactos es de 128,3.

En el ejemplo 2, la relación alcalinidad final/alcalinidad inicial en el medio reaccional en un cierto instante cuando se interrumpe la adición de silicato, se encuentra que es relativamente baja. La alcalinidad máxima alcanza solamen

te 120,3 % de su valor inicial. Esto se debe a que el producto final obtenido a partir del ejemplo 2 presenta un índice de estructura relativamente superior al del producto final del ejemplo 4. El índice de estructura de la sílice preparada en el ejemplo 2 es de 199,4.

En toda una serie de otros ensayos se repiten todos los modos operatorios de los ejemplos 1 a 4, con la excepción de que se hace variar el porcentaje de la solución global de silicato cargada en el reactor. Se comprueba que se puede hacer variar el índice de estructura de las sílices haciendo variar el porcentaje de silicato en el medio reaccional al tiempo cero (RXN). El silicato utilizado en estos ensayos presenta un peso específico de 1,16 y se compone de 4,98 % de Na₂O y de 13,02 % de SiO₂. La solución de silicato contiene 57,8 gramos de Na₂O por litro. El ácido sulfúrico utilizado tiene una concentración de 14 % y un peso específico de 1,106. Se determinan las proporciones de adición de silicato y de ácido al medio reaccional de tal manera que el cambio de alcalinidad por unidad de tiempo se encuentra regulada en los límites deseados. Los restantes parámetros de tratamiento son similares a los descritos en los ejemplos 1 a 4. Los resultados de estos ensayos están dados en la tabla 6.



T A B L A 6

Ejem- plo Nº	% de si- licato en medio RXN	% TRE	I.S.	Indice de toma de acei- te	Volúmen de vacío	Superfi- cie espe- cífica BET
5	10	61,1	157,1	95	1,84	65
6	15	68,2	214,5	144	2,65	191
7	20	70,4	237,8	151	2,87	138
8	30	72,3	261,0	160	3,11	128
9	35	75,2	303,2	175	3,96	141
10	13	65,8	192,4	109	2,01	364
11	9	55,7	125,7	87	1,53	114
12	50	78,0	354,0	180	4,10	200

La medida del tamaño de las partículas del producto que constituye el objeto de la invención se efectúa aplicando el procedimiento de análisis de tamaño de partículas y utilizando el aparato MSA. Este es un método de sedimentación basado sobre la ley de Stokes. La ley de Stokes se refiere a la velocidad de sedimentación con relación a la dimensión de las partículas según la ecuación siguiente:

$$t = \frac{18,37 \times 10^8 U_0 h}{(p-p_0) g d^2}$$

fórmula en la que:

- t = tiempos en segundos para depositar una distancia h en cm
- U₀ = viscosidad absoluta (poises) del líquido de sedimentación
- p = densidad particular, g/cm³
- P₀ = densidad del líquido de sedimentación, g/cm³
- d = tamaño de las partículas, micras
- g = constante de gravitación, 980 cm/seg.

Esta ecuación muestra que el tiempo para depositar una distancia dada es inversamente proporcional al cuadrado de la dimensión de las partículas y es función de la viscosidad del líquido y de las densidades de las partículas y del líquido. El procedimiento MSA utiliza a la vez la gravedad y la centrifugación para depositar las partículas. Se utiliza la centrifugación para las partículas finas con el fin de tener un tiempo conveniente para la operación. Por ejemplo, se tiene necesidad de 24 horas para una partícula de una micra de densidad 2,7 para depositar 10 cm en agua.

Para las determinaciones de los tamaños de partículas, MSA utiliza una combinación de tiempos por medio de una de las cuatro centrifugadoras especiales con velocidad constante (300, 600 - 1200, 1800 y 3600 r.p.m.). Se utilizan tubos centrífugos especiales equipados con pequeños tubos capilares en la parte inferior. La altura del sedimento en el tubo capilar se mide utilizando un proyector especial. La distribución de los tamaños de partículas se calcula a partir de la relación de altura de sedimento a momentos que corresponden a dimensiones de partículas específicas con relación a la altura después de que todas las partículas se hayan depositado.

Los datos no representan la dimensión de las partículas últimas de las materias, representan la distribución de los tamaños de los agregados y/o de los aglomerados. En el procedimiento MSA se dispersan 0,2 g de materia en 100 ml de una mezcla al 30/70 en volúmenes de acetona y de agua. El mezclador utilizado es un agitador no cizallante, con un contador de revoluciones. A continuación se transfiere una pequeña cantidad de esta dispersión al tubo de sedimentación que

contiene agua destilada.

Los datos de dispersión granulométrica MSA para los productos últimos preparados en los ejemplos 1 a 8 están enumerados en la tabla 7.

5 A partir de la tabla 7, se puede comprobar que la dimensión de las partículas de las sílices de baja estructura que constituyen el objeto de la invención puede controlarse regulando los parámetros del procedimiento tal como se ha descrito y discutido en lo que precede.

10 Tal como se ha discutido anteriormente, las sílices de carácter único que constituyen el objeto de la presente invención pueden utilizarse de manera ventajosa como agentes de pulido y abrasivos en las composiciones de pasta dentífrica. Esto es verdaderamente notable en la medida en que
15 las sílices precipitadas del arte anterior no pueden utilizarse de este modo. Cuando se utilizarán los productos de la invención en composiciones de pasta dentífrica y tal como se conoce en el arte, la pasta dentífrica puede contener por ejemplo minerales humidificantes y aglutinantes para dar al
20 dentífrico una textura lisa y una buena aptitud al flujo. Las materias mencionadas anteriormente, así como las fórmulas específicas de preparación son bien conocidas en el arte anterior y están descritas por ejemplo en las patentes americanas 2 994 642 y 3 538 230 y en un gran número de publicaciones.
25 Otra descripción detallada de fórmula de preparación de pasta dentífrica está dada en la patente americana 3 726 961.

T A B L A 7

Distribución de los tamaños de partículas MSA Porcentaje en peso, de dimensión inferior								
Dimen- sión (micras)	<u>Ejemplo nº</u>							
	1	2	3	4	5	6	7	8
30	98	98	98	99	94	100	99	100
20	95	93	90	96	86	99	95	100
15	88	83	80	89	75	96	90	99
10	70	61	60	69	58	91	74	94
5	43	34	30	38	39	67	48	70
3	29	20	24	24	25	54	30	54
1	8	7	8	7	8	13	7	13
0,5	2	0	1	2	1	4	2	4
0,3	0	0	0	0	0	0	0	0

Con relación a esto se ha preparado fórmulas de preparación de dentífricos que van de líquidas y polvos a pastas o cremas dentífricas muy en moda.

Las cremas dentífricas son mas difíciles de combinar con éxito debido a que exigen un equilibrio minucioso de agentes de pulido de humidificante, de agua, de aglutinante, de estabilizantes, de deterativos, de perfume, de edulcorantes y de agentes terapéuticos para obtener una pasta homogénea suave.

La mayor parte de las fórmulas de preparación de las cremas dentífricas actuales utilizan una o varias materias a base de fosfatos como agentes de pulido. Ejemplos de agentes de pulido a base de fosfatos son el bifosfato de calcio, el bi

fosfato de calcio anhidro, el trifosfato de calcio, el bifosfato de calcio transformado térmicamente y el metafosfato sódico insoluble. La cantidad de materias a base de fosfato añadidas a las fórmulas de preparación de los dentífricos se sitúa entre 5 por ciento en peso aproximadamente.

Los humidificantes mas ampliamente utilizados en la pasta dentífrica son la glicerina y el sorbitol. Se utiliza igualmente el propilen-glicol en pequeña cantidad en una medida muy limitada. La primera función del humidificante como parte de la fase líquida consiste en retener la humedad que da una buena textura y mantiene un aspecto brillante atrayente cuando la pasta se expone al aire.

El aglutinante que se emplea tiene por objeto impedir la separación de las fases líquidas y sólidas. Los aglutinantes mas normalmente utilizados son los coloides de algas y los derivados sintéticos de la celulosa de Carregeenan y la carboximetil celulosa sódica. Se utilizan otros tales como gomas. Se utiliza igualmente combinaciones de estos aglutinantes.

Dado que las dispersiones de agua naturales y sintéticas de los aglutinantes orgánicos se exponen al ataque microbiano o al del moho, se añade a la pasta una cantidad relativamente pequeña de estabilizantes. Ejemplos de estabilizantes utilizados en la industria son los ésteres de benzoatos de parahidroxilo.

La función de los deterosivos en la fórmula de preparación de dentífricos consiste en proporcionar una acción de limpieza mayor gracias a la disminución de la tensión superficial y de la acción espumante en la boca. Entre los deterosivos utilizados está el N-lauril sarcosinato sódico, el

sulfato sódico, el sulfocoualaurato, el alquil sulfoacetato sódico y el dioctil sulfosuocinato sódico.

5 Dado que el perfume de la pasta dentífrica representa probablemente el factor único mayor en la acogida favorable por el utilizador, se aporta un gran cuidado en la selección de mezclas equilibradas de diferentes esencias esenciales. Estas son raramente utilizadas solas, o en pocos casos. Las combinaciones de los principales perfumes son el pirol, la menta y el sasafra y se les utiliza con esencias
10 secundarias tales como el pimienta, la caliofirina y el anis.

 Se utiliza mucho la sacarina y el ciclamato sódico para mejorar el sabor y aumentar las cualidades de perfume de la pasta dentífrica. Se puede utilizar edulcorantes sintéticos en combinación con el fin de obtener el frescor óptimo y la ausencia de un gusto residual. Se obtienen sus propiedades deseadas a muy bajas concentraciones y como consecuencia tienen una influencia despreciable sobre la consistencia de la pasta dentífrica.
15

 Dado que el agua es un elemento completamente común,
20 es importante en la obtención de fórmulas de preparación de pasta dentífrica estables utilizar agua practicamente pura. Es de uso corriente desmineralizar el agua que se emplea.

 Los agentes terapéuticos en las cremas dentífricas están destinados a impedir la alteración de los dientes y existen generalmente en forma de materia a base de fluoruros estannosos y de fluoruro sódico.
25

 Se han encontrado dificultades utilizando las combinaciones de las materias mencionadas anteriormente en las fórmulas de preparación de los dentífricos actuales. Se ha
30 experimentado el rechazo de los iones fluoruro por los agen-

tes de pulido que contienen fosfato y calcio. Así, formulando una composición de dentífrico, hay que elegir un agente de pulido que de excelentes propiedades de pulido y que presente un elevado grado de compatibilidad con el sistema fluoruro y que, en particular, no debe rechazar el ión fluoruro.

Los productos que constituyen el objeto de la invención no contienen calcio y presentan un elevado grado de compatibilidad con las composiciones a base de fluoruro utilizadas en la pasta dentífrica. El grado de aptitud a la abrasión del agente de pulido de la presente invención puede controlarse regulando el índice de estructura de las sílices y de las dimensiones de las partículas de los citados abrasivos a base de sílice.

Así, según la presente invención, se ha descubierto una nueva categoría de agentes de pulido a base de sílice que presentan las propiedades deseadas de pulido y de limpieza cuando se formulan en una composición de pasta dentífrica.

En toda una serie de ensayos, las sílices de baja estructura de los ejemplos 1 a 4 se han formulado en una pasta dentífrica que presenta la composición en peso siguiente:

glicerina	25 %
sorbitol (70 %)	15 %
agua	20 %
agente de pulido	35 %
goma industrial	1 %
detersivo industrial	1 %
esencia de menta	1 %
estabilizante	0,5 %
fluoruro estannoso	0,4 %
sacarina	0,4 %

otros ingredientes 1,1 %

Se han estudiado y comparado las propiedades de aptitud a la abrasión del agente de pulido de la invención frente a la propiedad de aptitud a la abrasión de los agentes de pulido disponibles en el comercio.

Se ha utilizado un abrasivo a base de pirofosfato de calcio como muestra de referencia y se le ha atribuido un índice de aptitud a la abrasión de 500. Con relación a la muestra de referencia, por medio de los agentes de pulido de la presente invención, se obtiene el índice de aptitud a la abrasión que está enumerado en la tabla 8 siguiente

T A B L A 8

<u>Agente de pulido del ejemplo N°</u>	<u>Índice de aptitud a la abrasión</u>
1	300
2	310
3	280
4	420

Tal como se puede comprobar examinando los datos en la tabla 8, el índice de aptitud a la abrasión de los agentes de pulido de la presente invención es inferior al valor de índice 500 del fosfato muestra de referencia. Es ventajoso tener agentes de pulido de índice de aptitud a la abrasión inferior ya que no perjudica el esmalte de los dientes y contribuyen a preservar los dientes de los seres humanos cuando se formulan en pasta dentífrica.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son

susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con fecha 22 de mayo de 1.974, bajo el número 472.580, acogéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA SILICE PRECIPITADA, AMORFA, FINAMENTE DIVIDIDA, DE BAJA ESTRUCTURA; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de una sílice precipitada, amorfa, finamente dividida, de baja estructura, por acidificación de una solución de un silicato de metal alcalino por medio de un ácido caracterizado porque:

1) se introduce un porcentaje molar predeterminado de la cantidad global acumulada predeterminada del citado silicato de metal alcalino a utilizar en la reacción en un reactor apropiado, respondiendo el citado silicato de metal alcalino a la fórmula $M_2O(SiO_2)_x$, fórmula en la que M es un metal alcalino elegido del grupo que se compone de sodio y de potasio y x es un número de 2 a 4 inclusive, el citado porcentaje molar predeterminado de la cantidad global acumulada predeterminada del citado silicato de metal alcalino siendo cargado al citado reactor se compone al menos de 8 moles por ciento y no excede de 50 %;

2) se efectúa una agitación continua de la citada solución acuosa del citado porcentaje molar predeterminado del citado silicato de metal alcalino en el citado reactor;

3) se añade simultáneamente la mezcla equilibrada de la cita-

- 5 da cantidad predeterminada del citado silicato de metal alcalino a utilizar en la reacción y una solución acuosa de un ácido mineral elegido del grupo que se compone de los ácidos sulfúrico, nítrico, fosfórico, al citado silicato de metal
- 10 alcalino bajo agitación en el citado reactor a velocidades y concentraciones determinadas en proporción de manera que se engendre un aumento controlado de la alcalinidad efectiva de modo que la alcalinidad máxima engendrada tras el final de la adición de la cantidad global del citado silicato de metal
- 15 alcalino en el momento de la alcalinidad máxima t_m sea de 20% a 500 % superior a la de la alcalinidad inicial de porcentaje molar predeterminado total acumulado de la cantidad predeterminada del citado silicato de metal alcalino a utilizar en la reacción liberada en el recipiente de reacción al comienzo de la reacción;
- 20 4) se prosigue la adición del citado ácido mineral tras detención de la adición del citado silicato de metal alcalino, hasta llevar el pH de la masa reaccional a un valor inferior a 6,0 y la masa reaccional, tras todas las adiciones que se han efectuado, a contener de 3 a 12 % en peso de SiO_2 al tiempo t_f de fin de reacción, t_f tiene un valor comprendido entre 20 minutos y 4 horas, y el tiempo t_m para alcanzar una alcalinidad máxima, tiene un valor comprendido entre 55 % y 90 % de t_f ;
- 25 5) se mantiene la temperatura de reacción de la citada masa reaccional de silicato de metal alcalino entre 50°C y 90°C de un extremo al otro de la reacción;
- 30 6) se filtra el citado caldo procedente de la reacción;
- 7) se lava, se seca y se tritura la citada masa filtrada y se recoge un producto que, haciendo provisión del porcentaje

molar del total acumulado predeterminado del citado silicato de metal alcalino a utilizar en la citada reacción, es de 8 % a 14 % inclusive, cuando el producto a preparar debe tener un grado de retención de agua de la torta inferior al 66 %, un índice de estructura inferior a 200, un índice de toma de aceite inferior a 125 cm³/100 gramos, un volumen de vacío que va de 1 a 2,55 cm³ Hg/gramo de SiO₂ inclusive, y una superficie específica BET que va de 65 a 375 metros cuadrados por gramo y de 14 a 50 % cuando el producto a preparar debe presentar un grado de retención de agua de la torta que va del 66 % al 76% inclusive, un índice de estructura que va de 200 a 354, un índice de toma de aceite que va de 125 a 180 cm³/100 gramos, un volumen de vacío que va de 2,55 a 4,1 cm³ Hg/gramo de SiO₂ y una superficie específica de 80 a 375 metros cuadrados por gramo.

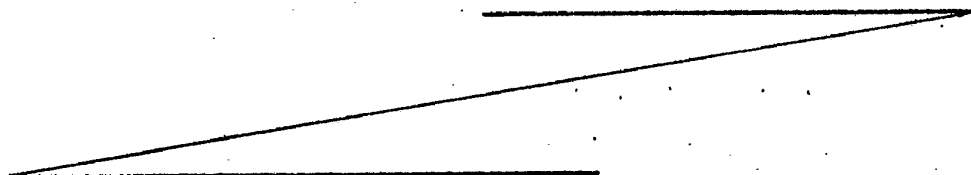
2*.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el total acumulado predeterminado del silicato de metal alcalino inicialmente cargado en el recipiente de reacción comprende al menos 8 moles por ciento y no excede de 35 por ciento para preparar a este efecto un producto cuando el citado porcentaje molar inicialmente cargado en el recipiente de reacción es de 8 a 14 %, presenta un grado de retención de agua de la torta en estado húmedo inferior al 66 %, un índice de estructura inferior a 200, un índice de toma de aceite inferior a 125 cm³/100 gramos, un volumen de vacío que va de 1 a 2,55 cm³ Hg/gramo de SiO₂ inclusive y una superficie específica BET de 65 a 375 metros cuadrados por gramo, y para preparar un producto cuando el citado porcentaje molar inicialmente cargado en el reactor es de 14 a 35 %, que presenta un grado de retención de agua de la torta que va de 66 % a 75 %

inclusive, un índice de estructura que va de 200 a 354, un índice de toma de aceite que va de 125 a 175 $\text{cm}^3/100$ gramos, un volúmen de vacío que va de 2,55 a 4,0 cm^3 Hg/gramo de SiO_2 y una superficie específica BET de 80 a 200 metros cuadrados por gramo.

3^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el citado silicato de metal alcalino es el silicato de sodio que tiene una relación molecular $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ del orden de 2,0 a 2,8 y el citado ácido mineral es el ácido sulfúrico y la composición de la solución de ácido sulfúrico es aproximadamente de 8 a 22 % en peso.

4^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la adición simultánea de la citada mezcla equilibrada del citado silicato de metal alcalino y la citada solución de ácido se efectúa según un proceso y a velocidades tales que la alcalinidad máxima de la reacción sea de 200 a 500 % superior a la alcalinidad inicial.

5^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el producto de adición se elige del grupo que se compone de las sales de aluminio solubles en agua y de los metales alcalino-térreos, se combina con la solución de ácido mineral para ajustar el índice de refracción del bióxido de silicio precipitado y para constituir un producto que presenta un carácter de aplicación particular para su aplicación como abrasivo y gelificante en las composiciones de pasta dentífrica transparente.



6^a.- Procedimiento para la obtención de una sílice precipitada, amorfa, finamente dividida, de baja estructura, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

5

Esta Memoria consta de 50 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

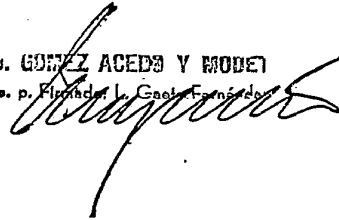
Madrid

19 ENE. 1976

SOCIETE FRANCAISE DES SILICATES SPECIAUX "SIFRANCE".

J. GONZÁLEZ ACEDOS Y MODEI

p. p. Firmado por L. GONZÁLEZ ACEDOS





ESCALA VARIABLE

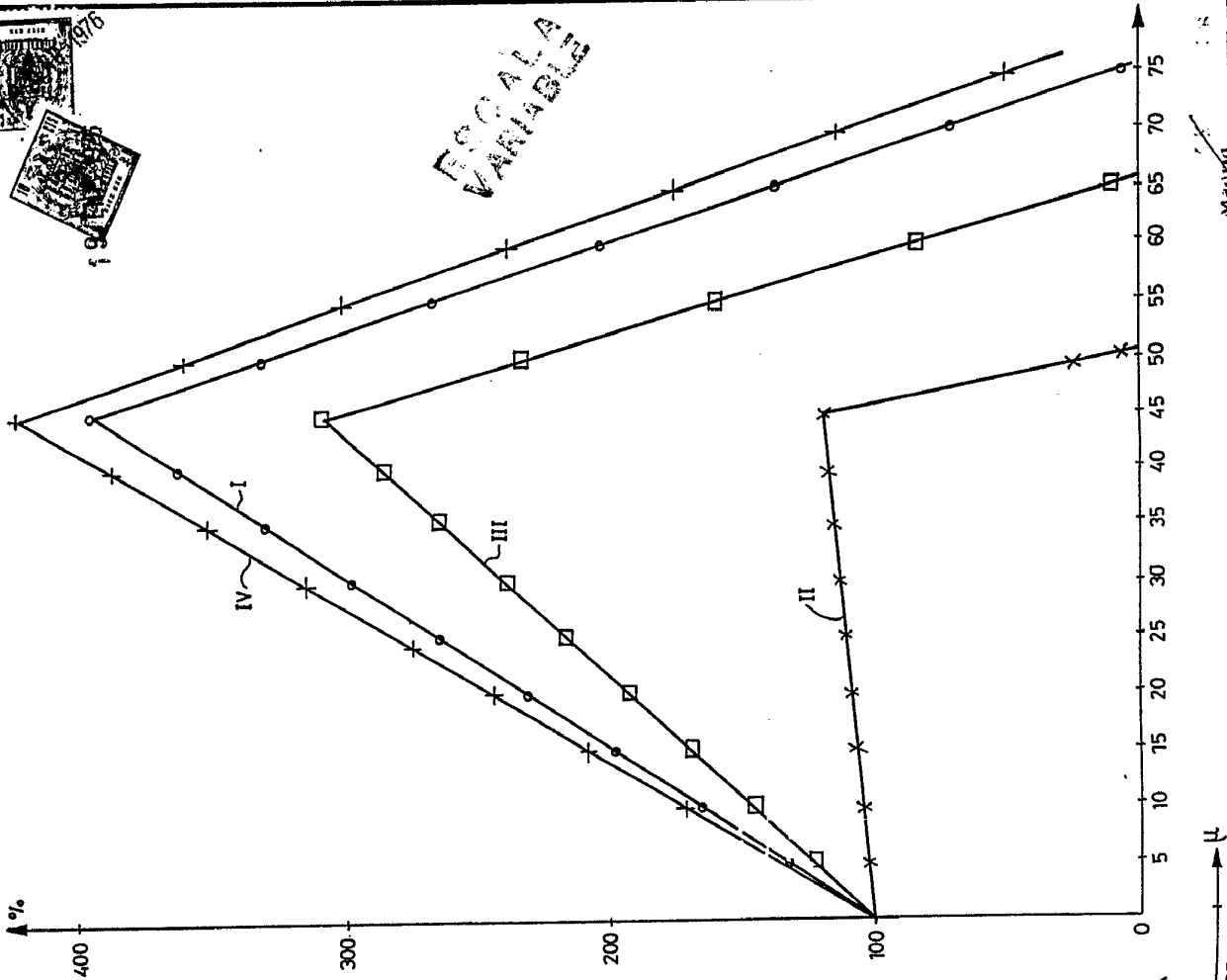


FIG. 2

cm³/g

1,0

0,5

Maturid

0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75

0,025 0,05 0,025 0,012

0,1 0,05 0,3 0,1 0,5 0,3 0,7 0,5 1 0,7 3 1 5 3 10 5 20 10 30 20 50 30 70 50

ESCALA VARIABLE.

U. S. DEZ. ACEBÁ Y RUBÍ

Eng. Elías de Guada Fandos

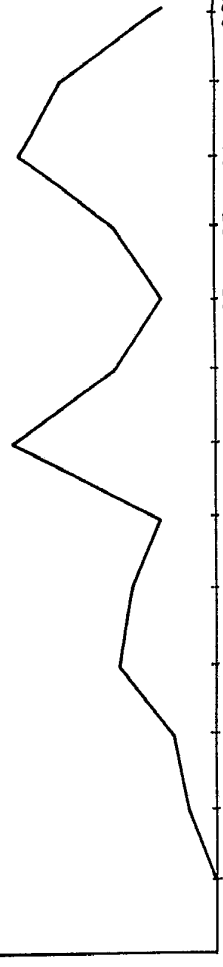


FIG. 1

ESCALA VARIABLE.

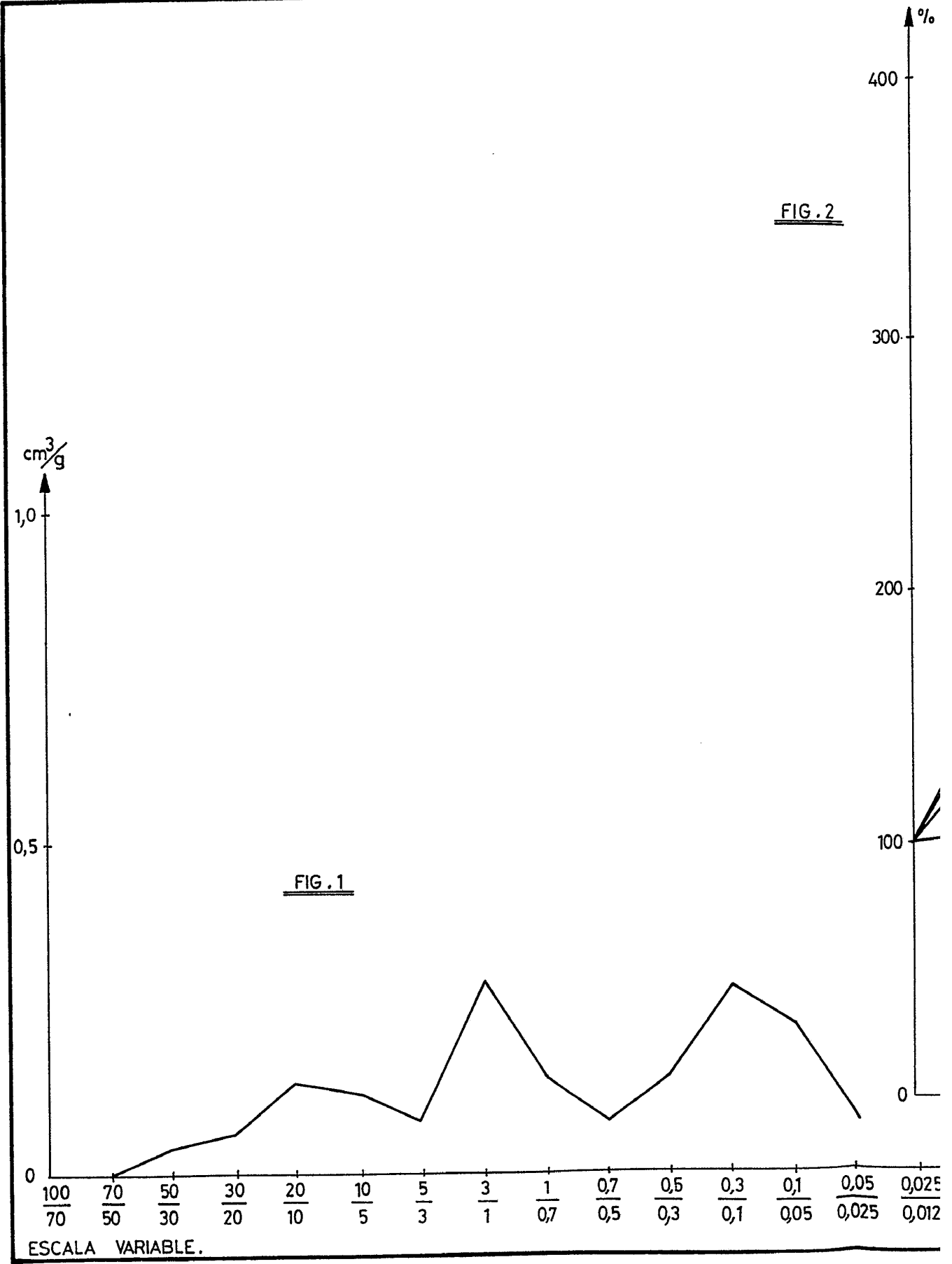
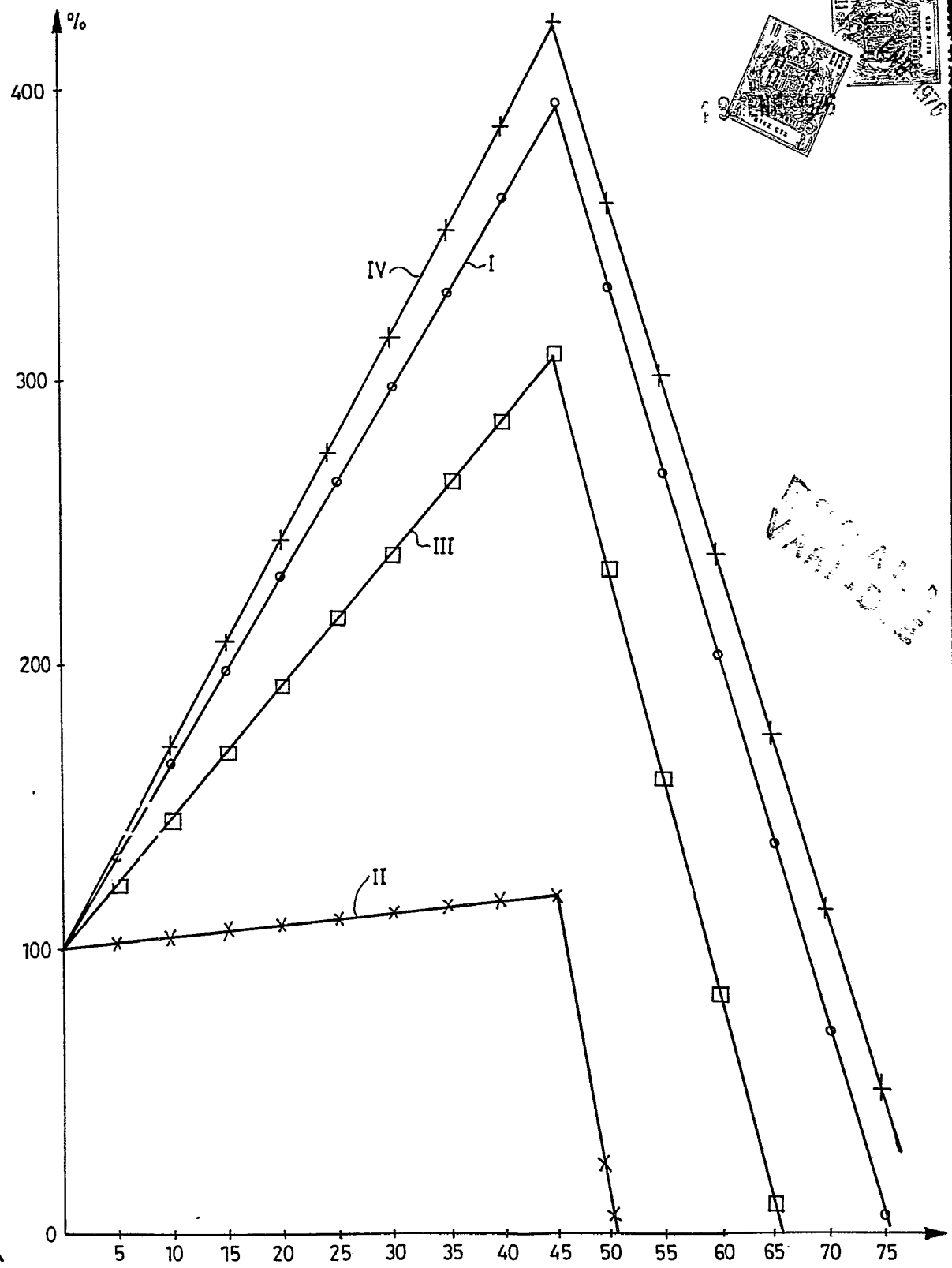




FIG. 2



RECEIVED
MAY 10 1976

0,1	0,05	0,025
0,05	0,025	0,012

Madrid
 S. C. DE ACELDA Y MORET
 por el Firmador La Caixa Ferrol