

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

ES	NUMERO	AI
	445.959	
	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
Ser 557.707	12 de marzo de 1.975	Norteamérica.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COIB	

(64) TITULO DE LA INVENCION

Procedimiento para preparar dióxido de silicio precipitado,
de alta estructura, amorfo y finamente dividido.

(71) SOLICITANTE (81)

RHONE-POULENC INDUSTRIES, entidad francesa.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

22, Avenue Montaigne, 75-PARIS 8ème, Francia.

(72) INVENTOR (82)

SATISH KUMAR WASON, Ing. ROBERT KENNETH MAYS.

(73) TITULAR (83)

(74) REPRESENTANTE

D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET.

La presente invención se refiere a un proceso para preparar nuevas sílices sintéticas precipitadas. Más particularmente la invención se refiere a la preparación de sílices precipitadas de alta estructura 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 alta estructura finamente divididas que presentan ciertas propiedades específicas en lo que se refiere al índice de estructura, al índice de absorción de aceite, al índice de volumen de vacíos, actividad superficial, friabilidad y características humectantes.

Las nuevas sílices de alta estructura pueden aplicarse como agentes de refuerzo en caucho, pinturas, papel, detergentes, tamices moleculares y composiciones poliméricas.

Se sabe ya que la sílice finamente dividida ó particulados de dióxido de silicio 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 se caracterizan por las propiedades siguientes: una alta estructura, un grado de retención de agua elevado, un índice de absorción 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 absorción de aceite elevado, se ha utilizado pigmentos ampliamente y con éxito como pigmentos de refuerzo en el caucho. Sin embargo el grado de retención de agua elevado presenta el inconveniente de disminuir las velocidades de secado y de filtración.

En la patente americana 2.940.830, concedida el 14 de junio de 1.960 a nombre de F.S. THORNHILL, se ha descrito un procedimiento que permite la preparación de sílices finamente divididas las cuales convienen como agentes de refuerzo en las composiciones de caucho. THORNHILL describe más 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 donde la lechada resultante se mantiene constantemente a un pH superior a 7.

En la patente americana 3.235.331, concedida el 15 de febrero de 1.966 a nombre de NAUROTH et al., 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. Más particularmente, esta patente describe un procedimiento en el que se añade simultáneamente en el reactor, una solución acuosa de silicato de metal alcalino y un ácido. En la patente de NAUROTH se hace resaltar que esta adición simultánea 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 de la lechada resultante a un grado prácticamente 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 tras secado del producto final se obtiene una sílice que tiene una superficie específica de

260 m² por gramo.

En la patente americana 3.445.189 concedida el 20 de mayo de 1.969 a nombre de MAAT et al., 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 a agua, a una temperatura que se situa entre 70°C y 90°C manteniendo el pH de reacción entre 7 y 9. 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 puede utilizarse como carga para el caucho natural y sintético. 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 m²/g y un índice de absorción de aceite superior a 2 cm³/g ó 200 cm³/100 g.

En la patente americana 3.730.749 concedida el 1 de mayo de 1.973 a nombre de James E. MORGAN, se describe un procedimiento que permite preparar sílice para la aplicación en las composiciones de refuerzo. En la patente de MORGAN se señala que el aumento de la viscosidad que tiene lugar durante la acidificación del silicato de metal alcalino acuoso se reduce practicamente al mínimo añadiendo una cantidad controlada de un silicato de metal alcalino.

En los ejemplos I, II y III 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, 24,9 y 25,1 %.

El índice de estructura de una sílice está

relacionado con las propiedades del caucho, por lo que una sílice de índice de estructura mayor tendrá propiedades en empleo para caucho mejores que las de una sílice de índice de estructura menor.

5

Las sílices sintéticas disponibles en el comercio son derivados obtenidos bien por un procedimiento en fase líquida, bien por un procedimiento en fase vapor. Las sílices obtenidas por el procedimiento en fase vapor se denominan sílices pirogenadas. Los productos obtenidos por el procedimiento en fase líquida se clasifican en la categoría de los geles de sílice y de las sílices precipitadas. Así, hay tres tipos de sílices sintéticas distintos en el mercado:

10

1. Sílices pirogenadas

15

Se preparan las sílices pirogenadas o ahumadas haciendo reaccionar vapor de tetracloruro de silicio con gas oxígeno e hidrógeno a temperatura elevada. Estos productos tienen grandes superficies específicas externas.

2. Geles de sílice

20

Los geles de sílice son de dos tipos, los hidrogeles y los aerogeles. Se preparan los hidrogeles haciendo reaccionar un silicato soluble, tal como silicato de sodio, con 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 aerogeles a partir de hidrogeles brutos desplazando su contenido en agua con un alcohol. A continuación se recupera el alcohol calentando el gel en un autoclave.

25

30

Los aerogeles son más ligeros y más floculosos que los hidrogeles ya que se evita la construcción 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.

3. Sílices precipitadas

Se preparan las sílices precipitadas por la desestabilización 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 comprenden un silicato de metal alcalino y un ácido mineral, tal como el ácido sulfúrico, o bien un agente acidificante, tal como CO₂.

Cuando se añade el agente acidificante al silicato de metal alcalino, en un cierto momento en el transcurso del proceso, la sílice inicia la precipitación. Se prosigue la adición del agente acidificante hasta que el M₂O 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. La lechada de 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.

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. Véase la patente americana 3.730.749. El porcentaje de agua presente en la torta filtrada se conoce bajo la denominación de grado de retención de agua de la torta

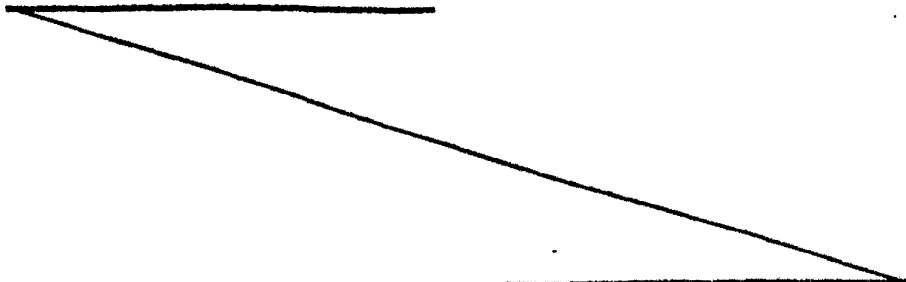
5 en estado mojado, en general bajo la abreviatura de "% WCM". Cien menos el % WCM da el contenido en materia sólida de la torta filtrada. El porcentaje de contenido en materia sólida de la torta filtrada se expresa en porcentaje de contenido en sólido de la torta y en general se denomina por la abreviatura "% FCS".

10 El término "estructura" se define como la aptitud de una sílice a retener el agua en su torta en estado mojado. Las materias que contienen menos del 70 % ó aproximadamente de 50 a 70%, se consideran como sílices de baja estructura. 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 "S.I."

15 Matemáticamente,

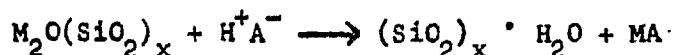
$$\text{S.I.} = \frac{(\% \text{ WCM})}{(100 - \% \text{ WCM})} \times 100 = \frac{\% \text{ WCM}}{\% \text{ FCS}} \times 100$$

20 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 y 3.730.749) són sílices de alta estructura que tienen 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.



La presente invención se relaciona con un procedimiento para preparar sílices precipitadas de alta estructura. La presente invención está basada, en parte, en el notable descubrimiento de que el post-acondicionamiento de particulados suspendidos de sílice finamente dividida, bajo las condiciones más adelante descritas, no solo altera sus propiedades, si no que sirve también para realzar las mismas.

En la práctica de la presente invención, se introduce en un recipiente de reacción un volumen conocido de una solución acuosa de un silicato de metal alcalino. Se añade entonces a la solución de silicato, un agente de acidificación, tal como ácido sulfúrico, hasta que se precipitan particulados finamente divididos de sílice o dióxido de silicio. La cantidad de agente acidificante añadido deberá ser la teóricamente requerida para reaccionar con el silicato y precipitar dióxido de silicio según la fórmula general:



en donde M es un metal alcalino, A es un radical de sal ácida y x es un número de 1 a 4. Durante la precipitación, se proporciona agitación suficiente para asegurar un mezclado íntimo de los reactantes.

Las propiedades de los particulados precipitados de dióxido de silicio pueden adaptarse a un uso final determinado, introduciendo un segundo conocido de una solución de silicato de metal alcalino en la masa de reacción, que comprende los particulados precipitados de dióxido de silicio, y acidificación del silicato así añadido, de modo que se forme un fino revestimiento de dióxido de silicio sobre los particulados precursores. Las sílices precipitadas

tienen un contenido en humedad reducido en torta húmeda que reduce significativamente su coste global de producción.

5 La figura 1 es un gráfico que ilustra el cambio de índice de estructura de sílice en función del post-tratamiento de silicato.

La figura 2 es un gráfico que ilustra el cambio de la absorción de aceite de sílice en función del post-tratamiento de silicato.

10 La figura 3 es un gráfico que ilustra el cambio en el volumen de vacío de sílice en función del post-tratamiento de silicato.

La figura 4 es un gráfico que ilustra el cambio de la superficie específica de sílice en función del post-tratamiento de silicato.

15 La figura 5 es un gráfico que ilustra el porcentaje de cambio de friabilidad de sílice en función del post-tratamiento de silicato.

20 La figura 6 es un gráfico que ilustra como cambia el índice de estructura de sílices de índice de refracción controlado en función del post-tratamiento de silicato.

La figura 7 es un gráfico que ilustra como cambia la absorción de aceite de las sílices de índice de refracción controlado en función del post-tratamiento de silicato.

25 La figura 8 es un gráfico que ilustra como cambia el volumen de vacíos de sílices de índice de refracción controlado en función del post-tratamiento de silicato.

30 La figura 9 es un gráfico que ilustra como cambia la superficie específica de las sílices de índice de refracción controlado en función del post-tratamiento de sili-

cato.

5

La figura 10 es un gráfico que ilustra como cambia el porcentaje de friabilidad de las sílices de índice de refracción controlado en función del post-tratamiento de silicato.

La figura 11 es un gráfico que ilustra el cambio de los valores de módulo de composiciones de caucho que comprenden pigmentos de sílice de los ejemplos 1 a 5 en función del porcentaje de post-tratamiento de sílice.

10

La figura 12 es una microfotografía del producto de la invención con 10 % de post-acondicionamiento, sin aducto.

15

La figura 13 es una microfotografía del producto de la invención con 30 % de post-acondicionamiento, sin aducto.

La figura 14 es una microfotografía del producto de la invención con 70 % de post-acondicionamiento, sin aducto.

20

La figura 15 es una microfotografía del producto de la invención con 20 % de post-tratamiento, con aducto, sulfato de aluminio.

25

La figura 16 es un gráfico que ilustra un producto de la técnica anterior, sin post-acondicionamiento, acidulación de silicato sódico con ácido sulfúrico.

30

En la práctica de la invención, se acidula primero una solución de silicato de metal alcalino hasta que se precipita al menos 90 % del dióxido de silicio; es decir hasta que ha reaccionado el 99 % de la porción alcalina ligada al anión silicato. En este punto, la lechada de sílice precipitada se post-acondiciona con cantidades calculadas de

solución de silicato. Se introduce entonces ácido en el medio de reacción en una cantidad teóricamente requerida para reaccionar con la segunda solución de silicato añadida a la lechada de sílice precipitada. La cantidad de solución de silicato añadido en la etapa de post-acondicionamiento, variará en función de las propiedades particulares deseadas, pero deberá ser de 10 a 70 % en peso aproximadamente del silicato inicial, es decir acidulado con el ácido. De forma distinta, el silicato y el ácido introducidos en la etapa de post-acondicionamiento, deberán ser tales que precipite más sílice, comprendiendo esta última de 10 a 70 % en peso aproximadamente de la sílice presente en la lechada antes de dicho post-tratamiento.

En la técnica anterior, se ha creído generalmente que durante la acidulación del silicato de metal alcalino, se observa una viscosidad de reacción máxima cuando el silicato de metal alcalino se neutraliza entre 25 y 60 % aproximadamente (teórico). Se sugiere que el incremento en viscosidad contribuye a la formación de agregados que tienen una amplia gama de tamaños de partícula que resultan inadecuados para utilizarse en composiciones de caucho y papel.

Igualmente, se ha establecido en general que debido a la gelificación localizada, la nucleación adecuada de micelas de sílice no tiene lugar durante los periodos de alta viscosidad. Esto se traduce y contribuye a un contenido en humedad en torta húmeda muy elevado que se presente en las sílices de la técnica anterior. Mediante la presente invención, es posible reducir la humedad en torta húmeda de sílices precipitadas, sin sacrificar las beneficiosas propiedades de los cauchos. De hecho, se mejoran dichas propiedades. También, se cree que la humedad en torta húmeda y la estructura de la

sílice van parejas. De este modo, se describe que a medida que aumenta la humedad en torta húmeda, se mejoran también las propiedades de un pigmento en caucho. El incremento de la humedad en torta húmeda está relacionado con el aumento en los costos de reducción. Un contenido superior en humedad en torta húmeda significa que durante el procesado en la factoría, los costos de secado y procesado de dicha sílice aumentan. Por consiguiente, es de vital importancia reducir la humedad en torta húmeda de un pigmento de sílice, al mismo tiempo que se mantiene aún un índice de estructura sustancialmente alto en un pigmento de sílice, para que pueda emplearse con éxito como pigmento de refuerzo. Esto no ha sido posible con anterioridad a la presente invención.

Por lo tanto, un punto principal de la presente invención consiste en proporcionar un proceso mejorado para producir un pigmento de sílice que resulta útil como carga de refuerzo para caucho. El proceso mejorado se traduce en una reducción de la humedad en torta húmeda, al mismo tiempo que no se degradan las propiedades reforzantes del caucho y cualquier otra utilidad de los pigmentos de sílice.

En la práctica de la presente invención, se utilizan las siguientes etapas de procedimiento:

(1) Se carga en el reactor un volumen conocido de un silicato de metal alcalino (de composición conocida o determinada).

(2) Se añade gradualmente el agente acidificante a la solución de silicato hasta que al menos se precipita el 99 % de la cantidad teórica de la sílice.

(3) La temperatura de reacción se mantiene entre 60 y 95°C durante todo el proceso de acidificación.

(4) La lechada de reacción se acondiciona mediante post-tratamiento de la sílice precipitada con cantidades controladas de solución de silicato de metal alcalino.

5 (5) Se añade entonces un ácido en una cantidad suficiente para reaccionar con el silicato introducido en la etapa (4).

(6) La masa de reacción se ajusta a un pH final deseado en función de su uso proyectado.

10 (7) Después del post-tratamiento con solución de silicato y ajuste al pH final, la lechada de reacción se filtra, se lava hasta estar libre de subproducto de reacción, se seca y se puede molturar al grado deseado de finura.

15 Sorprendentemente, se ha descubierto que el post-tratamiento de la lechada de reacción de sílice se traduce en una reducción significativa del contenido en humedad en torta húmeda del producto de sílice sin una reducción correspondiente y esperada en la funcionalidad del uso final.

20 El silicato de metal alcalino, utilizado normalmente debe ser de composición $M_2O(SiO_2)_x$, fórmula en la que M es un metal alcalino y x es un número de 2 ó 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
25 realización práctica de la invención se pueden utilizar numerosos ácidos minerales y otros agentes de acidificación débiles como el CO_2 y los ácidos orgánicos. Ejemplos de ácidos minerales que se han encontrado particularmente apropiados comprenden los ácidos fosfórico, nítrico, clorhídrico y sulfúrico.
30 Entre estos se prefiere el ácido clorhídrico y el ácido sul-

fúrico 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. 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 de concentraciones elevadas de la solución de silicato de metal alcalino,

Volviendo ahora a otros detalles específicos en la realización práctica de la invención, el silicato de metal alcalino se carga en primer lugar en un reactor en forma de solución de éste y se calienta la solución a una temperatura del orden de 60°C a 90°C aproximadamente, preferentemente del orden de 60 a 80°C aproximadamente bajo agitación continua. La concentración del silicato de metal alcalino debe ser del orden de 8 a 25 % en peso aproximadamente de silicato, con preferencia de 8 a 15 % en peso aproximadamente de silicato.

Volviendo ahora a otros detalles específicos, en la práctica de la invención, el silicato de metal alcalino se carga en primer lugar a un reactor como una solución del mismo y la solución se calienta a una temperatura del orden de 60 a 90°C aproximadamente, con preferencia de 60 a 80°C aproximadamente, con agitación continua. La concentración del silicato de metal alcalino deberá ser del orden de 8 a 25 % en peso de silicato aproximadamente, con preferencia de 8 a 15 % en peso de silicato aproximadamente.

El agente o ácido de acidulación, por ejemplo ácido sulfúrico, se carga a continuación al recipiente de reacción hasta que la precipitación es prácticamente completa, es decir hasta que al menos se ha precipitado el 99 % de la cantidad teórica de sílice. Después de la precipitación y mientras se mantiene el precipitado en suspensión (por ejemplo, por agitación), la lechada o suspensión se post-acondiciona introduciendo primero una solución de silicato de metal alcalino que tiene sustancialmente la misma concentración que la solución de silicato inicial. La cantidad añadida deberá comprender de 10 a 70 % en peso de la cantidad de solución de silicato inicialmente cargada al reactor. Si la concentración de la solución es la misma, la cantidad de la solución total de silicato añadida en el post-tratamiento comprenderá simplemente, desde luego, de 10 a 70 % de la solución añadida inicialmente. Entonces, se añade ácido para reaccionar con el segundo silicato añadido en la etapa de post-tratamiento.

La presente invención se traduce en una nueva clase de productos que tienen una combinación única de propiedades físicas y químicas. Estas incluyen la combinación de una absorción de aceite superior a $190 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ y un índice de estructura de 505. De hecho, en la práctica de la invención, se puede obtener un producto que tiene una absorción de aceite de 190 a $212 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ con un índice de estructura correspondiente comprendido entre 505 y 365. Como podrá apreciarse en los siguientes ejemplos, se ha encontrado que a medida que aumenta el porcentaje de post-tratamiento por encima del 10 %, el índice de estructura disminuye al mismo tiempo que aumenta todavía la absorción de aceite. Este es de todo

punto inesperado y la combinación de una absorción de aceite incrementada y una humedad reducida en torta húmeda (o índice de estructura) es nueva. Otras propiedades del producto de la invención, incluyen una superficie específica de 120 a 220 m²/gramo; un volumen de vacío de 3,55 a 4,44 cm³ Hg/g de SiO₂ y una friabilidad de hasta 98 %.

Según una forma de realización particularmente ventajosa, el índice de refracción y la superficie específica del producto precipitado, se controla mediante la adición de un elemento de aducto, tal como aluminio o magnesio. A este respecto, puede observarse que el post-acondicionamiento disminuye realmente la superficie específica del producto resultante con respecto a la de un control (sin tratamiento). Se obtiene una superficie específica mínima a un nivel de tratamiento de post-acondicionamiento comprendido entre 30 y 50 %. Esta reducción de superficie específica se cree deberse a la eliminación de microporosidad. Sin embargo, el aducto no solo sirve para incrementar el índice de refracción, sino que también aumenta la superficie específica del producto post-acondicionado. Según esta forma de realización, el ácido se premezcla con una solución del material aducto, es decir aluminio (preferiblemente en forma de una sal soluble en agua del mismo, tal como sulfato de aluminio, etc.) y la mezcla de ácido-sal metálica se utiliza entonces para acidular la solución acuosa de silicato de metal alcalino. Se ha encontrado que la adición del aducto incrementa la superficie específica e índice de refracción del producto, pero no afecta sustancialmente a las otras propiedades del mismo. Metales específicos que pueden utilizarse, incluyen las sales solubles en agua de aluminio, magnesio, calcio y zinc.

En la práctica de la invención, se obtienen importantes ventajas de procesado.

5 El reactor o recipiente de reacción deberá estar equipado con medios de calentamiento, por ejemplo una camisa de vapor de agua, con el fin de mantener la temperatura de reacción deseada, y deberá disponer de medios agitadores apropiados para producir un fuerte reflujo sobre el cuerpo del líquido y evitar zonas de elevada concentración de reactantes entrantes. Se pueden proporcionar también recipientes de almacenamiento (para los reactantes) conectados al recipiente de reacción a través de líneas equipadas con medios de control de flujo. El recipiente de reacción puede estar equipado con una línea de salida que conduce a un filtro, que puede ser de diseño convencional. Como anteriormente se ha indicado, la masa filtrada se lava y se seca. Dichas etapas se pueden efectuar en una instalación convencional.

10

15

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar adicionalmente la presente invención.

EJEMPLO 1

20 Una solución concentrada de silicato sódico de 38,2 % de sólidos y cuya composición es de 10,7 % de Na_2O y 27,5 % de SiO_2 se diluye con agua suficiente para preparar una solución diluída de silicato sódico de 3,78 % de Na_2O y 9,52 % de SiO_2 . La densidad específica de esta solución diluída de silicato es de 1,121.

25

Se diluye un ácido sulfúrico comercial al 93% del tanque de almacenamiento, con agua suficiente para preparar una solución diluída de ácido sulfúrico de concentración 11,4 % y de densidad específica 1,076 a 20°C aproximadamente. Estas soluciones diluídas de silicato sódico y

30

ácido sulfúrico se utiliza para preparar pigmentos de sílice bajo las siguientes condiciones de reacción:

	Volúmen de silicato sódico	37,85 litros
	Composición de silicato sódico	3,78% Na ₂ O
5		9,52% SiO ₂
	Densidad específica de la solución diluída de silicato	1,121, 20°C aprox.
	Concentración diluída de ácido sulfúrico	11,4 %
	Temperatura de ácido sulfúrico	38°C
10	Velocidad de adición de ácido sulfúrico	400 ml/min.
	Temperatura de reacción	80°C.

Se añaden 37,85 litros de solución de silicato sódico (de composición 3,78 % de Na₂O, 9,52 % de SiO₂) en un reactor de acero inoxidable, de 130 litros, encamisado con calefacción por vapor de agua.

La solución de silicato se calienta a una temperatura de reacción de 80°C. Se añade solución de ácido sulfúrico de concentración 11,4 %, a 38°C, a una velocidad de 400 ml/minuto, al reactor mantenido a una temperatura de reacción de 80°C.

La adición de ácido se continúa hasta obtener un pH final de 5,8-6. La lechada de reacción se hierve a 100°C durante 20 minutos y el pH final se reajusta a 5,8-6. La lechada resultante contiene 8 % de sílice y se filtra en un filtro prensa. La torta del filtro se lava con agua para liberarla el subproducto de reacción (sulfato sódico).

Una porción de la torta del filtro se seca a unos 105°C hasta peso constante, para determinar el porcentaje de humedad en torta mojada y el índice de estructura el pigmento de sílice.

El resto de la sílice se seca en un horno y el material seco se moltura hasta el grado deseado de finura. El polvo seco de sílice particulada fina, se somete a varios ensayos físico-químicos.

5 Las condiciones y procedimiento de reacción anteriormente mencionados son típicos de un método mediante el cual se produce una sílice precipitada convencional de la técnica anterior. Por consiguiente, este ejemplo 1 se comparará para soportar las propiedades mejoradas de la sílice obtenida por la presente invención.

10 La sílice de la técnica anterior del ejemplo 1 se somete a varios ensayos, obteniéndose los siguientes datos:

	% humedad en torta húmeda	= 86,0
	Índice de estructura	= 615
15	Absorción de aceite	= 172 cc/100 gramos
	Volúmen de vacíos partícula-partícula	= 2,95 cc Hg/gramos/sílice
	Superficie específica BET	= 164 m ² /gramo
	% friabilidad	= 10

20 Se utilizan los siguientes procedimientos para calcular los datos anteriores.

El índice de estructura (S.I.) se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$S. I. = \left(\frac{\% WCM}{100 - \% WCM} \right) \times 100$$

25 La absorción de aceite del producto final producido a partir del ejemplo 1, se determina por el método de frotado. Este método está basado en el principio de mezclar aceite de linaza con una sílice mediante frotado con una espá-

tula sobre una superficie lisa hasta que se forma una pasta firme de tipo masilla. Midiendo la cantidad de aceite requerido para proporcionar una mezcla de pasta que se abarquillará cuando se esparce, se puede calcular el valor de absorción de aceite de la sílice - un valor que representa el volúmen de aceite requerido por unidad de peso de sílice para saturar la capacidad absorptiva de la sílice. El cálculo del valor de absorción de aceite se efectúa como sigue:

$$\text{Absorción de aceite} = \left(\frac{\text{cc aceite absorbido}}{\text{Peso de sílice, gramos}} \right) \times 100$$

cc aceite/100 gramos sílice

La superficie específica del producto final se determina por el método de absorción de nitrógeno descrito por Brunauer, Emmett y Teller (BET) en "Journal of the American Chemical Society", Volúmen 60, página 309, publicado en 1938.

El volúmen de vacíos partícula-partícula de la sílice se determina utilizando el porosímetro de Aminco-Winslow. Este instrumento es una máquina hidráulica utilizada para medir la estructura de vacíos de varios materiales. El mercurio se fuerza al interior de los vacíos como una función de la presión y se calcula, a cada presión determinada, el volúmen de mercurio desplazado por gramo de muestra. Los incrementos en volúmen (cc/gramo) a cada presión establecida, se trazan contra los incrementos del tamaño de vacío correspondientes a los incrementos de presión establecida. Los siguientes datos se recogen para la sílice de control de la técnica anterior del ejemplo 1 (véase Tabla 1A).

TABLA IA

<u>Presión</u> <u>kg/cm² rela</u> <u>tivos mono-</u> <u>métricos</u>	<u>Diámetro de</u> <u>poros</u> <u>micras</u>	<u>Volúmen intro-</u> <u>ducido acumu-</u> <u>lativo</u> <u>cc Hg/g sílice</u>	<u>Volúmen intro-</u> <u>ducido</u> <u>cc Hg/g</u>
	102	0,00	0,00
	51	0,05	0,05
	26	0,23	0,18
0,231	13	0,48	0,25
1,141	6	0,71	0,23
2,87	3	0,96	0,25
6,72	1,6	1,32	0,36
14,42	0,8	1,62	0,30
29,89	0,4	1,83	0,21
60,83	0,2	2,01	0,18
122,50	0,1	2,18	0,17
246,40	0,05	2,44	0,26
494,20	0,025	2,95	0,51

Los datos anteriores sugieren que en la sílice de control de la técnica anterior del ejemplo 1, existen tamaños de vacíos entre 0,025 y 51 micras. El volúmen total de los vacíos partícula-partícula es de 2,95 cc Hg/gramo de sílice.

5 Como más adelante se verá, en los ejemplos 2 a 5, y utilizando el proceso mejorado de la presente invención, resulta posible incrementar el volúmen total de vacíos a valores superiores a 2,95.

EJEMPLO 2

10 Se repiten los procedimientos del ejemplo 1 excepto que la mejora consiste en post-tratar la lechada de reacción de sílice precipitada con solución de silicato.

En esta invención, se añaden 3,85 litros de solución de silicato sódico (en composición 3,78 % de Na₂O y

9,52 % de SiO_2) a un reactor de acero inoxidable, de 130 l, encamisado con calefacción por vapor de agua.

5 La solución de silicato se calienta a una temperatura de reacción de 80°C . Se añade al reactor, a una velocidad de 400 litros/minuto, ácido sulfúrico de concentración 11,4 % a 38°C . La temperatura de reacción se mantiene constante en 80°C .

10 La adición de ácido se continúa hasta que prácticamente se ha precipitado toda la sílice. La lechada de reacción precipitada a pH 7 es post-tratada con solución de silicato. El nivel de tratamiento corresponde a 10 % en peso de la sílice precipitada en la lechada de reacción.

15 La lechada de reacción que contiene la sílice precipitada, se post-trata, a pH neutro, añadiendo 3,785 litros de solución de silicato sódico en 5 minutos. El post-tratamiento incrementa el pH del medio de reacción. Se añade más ácido sulfúrico para llevar el pH final de la lechada de reacción a un valor inferior a 6. La lechada resultante se hierve a 100°C durante 20 minutos y se filtra en un filtro prensa.
20 La torta de filtro se lava con agua para liberarla del subproducto de reacción (sulfato sódico).

25 Una porción de la torta del filtro se seca a 105°C hasta peso constante, para determinar el porcentaje de humedad en torta mojada y el índice de estructura del producto de sílice.

30 El resto de la sílice se seca en un horno y el material seco se moltura hasta el grado deseado de finura. El polvo seco de sílice particulada, fina, se ensaya con respecto a varias propiedades físicas y químicas, obteniéndose los siguientes datos:

	% humedad en torta mojada	83,5
	Indice de estructura	505
	Absorción de aceite	190 cc/100 gramos
5	Volúmen de vacíos partícula-partícula	3,55 cc Hg/g sílice
	Superficie específica BET	141 m ² /g
	% friabilidad	20

10 Examinando los datos anteriores y comparándolos con los del ejemplo 1, será evidente que el post-tratamiento de la lechada de sílice precipitada se traduce en un mayor volúmen de vacíos, mayor absorción de aceite, mejor friabilidad, inferior índice de estructura e inferior superficie específica que el control (véase ejemplo 1).

15 Se cree que la acidulación de silicato por debajo de cierto pH, preferiblemente alrededor del pH neutro, se traduce en un gran número de núcleos. El post-tratamiento de la lechada de sílice con solución de silicato se traduce en el crecimiento de partículas y en la obtención de partículas más uniformes. Debido a la uniformidad de las partículas, 20 aumenta la absorción de aceite y el volúmen de vacíos. Esto explica también el incremento en la friabilidad.

25 El crecimiento de las partículas se traduce en una disminución de la superficie específica. Esto se atribuye a la disolución de pequeñas partículas y la ulterior reprecipitación en forma de grandes partículas. Esto proporciona un producto de sílice de un tamaño predominantemente más uniforme que la sílice de la técnica anterior. Debido a la pérdida de algunos núcleos en el proceso de post-tratamiento, disminuye la superficie específica.

EJEMPLOS 3, 4 y 5

Se repiten los procedimientos del ejemplo 1 excepto que la lechada de reacción de sílice precipitada, antes de su filtración, se post-trata con solución de silicato que corresponde al nivel de tratamiento de 30 % (ejemplo 3), 50 % (ejemplo 4) y 70 % (ejemplo 5). El volumen de solución de silicato requerido para el post-tratamiento de la lechada de sílice en los ejemplos 3, 4 y 5 es como sigue:

Ejemplo No.	% tratamiento	<u>Post-tratamiento</u>	
		<u>Volúmen de solución de silicato</u>	
10	3	30	11,35 litros
	4	50	18,92 litros
	5	70	26,50 litros.

Los datos obtenidos en los ejemplos 1 a 5 se resumen en la Tabla II

15

TABLA II

PROPIEDADES DE LAS SILICES COMO UNA FUNCION DEL NIVEL DE POST-TRATAMIENTO

<u>Ejemplo No.</u>	<u>% nivel de tratamiento</u>	<u>% WCM</u>	<u>Indice de estructura</u>	<u>Absorción de aceite</u>	<u>Volúmen de vacíos</u>	<u>Superficie específica BET</u>	<u>% friabilidad</u>
1	0	86,0	615	172	2,95	164	10
2	10	83,5	505	190	3,55	141	20
3	30	82,0	455	202	4,14	123	98
4	50	81,9	452	200	4,07	120	60
5	70	79,8	395	197	4,05	153	40

Al examinar los datos de la Tabla II, se pueden llegar a las siguientes conclusiones.

1. El nivel de tratamiento, a medida que incrementa,

se traduce en una disminución del índice de estructura.

2. La absorción de aceite incrementa al aumentar el nivel de tratamiento, llegando la absorción de aceite a un máximo para un nivel de tratamiento del 30 %.

5 3. El volumen de vacíos partícula-partícula sigue también la misma tendencia que los datos de absorción de aceite. El volumen de vacíos aumenta al incrementar el nivel de tratamiento y parece llegar a un máximo para un nivel de tratamiento del 30 % aproximadamente.

10 4. La superficie específica BET disminuye, pareciendo llegar a un mínimo para un nivel de tratamiento del 50% e incrementando a continuación.

15 5. El porcentaje de friabilidad sigue la misma línea que la absorción de aceite. La friabilidad de la sílice incrementa al aumentar el nivel de post-tratamiento y llega a un máximo para un nivel de tratamiento del 30 %.

Las propiedades mejoradas obtenidas por la práctica de la presente invención, se ilustran en las figuras 1 a 5.

20 Se ha encontrado que en la práctica de la invención los parámetros de procesado pueden variarse en ciertas gamas, del siguiente modo:

25 El proceso se puede efectuar a una temperatura de reacción entre 60 y 95°C. Se obtienen resultados ideales cuando la temperatura de reacción es de 80°C. Este proceso no puede efectuarse por debajo de 60°C. Por debajo de esta temperatura, se obtiene un producto blanco, transparente, tipo gel, que no posee propiedades pigmentarias adecuadas.

30 La temperatura del ácido se puede variar entre 32 y 65°C. Se obtienen resultados ideales cuando la temperatura

del ácido se mantiene en 38°C.

5 El silicato usado para el post-tratamiento puede ser de la misma o distinta concentración cuando se compara con el silicato inicial empleado para la acidulación a un pH final de 7. El silicato usado para el post-tratamiento se puede añadir gradualmente como una función del tiempo o se puede dosificar a la lechada de reacción tan rápidamente como sea posible.

10 La temperatura de la solución de silicato empleada para el post-tratamiento de la lechada de reacción de sílice precipitada, se puede variar entre 32 y 75°C. Los experimentos conducen a la conclusión de que una temperatura ideal de silicato antes del tratamiento de la lechada de sílice precipitada, deberá ser de 65°C.

15 A pesar de que la sílice de la técnica anterior no puede utilizarse para aplicaciones dentífricas, se ha descubierto que la sílice producida por el presente procedimiento mejorado, resulta adecuado para utilizarse en dentífricos. Para emplearse en dentífricos tipo gel claro, el índice de refracción de la sílice se controla mediante mejora a un valor entre 1,45 y 1,46 por premezclado de ácido con un material aducto. El material aducto adecuado es una solución de alumbre o sulfato de aluminio, compuestos solubles de calcio, magnesio y zinc.

25 Se lleva a cabo una serie de experimentos en los cuales el material aducto se premezcla con el ácido. Para estos ensayos, se prepara una solución madre de ácido y material aducto mezclando 100 litros de ácido al 11,4 % con 7 litros de solución al 15 % de sulfato de aluminio. Esta solución mezclada
30 en ácido-alumbre se utiliza para la acidulación de silicato.

Se efectúan los siguientes experimentos de forma similar a los ejemplos 1 a 5, excepto que el ácido contiene una pequeña cantidad de alumbre tal y como se especifica anteriormente, para producir sílices de índice de refracción controlado.

5

EJEMPLOS 6, 7, 8, 9 y 10

Post-tratamiento

Ejemplo No.	% tratamiento	Volúmen requerido de solución de silicato
6	0	0 litros
7	10	3,78 litros
10 8	30	11,35 litros
9	50	18,92 litros
10	70	26,50 litros

Los datos obtenidos en los ejemplos 6 a 10 se resumen en la Tabla III. La Tabla IIIA muestra el efecto de la adición de aducto y post-tratamiento sobre los valores de superficie específica e índice de refracción de sílices.

15

TABLA III

PROPIEDADES DE SILICES DE INDICE DE REFRACCION CONTROLADO COMO UNA FUNCION

DEL NIVEL DE POST-TRATAMIENTO

Ejemplo No.	% nivel tratamiento	% WCM	Indice de estructura	Absorción de aceite	Volúmen de vacíos	Superficie específica BET	% friabilidad
6	0	85,6	595	185	3,03	239	0
7	10	83,2	495	201	4,00	220	28
8	30	81,3	435	212	4,44	153	93
9	50	78,7	370	205	3,67	185	78
10	70	77,9	365	193	3,19	198	45

TABLA IIIA

EFFECTO DEL ADUCTO Y POST-TRATAMIENTO SOBRE LAS PROPIEDADES DE LA SILICE

% trata- miento	<u>Sílice W/Aducto</u>		<u>Sílice W/O Aducto</u>		Incremento de superficie espe- cífica debido al aducto y al tra- tamiento
	Superficie específica (Tabla III)	Índice de refracción	Superficie específica (Tabla II)	Índice de refracción	
0	239	1,455	164	1,440	75
10	220	1,456	141	1,442	79
30	153	1,460	123	1,442	30
50	185	1,461	120	1,441	65
70	198	1,455	153	1,441	45

Tras el examen de los datos indicados en la Tabla 3, se pueden llegar a las siguientes conclusiones:

- 5 1. El incremento en el nivel de tratamiento disminuye el índice de estructura de sílices de índice de refracción controlado de los ejemplos 6 a 10.
- 10 2. Los valores de absorción de aceite de sílices de índice de refracción controlado incrementa al aumentar el nivel de tratamiento. La máxima absorción de aceite se obtiene para un nivel de tratamiento del 30 % aproximadamente.
- 15 3. El volumen de vacíos partícula-partícula de sílices de índice de refracción controlado aumenta como una función del nivel de tratamiento. Se observa un incremento máximo para un nivel de tratamiento del 30 %.
- 4.- La superficie específica disminuye como una función del nivel de tratamiento. De todas las sílices de los ejemplos 6 a 10, se observa una superficie específica mínima para un nivel de tratamiento del 30 %. Se puede obser-

5 var que en general la superficie específica de las sílices de los ejemplos 6 a 10 es superior que las correspondientes contrapartidas de los ejemplos 1 a 5. Este incremento de superficie específica se debe a la presencia de una cantidad
10 pequeña de un material aducto que ha sido premezclado con el ácido antes de producir sílices de índice de refracción controlado de los ejemplos 6 a 10. Constituye un factor crítico el que el material aducto se premezcle con el ácido. Si esto no se efectúa, no pueden prepararse sílices de índice de refracción controlado. El porcentaje de friabilidad de la sílice de índice de refracción controlado aumenta a medida que lo hace el nivel de post-tratamiento. Se observa una friabilidad máxima para un nivel de post-tratamiento del 30 %.

15 Las propiedades mejoradas obtenidas en la práctica de la presente invención (véase ejemplos 6 a 10), se muestra en las figuras 6 a 10.

Efecto de la composición de silicato, Ejemplos 11 - 22

20 Para estudiar adicionalmente las mejoras de la presente invención, se utilizan silicatos de distintas composiciones y concentración. La lechada de reacción después del post-tratamiento, se trata con soluciones de silicato que corresponden a un nivel de acondicionamiento del 20 %. Para éste estudio, se utilizan tres soluciones de silicato diferentes designadas como "A", "B" y "C".

25 La solución de silicato "A" tiene una composición de 3,77 % Na_2O , 12,23 % SiO_2 , y una densidad específica de 1.139.

30 La solución de silicato "B" tiene una composición de 3,30 % Na_2O , 10,7 % SiO_2 , y una densidad específica de 1,120.

La solución de silicato "C" tiene una composición de 2,82 % Na₂O, 9,18 % SiO₂, y una densidad específica de 1,101.

5 En cada caso, se prepara una sílice de control (sin tratamiento) de forma similar a lo descrito en el ejemplo 1. Se preparan sílices post-tratadas siguiendo los procedimientos del ejemplo 2. Los datos obtenidos se resumen en la Tabla 4.

TABLA IV

SILICES DE DIFERENTES SOLUCIONES DE SILICATOS

Ejemplo No.	% Tratamiento	Solución de silicato	% WCM	SI	Superficie específica BET m ² /g	Absorción de aceite (cc/100 g)	Volúmen de vacíos (cc Hg/g)
11*	0	A	84,4	540	200	195	3,33
12	20	A	82,8	482	186	208	4,01
13	0	B	85,1	570	208	206	3,09
14	20	B	83,6	510	200	221	3,92
15*	0	C	86,8	656	247	175	2,57
16	20	C	85,0	567	226	187	2,71

* Experimentos de control (sin tratamiento)

10 Los datos de la Tabla IV evidencian de nuevo que el post-tratamiento de la lechada reacción de sílice, tal y como se realiza en la presente invención, se traduce en una disminución del índice de estructura y de la superficie específica, pero se obtiene un aumento de los valores de absorción
15 de aceite y del volúmen de vacíos partícula-partícula de las sílices.

Según otra serie de experimentos, se repiten los ejemplos 11 a 16 excepto que se premezcla con el ácido una

5 cantidad calculada de una solución de sulfato de aluminio (como se describe en los ejemplos 6 a 10). La solución de sulfato de aluminio se añade al ácido con el fin de producir productos de sílice que tienen un índice de refracción controlado para utilizarse en composiciones dentífricas. Los datos obtenidos en la preparación de sílices con índice de refracción controlado, se resumen en la Tabla V.

TABLA V

Ejemplo No.	% Tratamiento	<u>SÍLICES DE ÍNDICE DE REFRACCION CONTROLADO</u>					Absorción de aceite (cc/100 g)	Volúmen de vacíos (cc Hg/g)
		Solución de silicato	% WCM	SI	Superficie específica BET $\frac{m^2}{g}$			
17 ^{**}	0	A	84,6	550	224	194	3,31	
18	20	A	82,2	462	174	219	3,98	
19 ^{**}	0	B	85,5	590	249	188	2,84	
20	20	B	82,8	482	210	221	3,44	
21 ^{**}	0	C	86,4	645	322	177	2,57	
22	20	C	84,3	536	243	187	3,01	

* El índice de refracción de todas las sílices de la Tabla V, es de 1,45-1,46.

** Experimentos de control (sin tratamiento)

10 Examinando los datos de la Tabla V, podrá observarse la superficie específica de sílices de índice de refracción controlado es superior a la de sus correspondientes contrapartidas indicadas en la Tabla IV. Esto se cree deberse a la micro porosidad que se crea en las partículas de sílice por la adición de material aducto. Es evidente, a partir de los datos de

15 la Tabla V, que las sílices de índice de refracción controlado, en donde la lechada de reacción de sílice precipitada se post-trata, se traduce en una disminución del índice de estructura y de la superficie específica, pero se obtiene un incremento

20 en los valores de absorción de aceite y de volúmen de vacíos

partícula-partícula. Este resultado es inesperado ya que la
reducción del índice de estructura no trae consigo la corres-
pondiente reducción en la absorción de aceite. Según la téc-
nica anterior, se cree que a medida que disminuye la humedad
5 en torta mojada, disminuye también la absorción de aceite
de una sílice. Poniendo en práctica esta invención, resulta
ahora posible aumentar la absorción de aceite de un pigmento
sin aumentar la humedad en torta o mojada o índice de estruc-
tura de la sílice. Dicho de otra forma, la presente invención
10 se traduce en una técnica en la cual es posible ahora incre-
mentar la absorción de aceite de un dióxido de silicio sin
aumentar la humedad en torta mojada o el coste de producción
de un pigmento. De hecho, el proceso de la invención se tra-
duce en un pigmento de sílice de mayor absorción de aceite,
15 a costos de producción aun más bajos.

Composiciones que contienen sílice

Como anteriormente se ha indicado, los dióxidos
de silicio de la presente invención se pueden emplear para
distintas aplicaciones. Como se muestra en las figura 1 a 10,
20 los productos de sílice obtenidos por la práctica de esta in-
vención, tienen unas propiedades físicas y químicas superfi-
ciales particular y especialmente deseables.

Composiciones de caucho

Los siguientes materiales, en las cantidades y
25 forma indicadas, describen una composición de ensayo standard
empleada para ensayar los productos de la invención en caucho,
para utilizarse en suelas, tacones y productos similares de
calzado:

	<u>Partes en peso/100</u>
	Receta de ensayo de caucho en suelas y tacones de calzado:
5	(1) Caucho de estireno-butadieno (Plioflex 1778-SBR, polímero no decolorante de baja temperatura, conteniendo 37 partes de aceite nafténico de color claro por 100 partes de caucho frío-viscosidad Mooney 42-5) 42,8
10	(2) Caucho de estireno-butadieno (Plioflex 1510- blanco, caucho sólido de baja temperatura-viscosidad Mooney de 29-36)..... 35,0
15	(3) Caucho de estireno-butadieno (Plioflex 1950-mezcla blanca friable de 50% de SBR de baja temperatura, conteniendo 37 partes de aceite nafténico y 50% de resinas superiores de estireno)..... 93,6
	(4) Oxido de zinc..... 6,6
	(5) ZeoLex ^R 23 (material de pigmento sintético producido según la patente USA 2.739.073)..... 7,0
20	(6) Pigmento (productos de los ejemplos 1 a 5 de esta invención)..... 70,0
	(7) Acido esteárico..... 1,0
	(8) Carbowax-(poliglicol-6000 de peso molecular)..... 4,0
25	(9) Anhídrido ftálico..... 0,65
	(10) NOBS (normal-oxidietilenbenzotiazol especial)..... 1,00
	(11) Captax (marcaptobenzotiazol)..... 0,80
	(12) DGTG (diortotolilgunadina)..... 0,80
30	(13) Octamina (difenilamina y diisobutilamina).... 1,0
	(14) Aceite ligero (aceite tipo nafténico)..... 15,0
	(15) Azufre..... 2,8

Los siguientes materiales, en las cantidades indicadas, describen una composición de ensayo standard utilizada para ensayar los productos aquí ejemplificados en caucho para utilizarse en cubiertas, más particularmente, cubiertas de gran rendimiento del tipo todo terreno:

	Receta de ensayo de cubiertas todo terreno:	<u>Partes en peso</u>
5	(1) Caucho - (laminas naturales ahumadas).....	100,0
	(2) Negro de humo (Negro de humo de super- abrasión; intermedio ISAF, Huber Corp. Eorger, Texas	37,0
10	(3) Pigmento (producto final de los presentes ejemplos).....	20,0
	(4) Oxido de zinc.....	5,0
	(5) Acido esteárico.....	3,0
15	(6) 6-dodecil-1,2-dihidro-2,4-trimetilquinolina (Santoflex DD).....	0,5
	(7) 1,2-dihidro-2,4-trimetilquinolina polimeri- zada (Flexitol H).....	1,5
	(8) Alquitrán de pino.....	5,0
20	(9) Mezcla resina terpénica-ácido (Turgum S).....	2,0
	(10) Disulfuro de benzotiazol (METS).....	0,8
	(11) Azufre.....	2,8
		<hr/> 177,6

Los pigmentos de sílice de los ejemplos 1 a 5 y un pigmento comercial Hi-Sil 233 (un producto de PPG Industries, Inc.) fueron incorporados en las formulaciones de tacos y suelas para calzado antes mencionadas y sometidos a diversos ensayos convencionales.

Los ensayos físicos y sus resultados se resumen en la Tabla VI.

TABLA VI

Datos de caucho, sílice de los ejemplos 1 a 5

	<u>Ej. 1</u>	<u>Ej. 2</u>	<u>Ej. 3</u>	<u>Ej. 4</u>	<u>Ej. 5</u>	<u>Hi-Sil 233</u>
95% Curado, min.	4,25	4,58	4,08	4,16	4,33	4,92
Tiempo de chamuscado, min.	1,33	1,67	1,42	1,42	1,42	1,80
Resistencia a la tracción, kg/cm ² *	154	145,25	131,25	133	133,56	149,94
Módulos, 300% kg/cm ² *	61,25	64,82	72,94	68,81	65,87	57,75
Módulos, 400% kg/cm ² *	1175	1250	1325	1292	1242	1110
Alargamiento, %*	608	573	533	542	550	625
Dureza Shore A*	85	88	86	86	88	86
Abrasión NBS*	62	75	70	70	65	63

* 8 minutos curado

5 A partir de la Tabla VI, puede observarse que las composiciones de caucho que incorporan un pigmento de sílice preparado por el proceso mejorado de la presente invención, tienen un módulo y una resistencia a la abrasión mucho más elevados que los de la sílice de control del ejemplo 1 y la referencia standard Hi-Sil 233. Estas propiedades deseables de la presente invención, hacen que las composiciones de caucho sean útiles para tacones y suelas de calzado, bandas de rodadura y carcasas para cubiertas, soportes y correas de
10 motores.

La figura 11 ilustra el cambio en los valores de módulo de composiciones de caucho que comprenden pigmentos de sílice de los ejemplos 1 a 5, como una función del porcentaje de post-tratamiento de silicato. De este modo, y examinando la Tabla VI, es evidente que los pigmentos de sílice
15

de la presente invención exhiben superiores propiedades en el refuerzo de caucho. Véase figura 11, línea A para el producto de la técnica anterior Hi-Sil 233.

5 Los cauchos (denominados en esta invención, alternativamente, elastómeros cuyos materiales están sin vulcanizar) que pueden ser empleados en la invención, incluyen tanto cauchos materiales como sintéticos. Ejemplos de cauchos sintéticos adecuados son estireno-butadieno, caucho butilo, caucho nitrilo, polibutadieno, poliisopreno, etileno-propileno, acrílicos, cauchos fluorcarbonados, cauchos de polisulfuros y cauchos de silicona. Se pueden emplear mezclas o copolímeros de los anteriores cauchos sintéticos, solos o en combinación con caucho natural. Los cauchos preferidos son el caucho nitrilo, caucho de estireno-butadieno, caucho natural, 10 poliisopreno y mezclas de los mismos, debido a que son más compatibles con las fibras de poliéster, si bien pueden incluirse menores cantidades de otros cauchos, sin producir efectos adversos.

Composiciones de papel que contienen sílices

20 La facilidad con la cual puede verse el material impreso sobre una de las caras de una lámina a través de la otra, constituye una calidad de impresión muy perseguida, generalmente en el campo de la impresión de periódicos. Este efecto se denomina frecuentemente "lectura a través de" 25 o "impresión a través de".

Las sílices de los ejemplos 1 a 10 fueron evaluadas en una aplicación de periódico para determinar si las sílices de la presente invención mejoraban la calidad de impresión de periódicos. En la Tabla VII, se resumen los 30 datos de periódicos cargados de sílice.

TABLA VII
EVALUACION EN PAPEL DE PERIODICO DE LAS SILICES DE
LOS EJEMPLOS 1 A 10

<u>Ejemplo</u> <u>No.</u>	<u>%</u> <u>Carga</u>	<u>Base en</u> <u>peso</u>	<u>Calibre</u> <u>(mm)</u>	<u>Brillantez</u> <u>TAPPI</u>	<u>Opacidad</u> <u>TAPPI</u>	<u>S/T*</u> a <u>2 g/m² tinta</u>	<u>% reduc-</u> <u>ción S/T*</u>
Sin car- ga	nin- guna	32,2	0,084	60,0	86,1	13,8	--
1	2	32,4	0,084	60,3	86,2	8,3	40
	4	32,8	0,084	60,5	86,3	5,0	64
2	2	31,9	0,084	60,5	86,3	8,6	38
	4	32,2	0,084	60,8	86,4	5,3	61
3	2	31,5	0,082	60,7	86,3	8,1	41
	4	31,7	0,082	61,3	86,4	4,7	66
4	2	31,7	0,082	60,7	86,5	7,8	44
	4	32,2	0,084	61,3	86,8	4,4	68
5	2	30,8	0,082	60,8	86,7	7,5	46
	4	32,7	0,084	61,5	87,2	4,0	71
6	2	31,9	0,082	60,4	86,2	8,4	39
	4	32,3	0,084	60,6	86,3	5,3	62
7	2	32,2	0,084	60,5	86,4	7,4	47
	4	32,5	0,084	60,9	86,5	3,9	72
8	2	31,8	0,082	60,7	86,4	7,5	46
	4	31,9	0,082	61,4	86,6	4,0	71
9	2	32,0	0,082	60,9	86,7	7,6	45
	4	32,3	0,084	61,5	87,2	4,2	70
10	2	32,0	0,082	60,9	86,5	8,4	39

* S/T = perforación.

El examen de los datos de la Tabla VII revela que las sílices de la presente invención incrementan la brillantez, opacidad y calidad de impresión del papel de periódico. Es evidente que las sílices de la presente invención, cuando se utilizan como cargas, incrementan la reducción de perforaciones (disminuyen la perforación).

El incremento de brillantez y opacidad del papel de periódico se puede atribuir a cambios en las propiedades de dispersión de la luz y al incremento de superficie específica que resulta de la adición de sílice de los ejemplos 1 a 10 al papel de periódico.

5

La brillantez se aumenta en la región azul del espectro. El resultado es un papel de periódico más blanco y brillante que tiene un contraste más grande con la impresión.

La combinación de una migración reducida del vehículo de tinta, opacidad y brillantez incrementadas, aumenta la relación de contraste de las páginas impresas y no impresas y se traduce en unos semitonos más vivos de superior calidad de impresión.

10

Los experimentos han indicado que las sílices se unen a las fibrilas y se distribuyen a través de los capilares entre las fibrilas. En esencia, se forma un complejo de pigmento de sílice-fibra que tiene unas propiedades físicas y químicas significativamente distintas de las propiedades de la fibra original.

15

Se utilizan los siguientes procedimientos de ensayo para evaluar las propiedades de los pigmentos de sílice en papel de periódico:

20

El suministro de papel sin cargar consiste en 65 % de pasta mecánica, 35 % de kraft, 0,0002 % de violeta cristal y suficiente alumbre para ajustar el pH a 4,5.

25

Se forman hojas de prueba que contienen niveles de ceniza de 2 y 4 % en un molde de hojas de 20,32 cm equipado con un alambre de malla 80. Las hojas se prensan en una prensa Williams y se secan al aire durante la noche en bastidores de secado de 20,32 cm x 20,32 cm a 23°C y una humedad

30

relativa del 50 %. Las hojas se calandran a un calibre de 0,0813 mm y un brillo Bausch y Lomb de 12 % aproximadamente.

Ensayo óptico de las hojas de prueba

5 Las hojas se evalúan en cuanto a su brillantez y opacidad de acuerdo con las normas TAPPI T452 m-58 y T425 m-60 utilizando el aparato de ensayo de brillantez standard y un opacómetro B & L.

Ensayo físico de las hojas de prueba

10 Se efectúan ensayos de impresión en condiciones normales de temperatura y humedad sobre una prensa de prueba Universal No. 1 Vandercook, utilizando una tinta standard depapel de periódico y una plancha de impresión montada a la altura del tipo. La plancha consiste en una serie de semitonos y una área sólida (88,90 mm x 76,2 mm) que se utiliza para
15 medir la respuesta de impresión. Se efectúan impresiones con impresión de 0,1016 mm mediante ajuste del lecho de la prensa y se determina la absorción de tinta pesando las hojas antes y después de la impresión.

20 Las evaluaciones de la impresión se efectúan a un equivalente de absorción de tinta de 2 g/m^2 para la porción sólida; la absorción de tinta para el área sólida en proporción a la impresión total, se predetermina mediante experimentación. Aunque 1,75 mm de tinta aplicados al sistema de distribución de la prensa, produce una absorción de tinta
25 próxima a 2 g/m^2 , las ligeras variaciones en la absorción de tinta necesitó efectuar cada impresión de cada nivel de cenizas a tres niveles de tinta (1,5, 1,75 y 2 mm). El valor de impresión en 2 g/m^2 exactamente se obtiene graficamente trazando los valores de impresión contra la absorción real
30 de tinta. Similarmente, el contenido en ceniza varía algo,

5 de modo que es necesario imprimir hojas que contienen aproximadamente 2 y 4 % de cenizas, de modo que podrían obtenerse valores comparativos para un contenido dado en cenizas trazando la respuesta de impresión contra el contenido en ceniza.

Las hojas impresas se dejaron acondicionar durante la noche a 23°C y una humedad relativa de 50 %.

10 La intensidad de impresión y la perforación se evalúan por el aparato de ensayo de brillantez standard a 457 milimicras y se determinan de acuerdo con la ecuación de Larocques:

$$\% \text{ calidad impresión} = 100 - \frac{\text{reflectancia (impresión)}}{\text{reflectancia (sin impresión)}} (100)$$

15 El lado impreso se utiliza para determinar la calidad de impresión o intensidad de color y el inverso o lado sin imprimir se emplea para determinar la perforación o el grado de penetración de tinta.

Composiciones detergentes

Los detergentes de uso doméstico típicos consisten en los siguientes ingredientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>% en peso</u>
Tripolifosfato sódico	12 - 50
Agentes de superficie activa	10 - 20
Silicato sódico líquido	5 - 8
Agentes de redeposición de suciedad	0,5 - 1,5
25 Tintes fluorescentes	0,05 - 1
Agua	2 - 12
Sulfato sódico	Balance

30 Los agentes de superficie activa consisten principalmente en alquilbencenosulfonato lineal aniónico (LAS) y etoxilatos a base de alcoholes no iónicos (AEO). El surfac-

tante es necesario en el detergente para extender el comportamiento funcional de un aditivo detergente.

5 Los surfactantes no iónicos se añaden en un nivel de 4-6 % (los surfactantes no iónicos típicos utilizados corrientemente son Neodol 25-7 y 45-11 de Shell) a los otros ingredientes de las composiciones detergentes. La lechada resultante se seca por aspersión. Los surfactantes no iónicos contienen aquellas fracciones de moléculas de cadena corta denominadas "resíduos ligeros". Durante la etapa de secado por
10 aspersión, los "resíduos ligeros" no se incorporan en la perla de detergente acabado y salen del secador y se traduce en una nube blanca denominada "penacho".

15 Los productores de detergentes tienen una gran necesidad de cortar este "penacho" y se han llevado a cabo diversos avances mecánicos para barrer los gases estancados, pero los procesos de lavado no son eficaces al 100 %. Igualmente, la instalación requerida para limpiar los gases estancados es muy costosa.

20 Se ha encontrado una solución barata al problema, ya que las sílices de la presente invención se pueden utilizar para convertir los surfactantes no iónicos líquidos por secado a una forma particulada de libre fluencia, de modo que el surfactante seco se puede añadir posteriormente a la formulación detergente secada por aspersión. De este modo, los
25 pigmentos de sílice precipitada de la presente invención son útiles para el secado de surfactantes no iónicos en forma de libre fluencia. Por lo tanto, los pigmentos de sílice se pueden utilizar en composiciones detergentes para resolver un problema de contaminación del aire denominado "penachos".

30 El surfactante Neodol 25-9 (fabricado por

Shell Company, se seca utilizando pigmentos de sílice como vehículos o adsorbentes. La cantidad máxima de Neodol que puede secarse con sílice, se indica en la Tabla 8.

TABLA VIII

5 SECADO DE NEODOL 25-9 CON PIGMENTOS DE SILICE PRECIPITADA

<u>Sílice del ejemplo No.</u>	<u>Tiempo de flujo (segundo)</u>	<u>% surfactante activo</u>
1 ^{*†}	36	61,2
2	24	65,9
3	15	70,0
10 4	17	70,0
5	18	70,9
6 ^{*†}	34	62,1
7	21	70,4
8	17	71,2
15 9	20	69,0
10	25	67,0

*†Controles+

20 A partir de los datos de la Tabla VIII anterior resulta evidente que las sílices de los ejemplos 2 a 5 y ejemplos 7 a 10 exhiben superiores propiedades de flujo y capacidad de secado en comparación con las correspondientes sílices de control de los ejemplos 1 y 6.

25 De este modo, el método de secado de surfactantes no iónicos se traduce en unos polvos surfactantes de libre fluencia superiores. Estos polvos surfactantes se pueden utilizar de forma eficaz mediante su adición posterior a las composiciones detergentes. De este modo, las sílices de la presente invención resultan útiles en composiciones detergen-

tes, impartiendo dichos pigmentos de sílice propiedades superiores que ayudan a resolver un importante problema como es la contaminación del aire. Pueden resultar útiles otras sílices de la técnica anterior, pero la totalidad de ellas o son muy costosas o bien no son lo suficientemente eficaces para utilizarse en composiciones detergentes.

Composiciones farmacéuticas y cosméticas

Como vehículo para preparados farmacéuticos líquidos, los polioles se utilizan extensivamente, ofreciendo estos polioles bastantes características ventajosas para jarabes, elixires y otras formulaciones líquidas de uso farmacéutico y cosmético.

El sorbitol y la glicerina se emplean ampliamente como humectantes en preparados farmacéuticos y cosméticos. El sorbitol puede encontrarse en el comercio suministrado por ICI, U.S.A., en forma de una solución al 70 %, con la marca registrada "Sorbo". Sorbo es un alcohol de azúcar, $C_6H_8(OH)_6$ de origen natural como ingrediente nutritivo de muchas frutas y cocas. El sorbitol, es químicamente un miembro hexahídrico de alcohol polihídrico o familia de polioles, de los cuales la glicerina es el miembro trihídrico.

Los pigmentos de sílice de la presente invención se pueden emplear eficazmente en diversos productos cosméticos, en donde se requiere un espesante, agente de suspensión, estabilizador de emulsión, auxiliar de emulsificación, aglutinante o un agente incrementador de viscosidad.

La eficacia con la cual se pueden utilizar los pigmentos de sílice de la presente invención en el secado de humectantes, se puede observar al examinar los datos de la Tabla IX. Para utilizarse en productos cosméticos, los pigmentos

de aplicación de revestimientos de alambre No. 34. Se deja que las muestras de cristal de Carrara se sequen durante 45 minutos bajo condiciones libres de polvo. Utilizando el método anterior, se efectúan también distribuciones a partir de las soluciones madre que contienen la sílice desarrollada por vía de los procesos de la técnica anterior del ejemplo 1.

Utilizando el brillómetro de ángulos múltiples Gardner, se mide el brillo y resplandor de las diversas muestras distribuidas a 60° y 85°, respectivamente. Estos valores se comparan con los medidos obtenidos cuando una sílice de la técnica anterior se dispersa en la laca.

Las sílices de la presente invención se traducen en molturaciones Hegman más limpias y exhiben una mejor claridad cuando se dispersan en la laca.

Los datos de lisura indicados en la Tabla XI sugieren que las nuevas sílices de la presente invención exhiben valores de brillantes y resplandor inferiores que los valores del control, Ejemplo 1.

TABLA XI

20

EVALUACION DE LA LISURA DE PINTURA

<u>Sílice del ejemplo No.</u>	<u>Brillo 60°</u>			<u>resplandor 85°</u>		
	<u>10%</u>	<u>3,5%</u>	<u>1,75%</u>	<u>10%</u>	<u>3,5%</u>	<u>1,75%</u>
1	10	38	54	37	72	82
2	8	28	27	26	59	71
3	6	20	31	20	30	51
4	5	22	29	18	29	57
5	7	28	31	15	17	39

25

Examinando los datos de la Tabla XI, resulta evidente que las sílices post-tratadas, ejemplos 2 a 5, exhiben

superiores propiedades a las del control del ejemplo 1 (sin post-acondicionamiento).

Composición dentífrica

5 Los pigmentos de sílice de la presente invención se pueden utilizar eficazmente como agente espesante en dentífricos. Cuando se requiere un espesante de índice de refracción controlado, esta propiedad se puede controlar mediante la adición de una pequeña cantidad de un material aducto tal y como se ilustra en los ejemplos 6 a 10. Las sílices de índice de refracción controlado (véase ejemplos 7 a 10) exhiben superiores propiedades espesantes en una pasta de dientes de tipo gel claro que el control del ejemplo 6.

15 Si los pigmentos de la invención se utilizan en composiciones para pastas de dientes, el dentífrico (si se encuentra en forma de pasta) puede contener materiales humectantes y aglutinantes para proporcionar al dentífrico una textura lisa y una buena fluidez. Como vehículos se pueden emplear glicerina, sorbitol, glucosa de jarabe de maíz y similares. Ejemplos de aglutinantes incluyen goma de tragacanto, carboximetilcelulosa sódica y similares. Los materiales anteriores, así como la formulación específica de la pasta de dientes, son bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en las patentes USA Nos. 2.094.642 y 3.538.230 y en diversas publicaciones.

25 Como anteriormente se ha descrito, las sílices únicas de la invención se pueden emplear con ventaja como agentes espesantes y de pulido en las composiciones de pastas para dientes. Esto es particularmente notable en tanto en cuanto las sílices precipitadas de la técnica anterior no pueden ser empleadas de este modo. Si los productos de la inven-

30

ción se utilizan en composiciones para pasta de dientes, tal y como se conoce en la técnica, el dentífrico puede contener, por ejemplo, minerales humectantes y aglutinantes para proporcionar al dentífrico una textura lisa y una buena fluidez.

5 Una descripción detallada de formulaciones dentífricas se ofrece en la Patente USA No. 3.729,961.

A este respecto, se han producido formulaciones dentífricas que oscilan desde líquidos y polvos hasta las pastas o cremas dentales ya populares. Las cremas dentales resultan las más difíciles de combinar con éxito ya que requieren un cuidadoso equilibrio de agente de pulimentado, humectante, agua, aglutinante, agentes preservativos, detergentes, sazonzantes, edulcorantes y agentes terapéuticos, para producir una pasta homogénea lisa.

10

Las formulaciones de crema dental más modernas utilizan como agente de pulimentado un material elegido entre diversos fosfatos. Ejemplos de los agentes de pulimentado tipo fosfato, son fosfato dicálcico, fosfato dicálcico anhídrido, fosfato tricálcico, fosfato dicálcico termicamente convertido y metafosfato sódico insoluble. La cantidad de materiales fosfatos añadidos a la formulación dental, oscilará entre 5 y 60 % en peso aproximadamente.

15

20

Los humectantes más ampliamente utilizados en pastas de dientes, son la glicerina y el sorbitol. También se utiliza propilenglicol en pequeñas cantidades y en un grado muy limitado. La función principal del humectante como parte de la fase líquida, consiste en retener humedad que proporciona buena textura y mantiene una apariencia brillante atractiva cuando la pasta se expone al aire.

25

El aglutinante empleado aquí tiene la misión

30

de evitar la separación de las fases líquida y sólida. Los aglutinantes más convencionalmente usados son los coloides de algas y derivados sintéticos de celulosa, específicamente carragenano y carboximetilcelulosa sódica. Se han utilizado otros aglutinantes, tales como gomas. Igualmente se han utilizado combinaciones de estos aglutinantes.

Puesto que las dispersiones en agua, naturales y sintéticas, de aglutinantes orgánicas, están sujetas a ataque microbial o de moho, se añade a la pasta una cantidad relativamente pequeña de agentes preservativos. Ejemplos de tales agentes son los ésteres de para-hidroxilbenzoatos.

La función de los detergentes dentro de la formulación dental consiste en proporcionar una acción de limpieza debido a la disminución de la tensión superficial y a la acción espumante en la boca. Entre los detergentes empleados se encuentran N-laurilsarcosinato sódico, laurilsulfato sódico, sulfocolaurato, alquilsulfoacetato sódico y dioctilsulfosuccinato sódico.

Puesto que el agente sazonante para pasta de dientes representa probablemente el único factor de mayor importancia para la aceptación del consumidor, se ha tenido muy en cuenta este hecho a la hora de elegir mezclas equilibradas de diferentes aceites esenciales. Raramente estos se utilizan por sí solos, por no decir nunca. Combinaciones de sazonantes principales son pirola, piperment y sazafras y se utilizan con aceites secundarios tales como pimentón, clavo y anís.

La sacarina y el ciclamato sódico se utilizan ampliamente para mejorar el sabor y realzar las cualidades sazonantes de la pasta de dientes. Los edulcorantes sintéticos

cos se pueden emplear en combinación para obtener una dulzura óptima y una ausencia de sabor residual. Sus propiedades deseables se obtienen a concentraciones muy bajas y en consecuencia tienen una influencia negligible sobre la consistencia de la pasta de dientes.

5

Puesto que el agua es como tal un elemento común, resulta importante en la obtención de formulaciones estables para pasta de dientes emplear agua sustancialmente pura. Normalmente, se desmineraliza el agua a utilizar.

10

Los agentes terapéuticos dentro de las cremas dentales tienen la misión de evitar la descomposición de los dientes y normalmente se encuentran en forma de fluoruros estannosos y fluoruro sódico.

15

Se han encontrado dificultades utilizando combinaciones de los materiales anteriores en las modernas formulaciones de dentífricos. Se ha experimentado la limpieza específica de los iones fluoruro por los agentes de pulimentado que contienen fosfato y calcio. De este modo, y en la formulación de una composición dentífrica, debe elegirse un agente de pulimentado que proporcione excelentes propiedades de pulimentación y que tenga un grado muy elevado de compatibilidad con el sistema fluoruro y particularmente no debe expulsar al ión fluoruro.

20

25

Los pigmentos de sílice preparados por el proceso mejorado aquí descrito, resultan adecuados para utilizarse en dentífricos como espesantes. Mientras que las sílices de la técnica anterior no son adecuados; debido a las propiedades físico-químicas controladas y debido al control del índice de refracción, las sílices de la presente invención son unos espesantes útiles en dentífricos de tipo gel claro

30

Se ha descrito en la literatura que las sílices precipitadas sintéticas, convencionales, son inadecuadas como agentes de pulimentación y abrasivos en composiciones de pastas de dientes. Véase la Patente alemana No. 974.958; Patente francesa No. 1.130.627; Patente británica No. 995.351; Patente suiza 280.671; y Patente USA No. 3.250.680. A este respecto, en la Patente USA No. 3.538.230 se describe que las sílices amorfas conocidas, tales como sílices precipitadas, sílices pirogénicas y aerogel resultan inadecuadas para utilizarse en dentífricos debido a que prácticamente no muestran capacidad alguna de limpieza en los dientes humanos a causa de su pequeño tamaño inicial de partículas y a causa de la facilidad con la cual se disgregan en pequeños tamaños de partículas y se traducen en una pobre capacidad de limpieza.

Adicionalmente, y aun con más detalle, las sílices convencionales y aluminosilicatos precipitados amorfos, no se pueden utilizar para una pasta de dientes de tipo gel claro, a causa de su elevado índice de refracción (1,55) y a causa de la ausencia de las características necesarias de pulimentación y espesado cuando se añaden a la composición base de la pasta de dientes. La pasta de dientes de tipo gel claro contiene un elevado porcentaje de agente abrasivo y pulimentante en la fórmula de la pasta de dientes. La función principal del agente abrasivo y pulimentante consiste en eliminar manchas, residuos de alimentos y placas bacteriales de la superficie de los dientes. De forma ideal, el agente de pulimentación debe proporcionar una acción de limpieza máxima a niveles de abrasión aceptables y debe ser compatible a elevadas cargas de 15 hasta 50 % con otros ingredientes de la fórmula de pasta de dientes.

En un excelente capítulo sobre dentífricos en el libro de Sagarin, Cosmetics: Science & Technology, Gershon y Morton Pader han revisado diversas formulaciones dentífricas. Se ha encontrado que las sílices de índice de refracción controlado de los ejemplos 7 a 10 son unos espesantes útiles cuando se formulan en una formulación dentífrica de tipo gel claro del No. 8 indicada en la página 500 del libro de Sagarin. Esta formulación consiste en los siguientes ingredientes:

5		Gel de sílice deshidratado	14,00 %
10		Aerogel de sílice	7,50 %
		Carboximetilcelulosa sódica	0,60 %
		Solución de sorbitol al 70 %	67,82 %
		Glicerol	5,74 %
		Laurilsulfato sódico	1,26 %
15		Color, Sabor	2,77 %
		Solución de hidróxido sódico al 50 %	0,31 %

En la formulación anterior, el aerogel de sílice es sustituido por sílices de la presente invención, impartiendo propiedades espesantes aceptables mediante estas sílices únicas de los ejemplos 7 a 10.

Las sílices de los ejemplos 2 a 5 y 7 a 10 pueden emplearse también como espesantes eficaces en dentífricos opacos.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar dióxido de silicio precipitado, de alta estructura, amorfo y finamente dividido, mediante acidulación de una solución de un silicato de metal alcalino con un ácido; caracterizado porque comprende las etapas de:

(1) introducir un volumen conocido de una solución acuosa de silicato de metal alcalino en un recipiente de reacción; teniendo dicho silicato de metal alcalino la fórmula

$M_2O(SiO_2)_x$ en donde M es un metal alcalino elegido del grupo consistente en sodio y potasio y x es de 2 a 4 inclusive;

(2) agitar continuamente dicha solución acuosa de silicato de metal alcalino en el recipiente de reacción;

(3) poner en contacto la solución de silicato de metal alcalino con un ácido para formar una suspensión acuosa de partículas de dióxido de silicio precipitado finamente dividido;

(4) continuar la adición de ácido hasta que la precipitación de dióxido de silicio se completa en al menos 99 %;

(5) introducir una segunda solución de silicato de metal alcalino acuosa en dicho recipiente de reacción que contiene dicho dióxido de silicio precipitado finamente dividido;

(6) poner en contacto la masa de reacción formada en la etapa

(5) con un ácido, añadiéndose dicho ácido en una cantidad teóricamente requerida para reaccionar con el silicato de dicha solución acuosa de silicato de metal alcalino;

(7) filtrar la masa de reacción así formada; y

(8) lavar, secar y recuperar el producto resultante.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de dicha solución de silicato de metal alcalino es de 8 a 25 % en peso de silicato

aproximadamente.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración del ácido añadido en la precipitación de dicho dióxido de silicio y en el post-tratamiento del mismo, es de 8 a 22 % aproximadamente, estando basada esta concentración, y ajustada, en las normalidades (n) equivalentes a un ácido mineral dibásico.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de la primera y segunda solución de silicato de metal alcalino, es practicamente igual.

15 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la precipitación del dióxido de silicio se efectúa a una temperatura de 60 a 95°C aproximadamente, manteniéndose también la temperatura durante las etapas de post-tratamiento de adición de la segunda solución de silicato de metal alcalino y ácido, en la gama de 32 a 75°C aproximadamente.

20 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un material aducto elegido del grupo consistente en sales solubles en agua de aluminio y metales alcalinoterreos, se combina con la solución de dicho ácido, para controlar así el índice de refracción y la superficie específica del dióxido de silicio precipitado.

25 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la segunda solución de silicato de metal alcalino comprende una cantidad de 10 a 70 % en volumen aproximadamente de la solución de silicato de metal alcalino introducida en el recipiente de reacción en la etapa (1).

30 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la segunda solución de silicato de metal



alcalino comprende una cantidad de 30 a 50 % en volúmen aproximadamente de la solución de silicato de metal alcalino introducida en el recipiente de reacción en la etapa (1).

5

9.- Procedimiento para preparar dióxido de silicio precipitado, de alta estructura, amorfo y finamente dividido, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 55 hojas escritas a máquina por una sola cara.

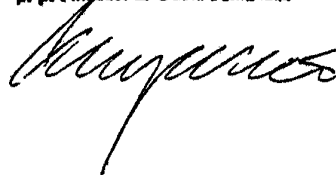
10

Madrid,

1 JUL 1976

RHONE-POULENC INDUSTRIES.

I. GOMEZ ACEBO Y MODEI
p. p. Firmado: L. García Fernández



ESCALA
V. G. G. G.

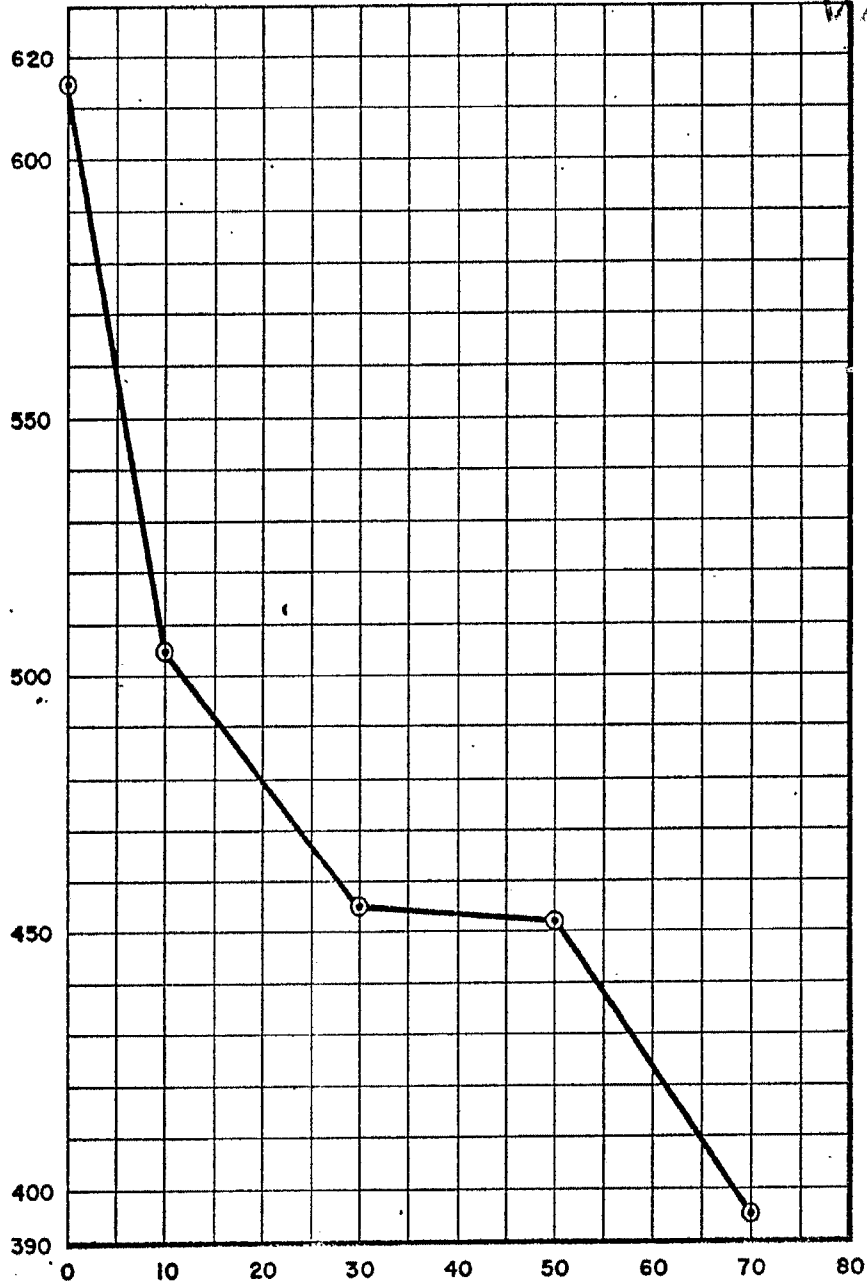


FIG. I

9.000.000
J. GOMEZ ACEBO Y MOSES
p. Firmador L. Geste Fernández
[Signature]

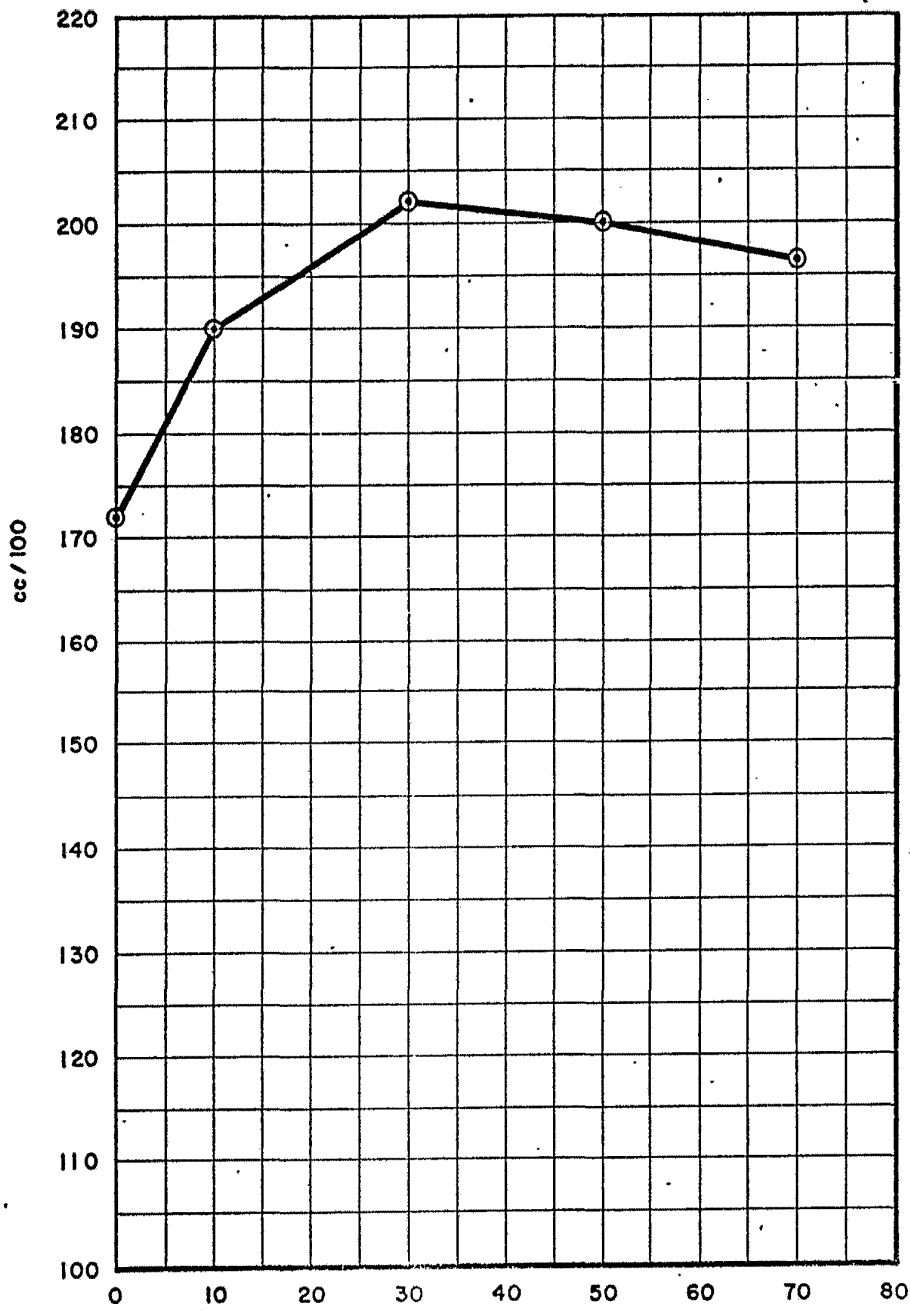


FIG. 2

935 976
[Handwritten signature]

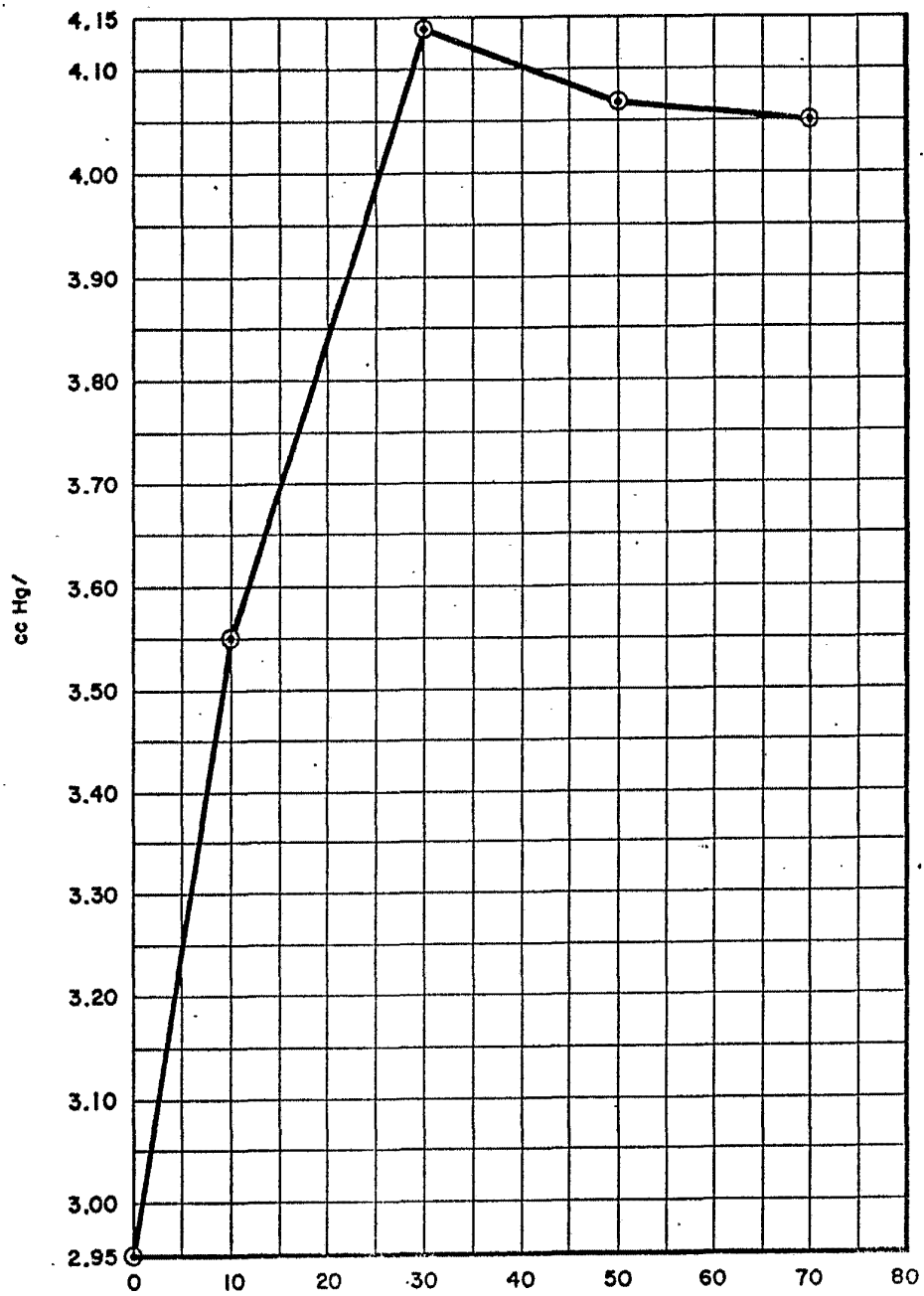


FIG. 3

1971
[Handwritten signature]

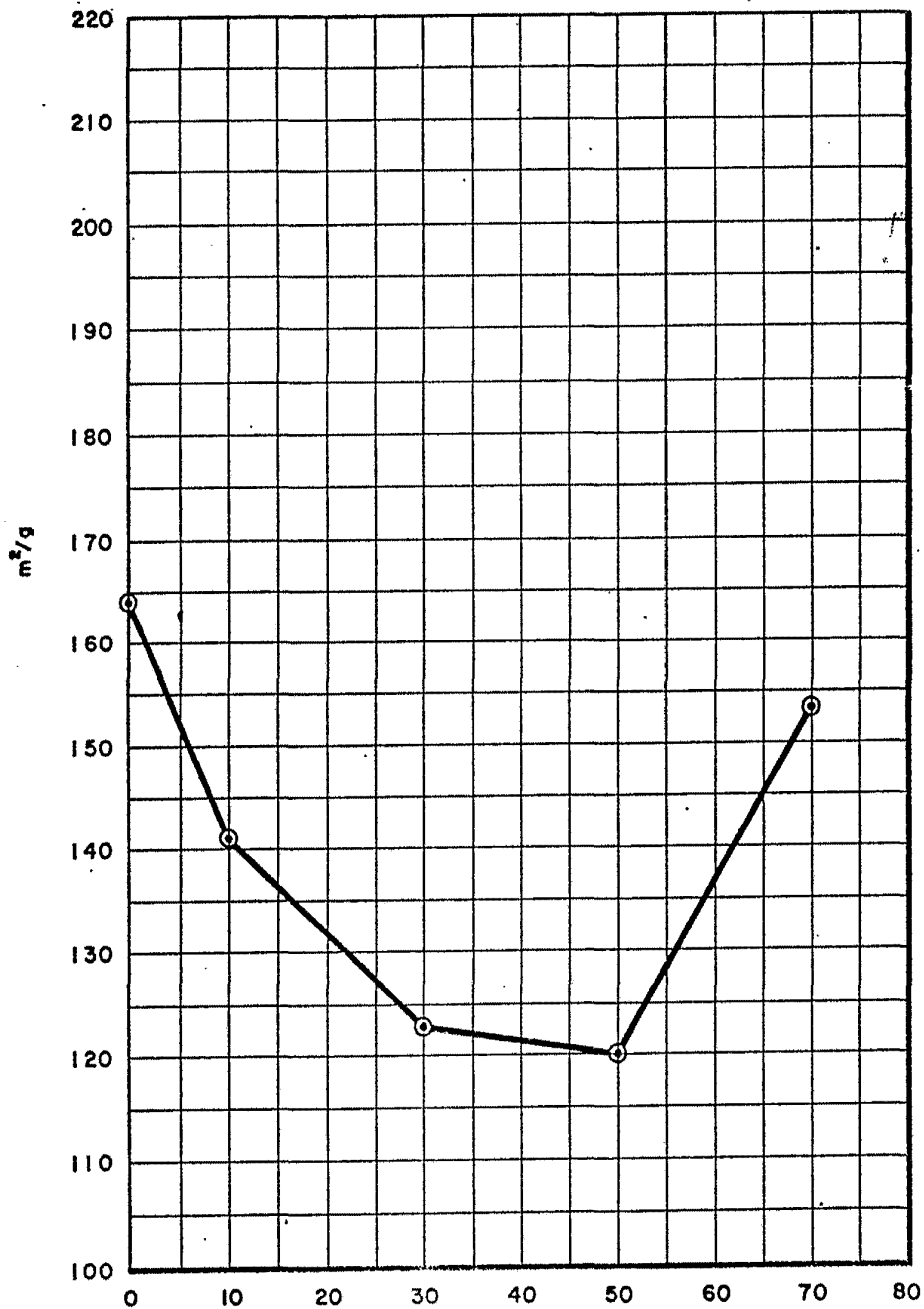
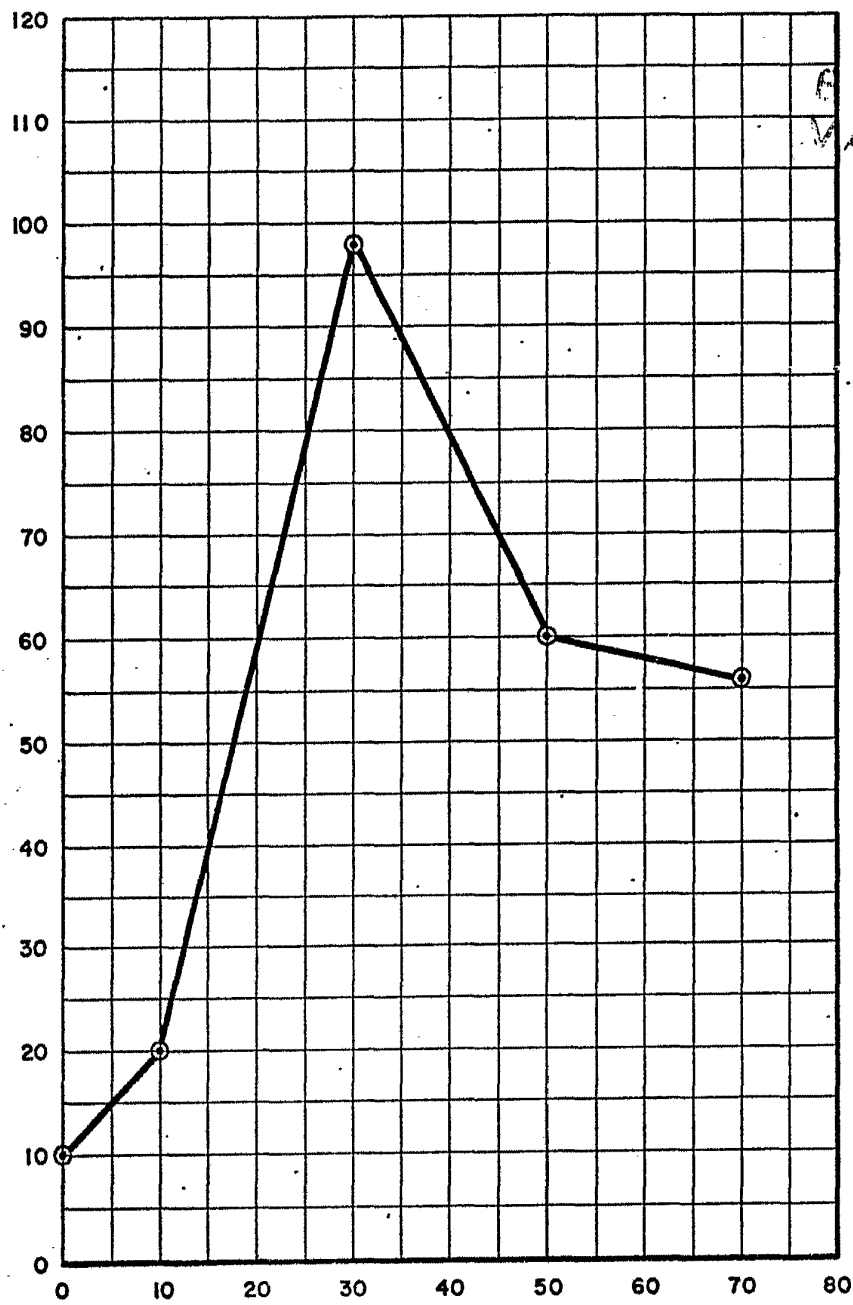


FIG. 4

OCT. 1976

[Handwritten signature]



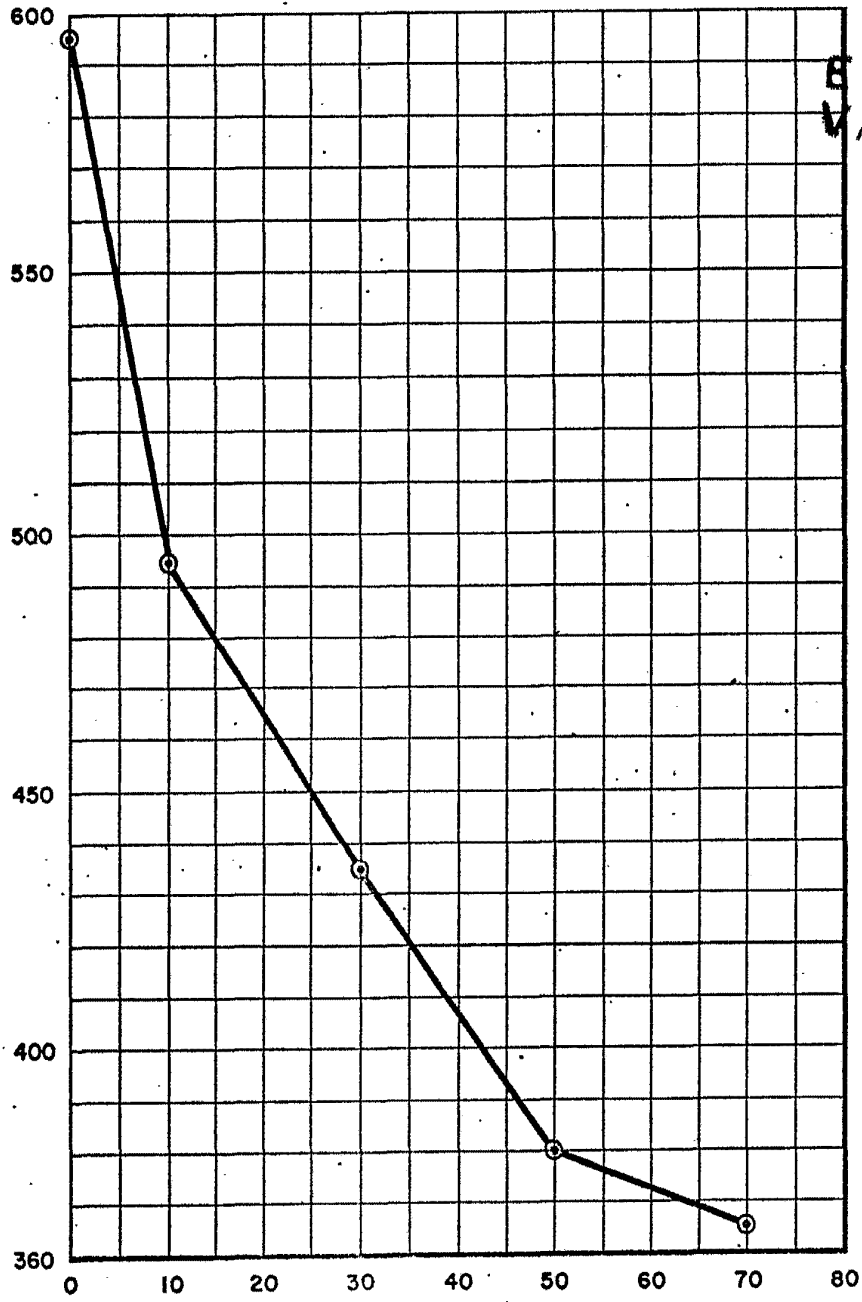
ESCALA
VARIABLE

FIG. 5

Madrid 7 OCT. 1976

L. GONZALEZ ANDRÉS Y MODESTO

por el Firmador L. Goñiz Fernández



ESCALA
VARIABLE

FIG. 6

Madrid OCT. 1976

L. GOMEZ ACEBO Y MODE

Firmado: L. GOMEZ ACEBO Y MODE

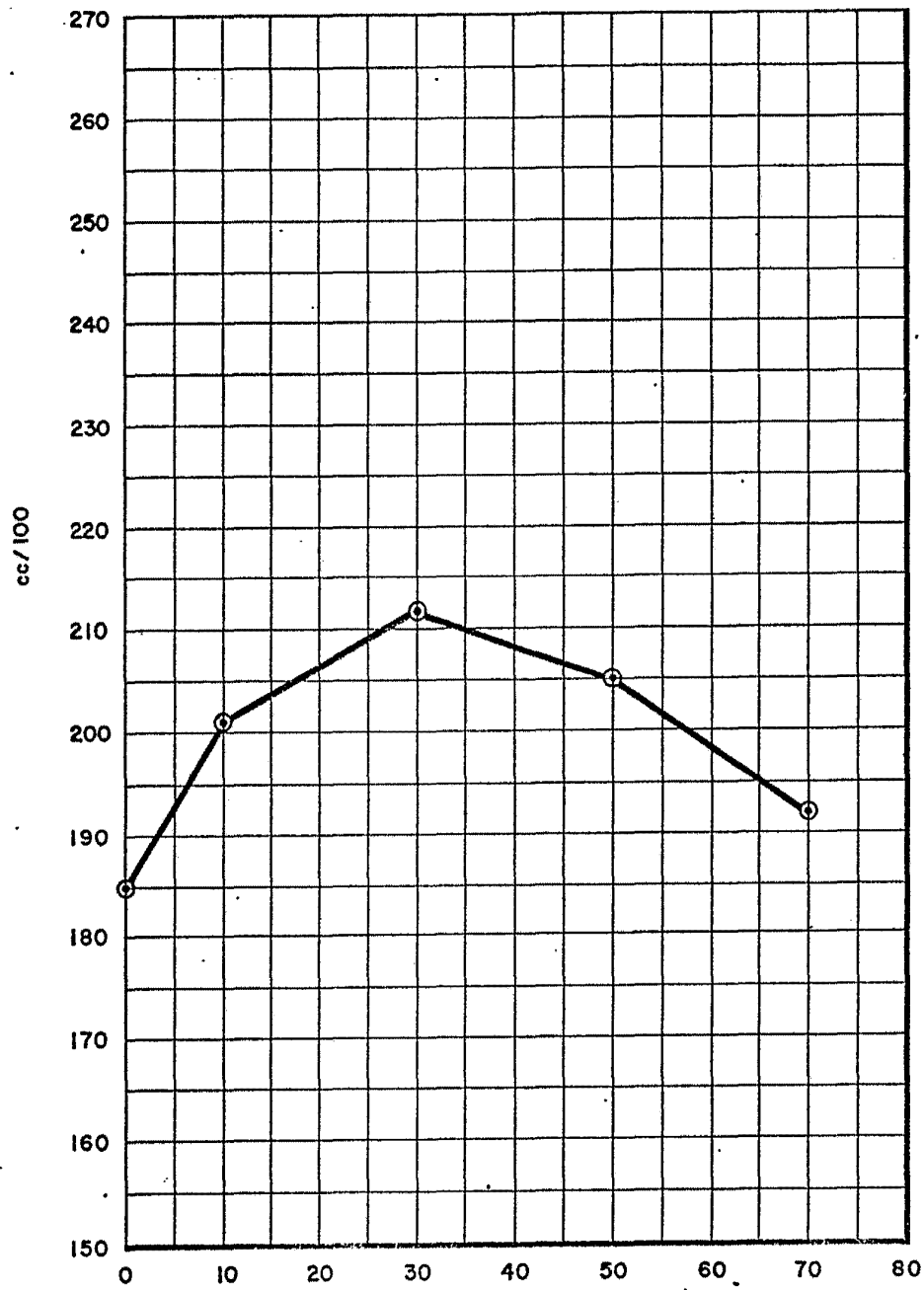
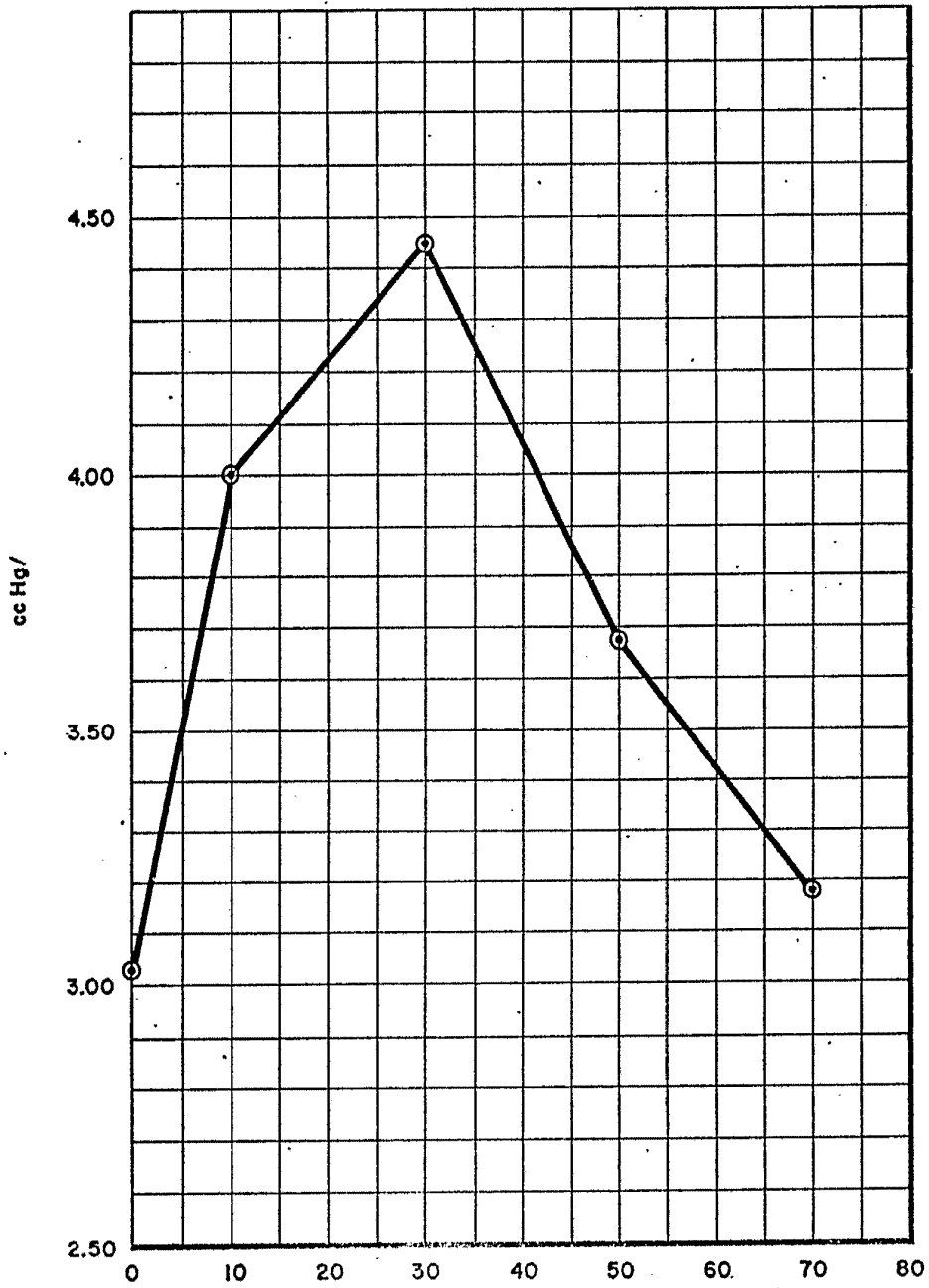


FIG. 7

OCT. 1958
Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
P. de Elmadfa y Guata Fernández



Madrid
A. S. ...
p. p. ...

FIG. 8

[Handwritten signature]

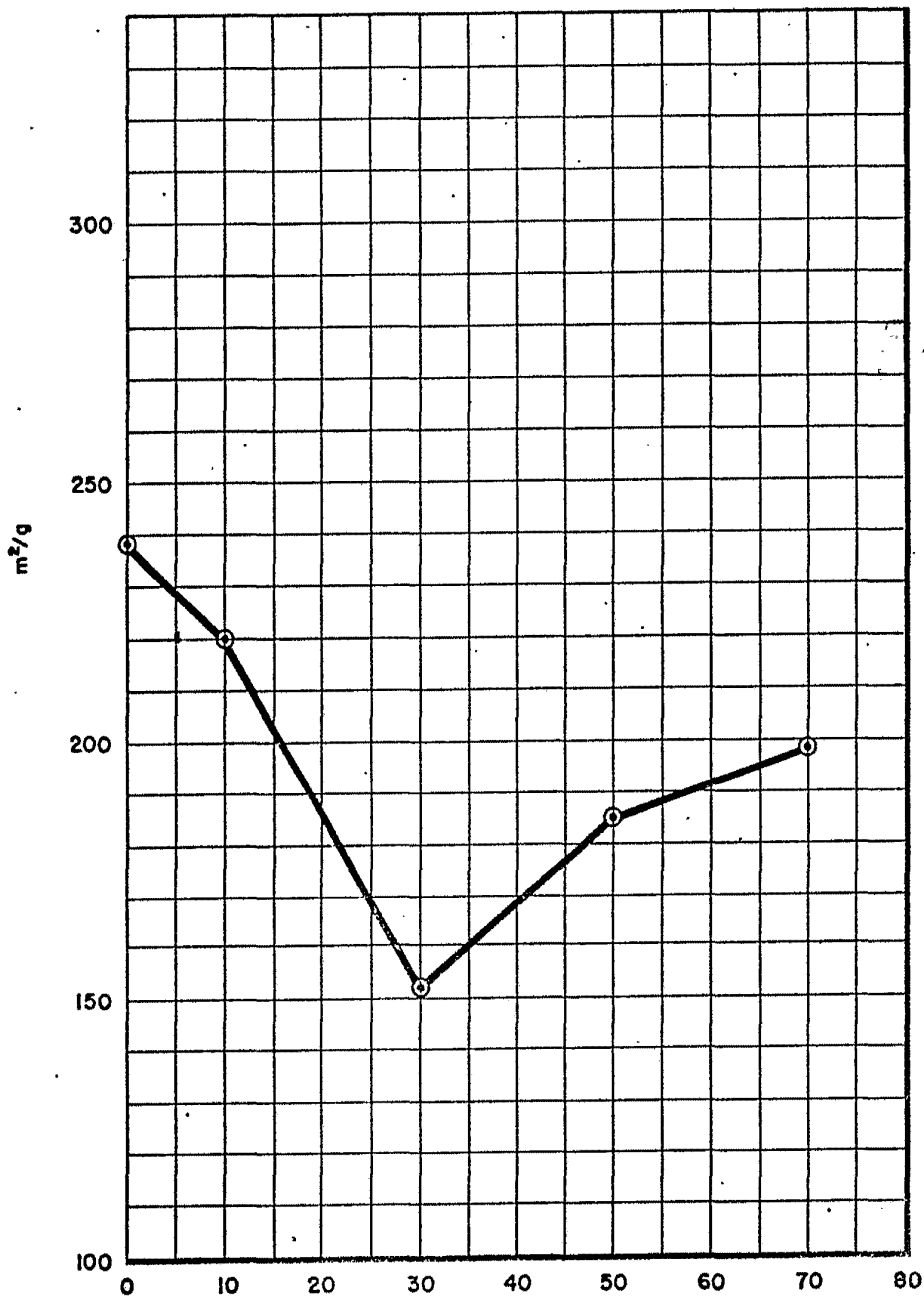


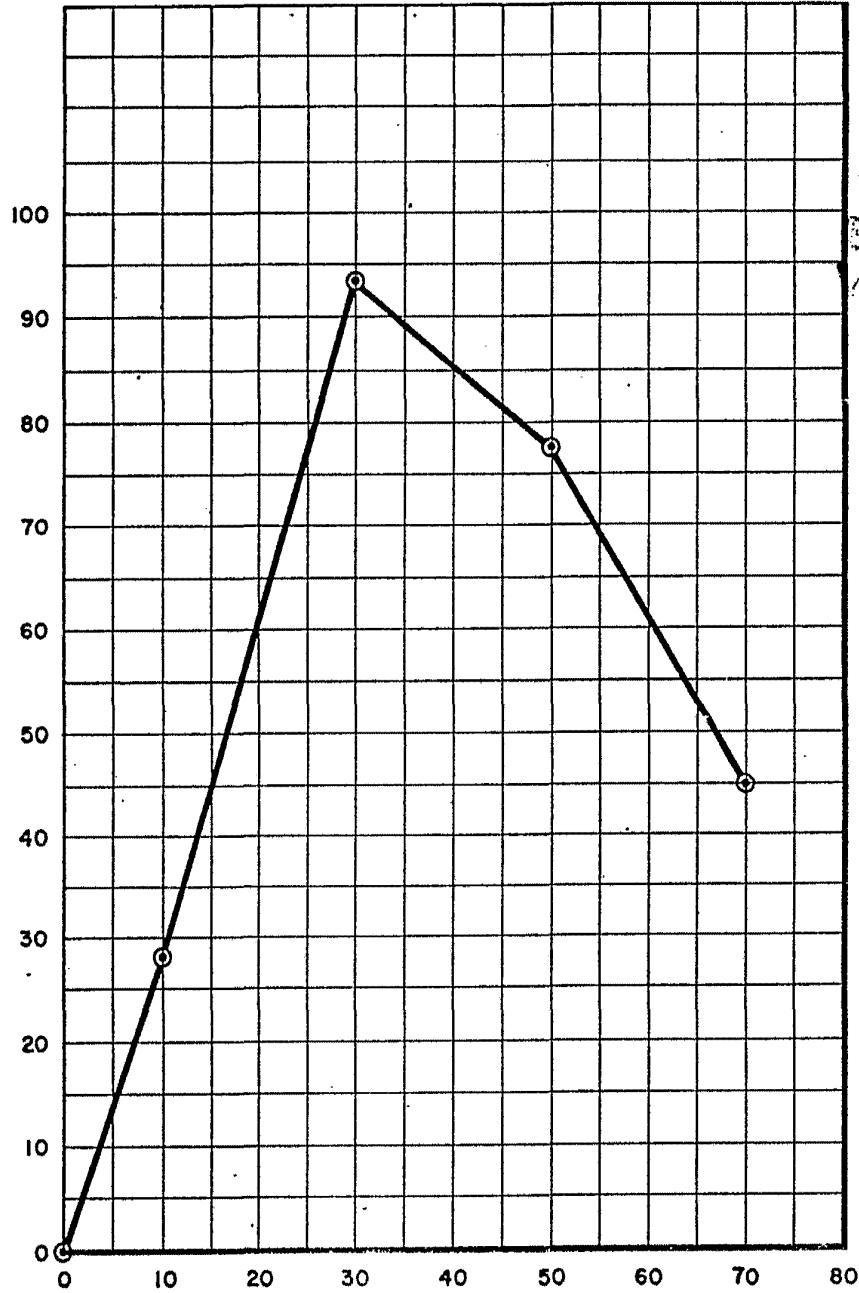
FIG. 9

Madrid

1957

J. GONZALEZ ACEGU Y MOGEL

P. p. Firmador L. Costa Fernández

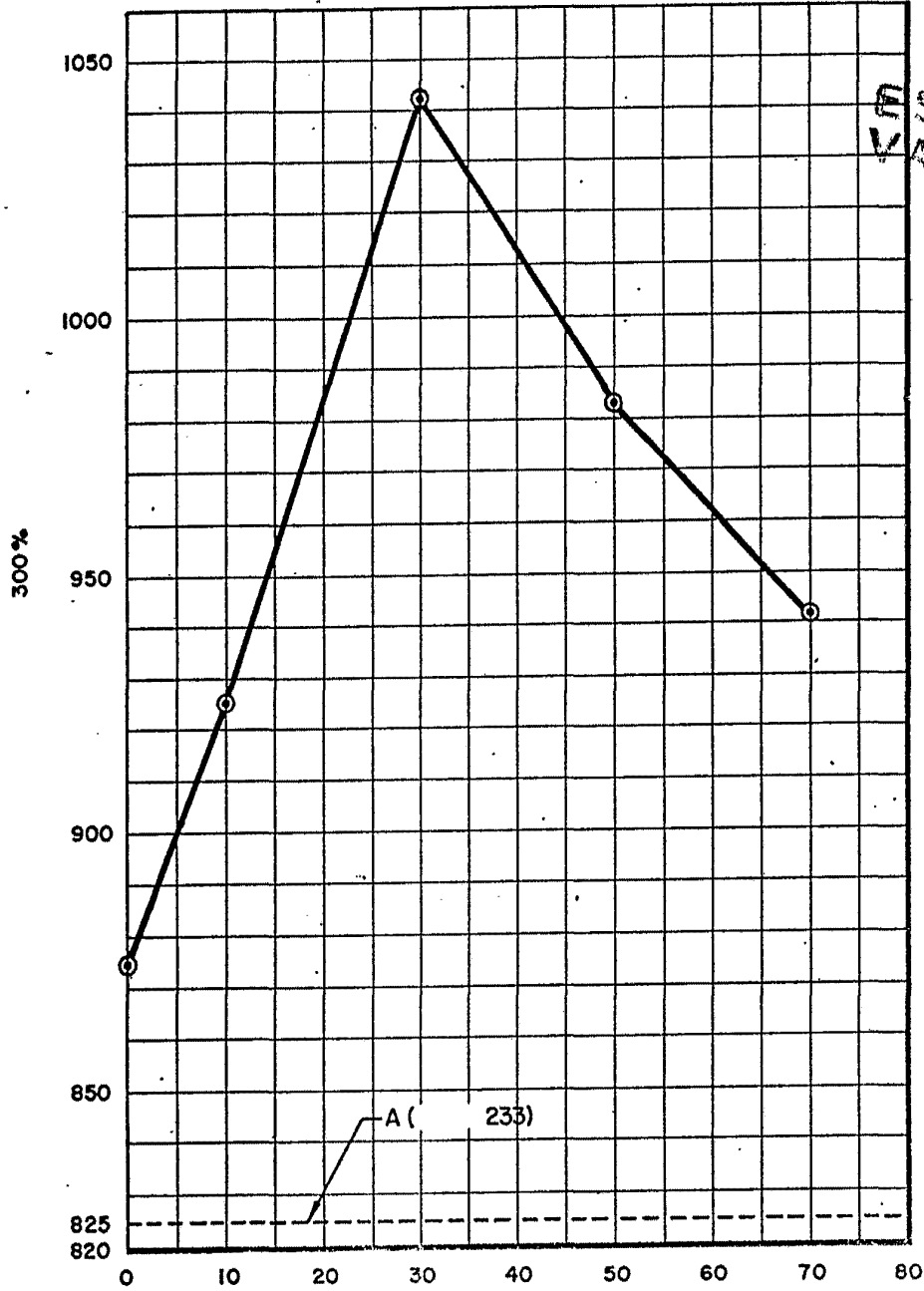


ESC
/ARI

FIG. 10

OCT 1975

J. GOMEZ ACEBU Y MOGEL
p.p. Firmador L. Goeta Fernández

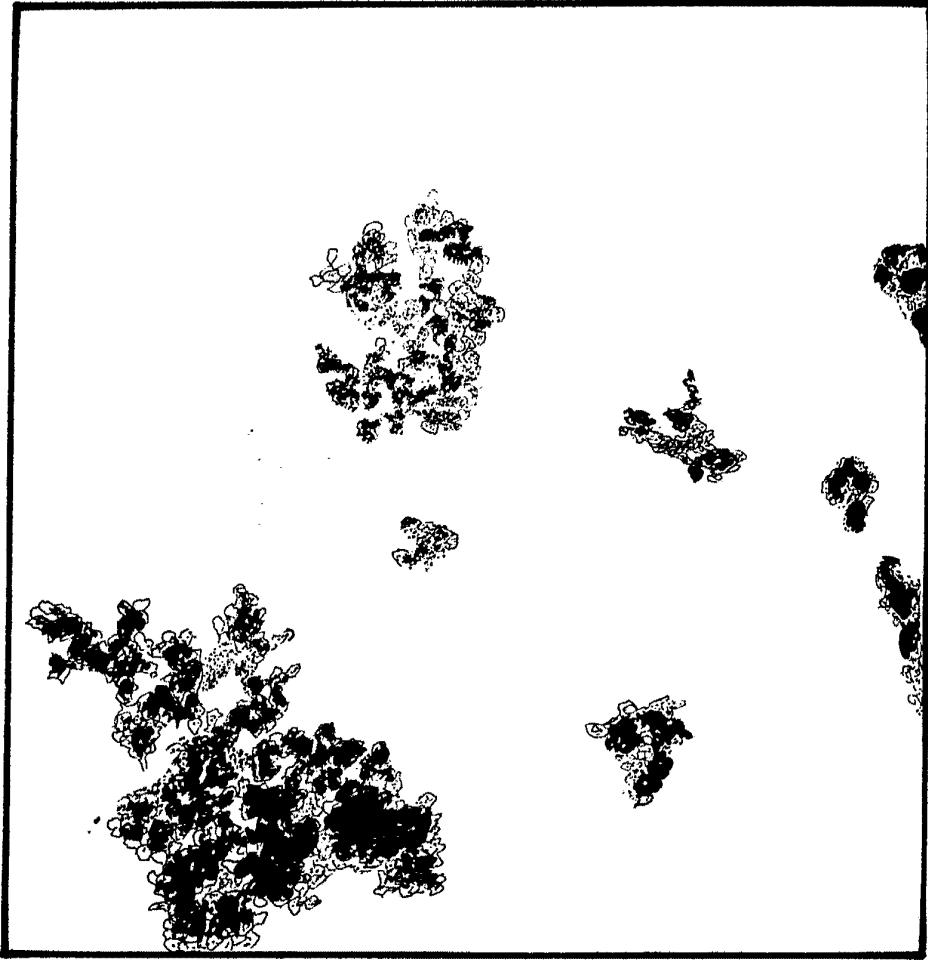


LES
VARIABLES
SCALA

FIG. II

1977. 10/15
M...
[Signature]

FIG.12



Madrid

1977

[Handwritten signature]

FIG. 13



Madrid, 1955
El Director L. Grande Escalante

[Handwritten signature]

5304
1976

FIG. 14



9 OCT. 1976

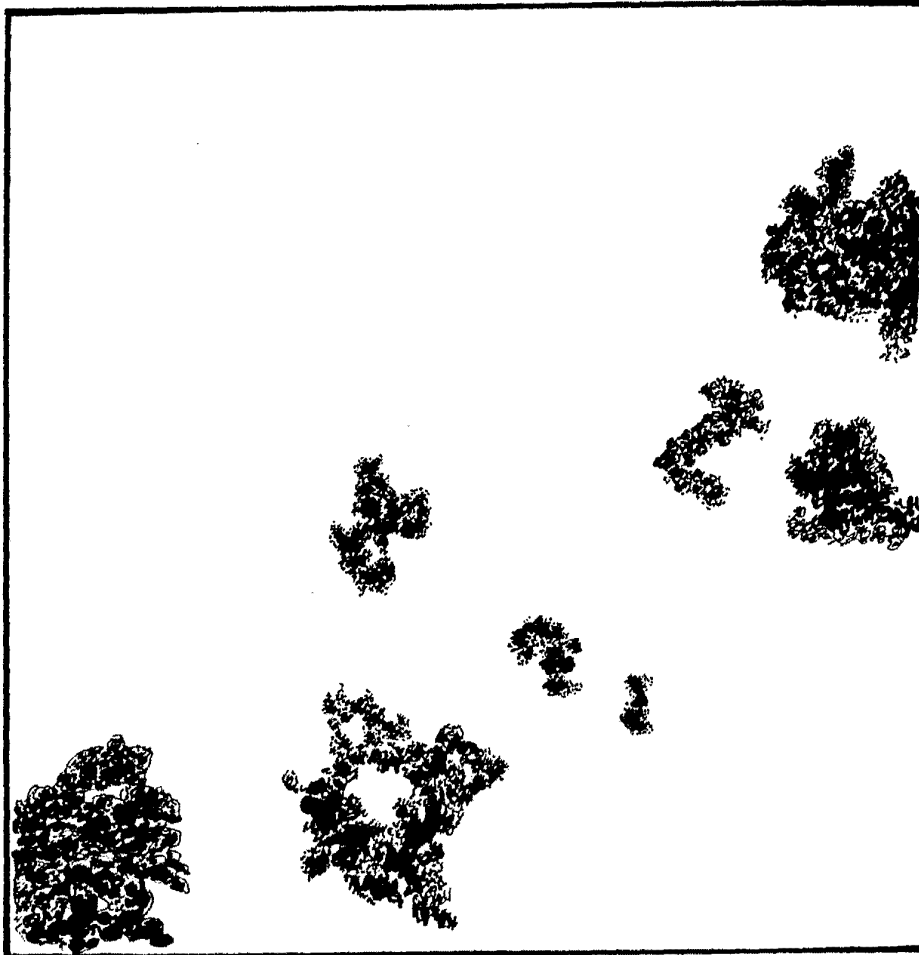
Madrid

L. GONZALEZ MORA Y MORALES

en p. Firmados L. Gasto Fernández

ESCALA
VARIABLE

FIG.15

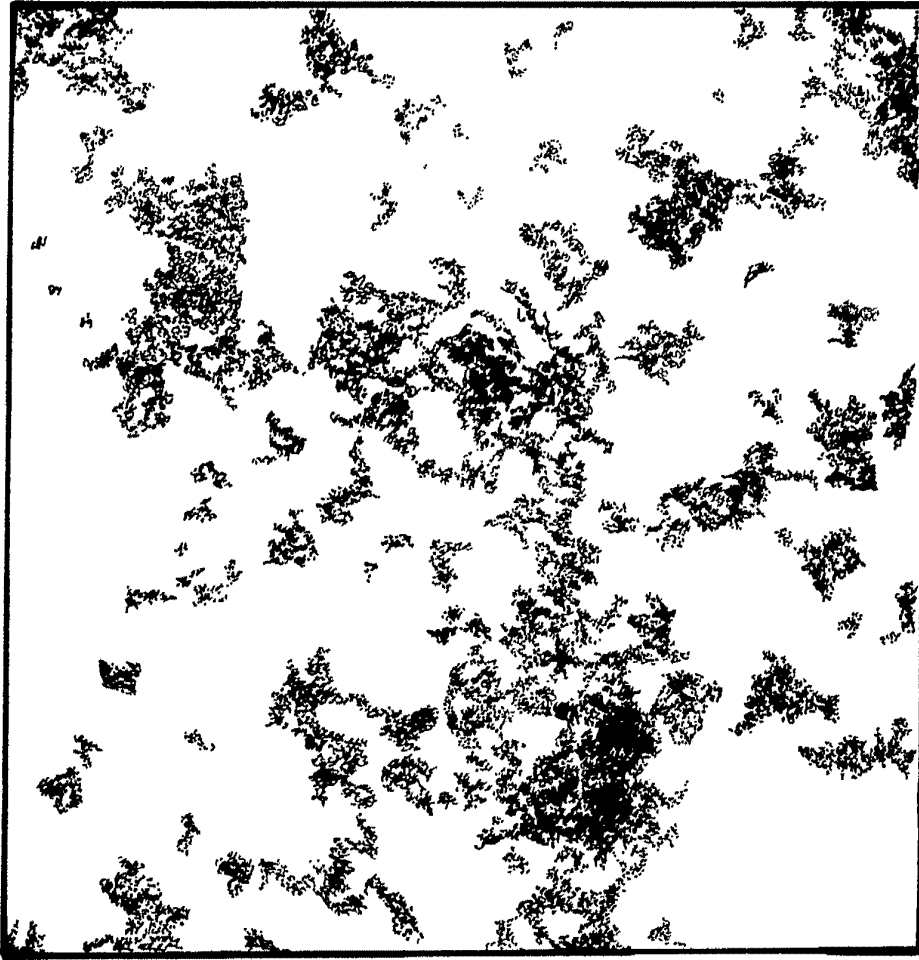


Madrid 1976
E. GOMEZ ACIBO Y MURBE
p. p. Firmador L. Costa Fernández

[Handwritten signature]

FIG.16

ESCALA
VARIABLE



Madrid

L. GOMEZ ACEBO Y MOUET

por Elmador L. Gomez Fernández

[Handwritten signature]