

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 318**

51 Int. Cl.:
C01B 33/193 (2006.01)
D21H 17/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07765657 .7**
96 Fecha de presentación: **27.06.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2041027**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.04.2009**

54 Título: **SÍLICE PRECIPITADA PARA APLICACIÓN EN PAPEL.**

30 Prioridad:
27.06.2006 FR 0605763

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.02.2012

73 Titular/es:
**RHODIA OPÉRATIONS
40 RUE DE LA HAIE COQ
93306 AUBERVILLIERS, FR**

72 Inventor/es:
**LAHARY, Pierre-Yves;
CHEVALLIER, Yvonick y
VALERO, Rémi**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 374 318 T3

DESCRIPCIÓN

Sílice precipitada para aplicación en papel

La presente invención se refiere a sílices precipitadas particulares, que presentan particularmente una porosidad específica.

5 Se refiere igualmente a su procedimiento de preparación.

Se refiere además a sus utilidades, preferentemente en la industria papelera, particularmente como materiales de carga para papel, en particular en la aplicación de revestimientos de papel para la impresión de chorro de tinta.

10 Se sabe que ciertas sílices pueden ser empleadas en la fabricación de papel, ya sea como material de carga de relleno para papeles corrientes de tipo papeles de periódicos o bien como material de carga de revestimiento para papeles especiales que necesitan una mayor calidad de la superficie como, por ejemplo, papeles para impresoras de chorro de tinta de color.

Al ser incorporadas en la masa del papel, las sílices pueden permitir mejorar una o varias de las propiedades siguientes: opacidad, blancura, densidad, porosidad, propiedades mecánicas, capacidad de impresión, etc.

15 Ciertos papeles, en particular los denominados papeles especiales, deben presentar igualmente una gran calidad de superficie.

Este es el caso particularmente de los papeles para impresoras de tinta de color, en lo que se exige una reproducción en color de gran definición. Este estado de la superficie puede ser obtenido entonces mediante revestimiento (o recubrimiento) de las hojas de papel mediante un baño de revestimiento basado en sílice.

20 Incluso aunque las sílices desarrolladas hasta hoy son convenientes en ciertos aspectos para una aplicación en papelería, pueden presentar no obstante ciertos inconvenientes, particularmente para el revestimiento de papel para impresoras de chorro de tinta en color.

El objetivo principal de la invención es proporcionar una sílice que sea una alternativa a las sílices conocidas y que presente buenas propiedades de nivel de aplicación al papel, en particular para el revestimiento de papel para impresión de chorro de tinta.

25 Por tanto, la presente invención tiene por objeto, particularmente, una sílice precipitada caracterizada porque presenta:

- una absorción de aceite DOP inferior a 260 ml/100 g,
- un volumen poroso (V_{c25}), formado por poros de diámetro inferior a 25 nm, superior a 0,8 ml/g,
- una superficie específica CTAB superior a 280 m²/g.

30 En la exposición que sigue, la absorción de aceite DOP se determina según la norma ISO 787/5 utilizando dioctil-ftalato (la medición se efectúa sobre el producto como tal (no secado)).

35 El volumen poroso (V_{d25}) y el tamaño de los poros se determinan mediante el método de Barrett, Joyner y Halenda, denominado método BJH, descrito particularmente por F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel y J. Rouquerol, en la publicación "Les Techniques de l'Ingenieur", septiembre de 2011. En la presente exposición solo se consideran los poros que presentan un diámetro inferior a 25 nm.

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

40 La superficie específica BET se determina según el método de Brunauer-Emmett-Teller descrito en la publicación "The Journal of the American Chemical Society", Vol. 60, página 309, febrero de 1938 y correspondiente a la norma NF ISO 9277 (diciembre de 1996).

45 El tamaño mediano de partículas (d_{50}), en masa, puede ser determinado mediante difracción de láser según la norma NF X 11-666. La medición se efectúa por medio de un granulómetro MALVERN MASTERSIZER 2000 (de la empresa Malvern Instruments) y de su dispositivo de toma de muestras de suspensión Hydro 2000G, en presencia de ultrasonidos. Durante la medición, la determinación de parámetros del dispositivo de toma de muestras es la siguiente: bomba regulada a 1250 revoluciones/minuto, agitación regulada a 500 revoluciones/minuto y nivel de ultrasonidos regulado a 20%; se selecciona el modo "Fraunhofer" y la cantidad de sílice introducida en el líquido de medición (agua desmineralizada) es tal que el oscurecimiento antes de la medición se sitúa entre 10 y 20%; la duración de la medición es de 20 segundos.

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

La humedad y el contenido de agua residual se miden según la norma ISO 787/2, después de un tratamiento térmico a 105°C durante 2 horas.

La sílice precipitada según la invención presenta una porosidad particular.

- 5 Posee una absorción de aceite DOP inferior a 260 ml/100 g, preferentemente inferior a 240 ml/100 g, en particular inferior a 225 ml/100 g.

Su absorción de aceite DOP puede ser particularmente inferior a 210 ml/100 g, por ejemplo, inferior a 205 ml/100 g.

En general es superior a 145 ml/100 g, por ejemplo, superior a 180 ml/100 g.

- 10 Su volumen poroso (V_{d25}), formado por poros de diámetro inferior a 25 nm, es superior a 0,8 ml/g, preferentemente superior a 0,9 ml/g, en particular de al menos 0,95 ml/g.

Puede ser de al menos 1,0 ml/g, particularmente de al menos 1,05 ml/g, por ejemplo, superior a 1,1 ml/g.

En general es inferior a 1,7 ml/g, en particular inferior a 1,5 ml/g.

La sílice según la invención presenta una superficie específica CTAB superior a 280 m²/g, preferentemente superior a 300 m²/g; puede ser en particular superior a 330 m²/g, por ejemplo, superior a 350 m²/g.

- 15 Generalmente es inferior a 450 m²/g, particularmente inferior a 400 m²/g.

La superficie específica CTAB de la sílice según la invención puede estar comprendida estrictamente entre 330 y 400 m²/g, en particular comprendida estrictamente entre 350 y 400 m²/g, por ejemplo, comprendida entre 355 y 390 m²/g.

- 20 En general, la sílice precipitada según la invención presenta una superficie específica BET superior a 450 m²/g, en particular superior a 510 m²/g; puede ser particularmente superior a 540 m²/g, por ejemplo, superior a 650 m²/g, incluso hasta 800 m²/g.

Su superficie específica BET es habitualmente inferior a 1200 m²/g, en particular inferior a 1000 m²/g, particularmente como máximo 900 m²/g.

- 25 De forma preferida, la porosidad de la sílice según la invención es tal que ésta presenta un diámetro de poros (dp), para los poros de diámetro inferior a 25 nm, tomado en el máximo de la distribución del tamaño de poros en volumen (modo, inferior a 12,0 nm, en particular inferior a 8,0 nm, particularmente inferior a 7,0 nm, por ejemplo, inferior a 6,5 nm; éste puede ser inferior a 5,5 nm, incluso inferior a 3,0 nm.

Su contenido de aluminio es, en general, inferior a 2800 ppm, por ejemplo, inferior a 200 ppm.

- 30 La sílice precipitada según la presente invención puede presentar un tamaño mediano de partículas (d₅₀) como máximo de 20 µm, preferentemente comprendido entre 0,5 y 20 µm, en particular entre 2 y 15 µm, particularmente entre 3,5 y 12 µm, por ejemplo, entre 6 y 10,5 µm, en particular entre 2 y 15 µm, particularmente entre 3,5 y 12 µm, por ejemplo, entre 6 y 10,5 µm, incluso entre 9,5 y 10,5 µm. Esto resulta particularmente ventajoso cuando está destinada a ser empleada como material de carga (pigmento) de revestimiento, por ejemplo, en un baño de revestimiento para papel, en particular para papel de impresoras de chorro de tinta (negra y/o en color),
- 35 particularmente de chorro de tinta de color.

La sílice según la invención puede poseer, particularmente cuando está destinada a la utilización indicada con anterioridad:

- una absorción de aceite DOP inferior a 205 ml/100 g,

- 40 - un volumen poroso (V_{d25}), formado por poros de diámetro inferior a 25 nm, de al menos 0,95 ml/g, en particular de al menos 1,0 ml/g, particularmente de al menos 1,05 ml/g,

- una superficie específica CTAB comprendida estrictamente entre 330 y 400 m²/g, en particular comprendida estrictamente entre 350 y 400 m²/g, por ejemplo, comprendida entre 355 y 390 m²/g,

- una superficie específica BET superior a 510 m²/g,

- 45 - un diámetro de poros (dp), para los poros de diámetro inferior a 25 nm, tomado en el máximo de la distribución del tamaño de poros en volumen (modo), inferior a 12,0 nm, en particular inferior a 8,0 nm,

- un tamaño mediano de partículas (d₅₀) comprendido entre 6 y 10,5 µm, particularmente entre 9,5 y 10,5 µm.

De forma general, la sílice según la invención presenta un pH comprendido entre 2,5 y 8,5, particularmente entre 2,7 y 8,0.

Su pH está comprendido preferentemente entre 2,5 y 6,0, por ejemplo, entre 2,7 y 5,8 o entre 2,7 y 4,3. Puede estar igualmente comprendido entre 6,0 y 8,5, particularmente entre 7,0 y 8,0, por ejemplo, entre 7,2 y 7,8.

- 5 La humedad de la sílice según la invención puede ser generalmente como máximo de 13,0% en peso, en particular como máximo 11,5% en peso, particularmente como máximo 10,5% en peso. Puede ser como máximo, por ejemplo, 10,0% en peso, incluso como máximo 8,0% en peso o incluso inferior a 6,0% en peso.

- 10 El contenido de sal soluble (o anión residual), expresado en sulfato de sodio, de la sílice según la invención puede ser, preferentemente, inferior a 4,0% en peso, en particular inferior a 3,5% en peso. Puede ser particularmente inferior a 2,0% en peso, por ejemplo, inferior a 1,0% en peso.

La sílice según la invención se presenta habitualmente en forma de polvo.

La invención tiene igualmente por objeto una suspensión acuosa de sílice precipitada, caracterizada porque comprende al menos una sílice precipitada según la invención, como se describe en la exposición que antecede.

Esta suspensión puede ser obtenida poniendo en suspensión en agua al menos una sílice según la invención.

- 15 Esta suspensión igualmente puede proceder directamente del procedimiento de preparación de la sílice según la invención, particularmente antes de la etapa de secado. Puede estar constituida en particular por una torta de filtración que se lava si es necesario, siendo seguidamente escurrida dicha torta.

La suspensión acuosa de sílice precipitada puede ser tratada mediante trituración húmeda y/o, eventualmente, estabilizada/protegida mediante un biocida.

- 20 Puede presentar, por ejemplo, un contenido de sílice comprendido entre 5 y 50% en peso.

Otro objeto de la invención consiste en un procedimiento de preparación de una sílice precipitada según la invención, que comprende la reacción de un silicato con un agente acidificante, mediante el cual se obtiene una suspensión de sílice precipitada, tras la separación y el secado de esta suspensión, caracterizado porque la reacción del silicato con el agente acidificante se realiza según las etapas sucesivas siguientes:

- 25 (i) se forma una materia de partida inicial que comprende una parte de la cantidad total del silicato utilizado en la reacción (particularmente mezclando agua y silicato), estando comprendida la concentración de silicato (expresada en SiO_2) en dicha materia de partida inicial entre 10 y 50 g/l, preferentemente entre 12 y 48 g/l, y estando comprendida la temperatura de dicha materia de partida inicial entre 40 y 65°C, particularmente entre 45 y 55°C,

- 30 (i') eventualmente, se añade a dicha materia de partida el agente acidificante, durante 5 a 30 minutos, en particular durante 10 a 20 minutos, hasta la obtención de un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 3,5 y 8,5,

(ii) se añade a dicha materia de partida, de forma simultánea, el agente acidificante y la cantidad restante del silicato, durante 20 a 150 minutos, en particular durante 30 a 120 minutos, por ejemplo, entre 70 y 120 minutos, siendo superior a 5 la relación de la cantidad de silicato añadido (expresado en SiO_2)/cantidad de silicato presente en la materia de partida inicial (expresado en SiO_2):

- 35 a) ya sea a caudales constantes que conduzcan al final de esta adición simultánea a un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 3,5 y 8,5;

b) ya sea a un caudal de agente acidificante regulado de forma que se mantenga el pH del medio de reacción a un valor constante y comprendido entre 3,5 y 8,5,

- 40 (iii) se añade al medio de reacción, en el caso de que el valor del pH del medio de reacción al final de la etapa (ii) sea superior a 6,0, el agente acidificante, durante 3 a 25 minutos, de forma que se alcance un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 3,5 y 6,0,

(iv) se mantiene el medio de reacción, obtenido al final de la etapa precedente, bajo agitación durante 5 a 60 minutos, por ejemplo, durante 6 a 20 minutos (etapa de envejecimiento).

- 45 Se ha encontrado así que la sucesión de las etapas particulares que constituyen las condiciones importantes para conferir a los productos obtenidos sus características y propiedades particulares, particularmente en una utilización en la industria papelera, en particular como material de carga para papel, más específicamente como material de carga de revestimiento, por ejemplo en un baño de revestimiento, para papel, como el papel para impresoras de chorro de tinta (negra y/o en color), particularmente de chorro de tinta en color.

Se utiliza generalmente como agente acidificante un ácido mineral fuerte como ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido

clorhídrico, o un ácido orgánico como ácido acético, ácido fórmico o ácido carbónico.

El agente acidificante puede estar diluido o concentrado; su normalidad puede estar comprendida entre 0,4 y 36 N, por ejemplo, entre 0,6 y 1,5 N.

5 En particular, en el caso de que el agente acidificante sea ácido sulfúrico, su concentración puede estar comprendida entre 40 y 180 g/l, por ejemplo, entre 60 y 150 g/l.

Se puede utilizar además como silicato cualquier forma habitual de silicatos como metasilicatos, disilicatos y, ventajosamente, un silicato de metal alcalino, particularmente silicato de sodio o de potasio.

El silicato puede presentar una concentración (expresada en SiO_2) comprendida entre 40 y 330 g/l, por ejemplo, entre 60 y 300 g/l, en particular entre 60 y 250 g/l.

10 De manera general se emplea, como agente acidificante, ácido sulfúrico y, como silicato, silicato de sodio.

En el caso de que se utilice silicato de sodio, éste presenta, en general, una relación en peso $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ comprendida entre 2,5 y 4, por ejemplo, entre 3,0 y 3,7.

Se utiliza habitualmente el mismo agente acidificante y el mismo silicato en el conjunto del procedimiento según la invención.

15 De manera preferente, no se añade ningún electrolito en la etapa (i) y, de manera más general, en el procedimiento según la invención.

20 El término "electrolito" se entiende en la presente memoria descriptiva en su significado normal, es decir, significa cualquier sustancia iónica o molecular que, cuando está en solución, se descomponen o se disocia para formar iones o partículas con carga. Se puede citar como electrolito una sal del grupo de las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, particularmente la sal del metal de silicato de partida y del agente acidificante, por ejemplo, cloruro de sodio en el caso de la reacción de un silicato de sodio con ácido clorhídrico o, preferentemente, sulfato de sodio en el caso de la reacción de un silicato de sodio con ácido sulfúrico.

25 La concentración de silicato (expresada en SiO_2) en dicha materia de partida inicial (etapa (i)) está comprendida preferentemente entre 15 y 45 g/l, en particular entre 20 y 45 g/l, especialmente entre 25 y 45 g/l. Por ejemplo, está comprendida entre 25 y 40 g/l.

Preferentemente, la adición simultánea en la etapa (ii) es tal que el grado de consolidación, es decir, la relación de cantidad de silicato añadido (expresado en SiO_2)/cantidad de silicato presente en la materia de partida inicial (expresado en SiO_2) es de al menos 6, en particular superior a 8, por ejemplo, superior a 10, incluso a 15.

30 Este grado de consolidación es generalmente como máximo 30, particularmente como máximo 20, incluso como máximo 16.

Además de la etapa (i), cada una de las otras etapas de la reacción del silicato con el agente acidificante (etapa opcional (i'), etapas (ii), (iii) y (iv)) se efectúa, en general, a una temperatura del medio de reacción comprendida entre 40 y 65°C, particularmente entre 45 y 55°C.

35 Según una variante de la invención, el conjunto de la reacción del silicato con el agente acidificante se realiza a una temperatura constante, comprendida entre 40 y 65°C, particularmente entre 45 y 55°C.

Igualmente, el conjunto de la reacción del silicato con el agente acidificante se efectúa, en general, bajo agitación del medio de reacción. Preferentemente, la agitación es entonces bastante elevada y puede corresponder a una potencia específica de la menos 1,5 KW/m^3 , en particular al menos 2 KW/m^3 (energía transferida por medio de agitación a 1 m^3 del medio de reacción).

40 El recinto de la reacción en el que se realiza el conjunto de la reacción del silicato con el agente acidificante está provisto habitualmente con un dispositivo de agitación y un dispositivo de calentamiento adecuados.

Se obtiene, al final de las etapas que se acaban de describir, una suspensión (o pasta) de sílice que es seguidamente separada (separación líquido-sólido).

45 La separación realizada en el procedimiento de preparación según la invención comprende habitualmente una filtración seguida de lavado si es necesario. La filtración se efectúa según cualquier método conveniente, por ejemplo, por medio de un filtro bajo vacío, un filtro presa o un filtro de bandas.

La suspensión de sílice así recuperada (torta de filtración) es seguidamente secada.

Preferentemente, el secado se hace mediante atomización. Para este fin, se puede utilizar cualquier tipo de

atomizador conveniente, particularmente un atomizador de turbinas, de líquido a presión o de dos fluidos. En general, cuando la filtración se efectúa por medio de un filtro prensa, se utiliza un atomizador de bandas y, cuando la filtración se efectúa por medio de un filtro bajo vacío, se utiliza un atomizador de turbinas.

5 Debe apreciarse que la torta de filtración no está siempre en condiciones que permitan un bombeo hacia el atomizador y seguidamente una atomización, particularmente debido a su elevada viscosidad. De una manera conocida por sí misma, se somete entonces la torta a una operación de disgregación, previamente a la atomización. Esta operación de fluidización puede ser realizada de forma mecánica, con o sin adición de agua, por ejemplo, haciendo pasar la torta por un triturador de tipo "de bolas", en presencia o, preferentemente, en ausencia de un compuesto de aluminio, o al mismo tiempo mecánicamente y químicamente con la adición de un ácido, en particular 10 un ácido carboxílico. Un ácido carboxílico puede ser mezclado o añadido a la torta de filtración antes o en el transcurso de la operación de disgregación. Cuando se emplea un ácido carboxílico, éste puede ser escogido entre ácido maleico, ácido fórmico, ácido acético, ácido octanoico, ácido oxálico, ácido propiónico o ácido succínico. La operación de disgregación permite particularmente disminuir la viscosidad de la suspensión que va a ser posteriormente atomizada.

15 La sílice secada (particularmente mediante un atomizador de turbinas) puede ser eventualmente sometida a una etapa de aglomeración, por ejemplo, mediante una compresión directa, o extrusión o, preferentemente, una compactación en seco. Cuando se utiliza esta última técnica, puede resultar oportuno, antes de proceder a la compactación, desaïrear (operación también denominada pre-densificación o desgasificación) los productos pulverulentos de forma que se elimine el aire incluido en estos y asegurar una compactación más regular. La sílice 20 que puede ser así obtenida mediante esta etapa de aglomeración se presenta generalmente en la forma de granulados.

De manera preferida, particularmente para una utilización de la sílice obtenida como material de carga de revestimiento, por ejemplo en un baño de revestimiento para papel, como el papel para impresoras de chorro de tinta, particularmente de chorro de tinta en color, la sílice precipitada procedente de la etapa de secado, y 25 seguidamente aglomerada, es seguidamente micronizada y, preferentemente, triturada.

La micronización se puede efectuar con un micronizador, como un triturador de chorro de aire, eventualmente fluidizado.

La trituración se puede realizar en particular por medio de un triturador mecánico, por ejemplo de tipo ACM, Forplex, particularmente un triturador seleccionador de martillos.

30 El solicitante ha comprobado que las sílices precipitadas según la invención o que pueden ser obtenidas mediante el procedimiento de la invención, así como las suspensiones acuosas que las contienen (y que presentan, por ejemplo, un contenido de sílice comprendido entre 5 y 50% en peso) pueden encontrar una aplicación muy interesante en la industria papelera, en particular como material de carga para papel, más específicamente como material de carga de revestimiento, por ejemplo, en un baño de revestimiento para papel, como el papel para impresoras de chorro de tinta (en particular negra y/o de color), particularmente de chorro de tinta de color. Esto es más especialmente en 35 caso en que la sílice precipitada presente un tamaño mediano de partículas (d₅₀) como máximo de 20 µm, preferentemente comprendido entre 0,5 y 20 µm, en particular entre 2 y 15 µm, particularmente entre 3,5 y 12 µm, por ejemplo entre 6 y 10,5 µm, incluso entre 9,5 y 10,5 µm.

40 Particularmente, permiten de forma ventajosa, durante la utilización en una formulación de baño de revestimiento para papel para impresoras de chorro de tinta, obtener una escasa generación de polvo o ninguna generación de polvo del papel revestido, un secado rápido del papel revestido durante y después de la impresión y una muy buena densidad óptica y precisión de la impresión.

La cantidad de sílice según la invención que puede ser preparada mediante el procedimiento según la invención, que puede ser utilizada para el revestimiento del papel, puede estar comprendida entre 1,5 y 25% en peso, con 45 respecto al peso del papel no revestido, y esto en función del gramaje del papel no revestido.

La invención se refiere igualmente a un baño de revestimiento para papel, en particular para papel para impresoras de chorro de tinta (particularmente negra y/o en color), caracterizado porque comprende una sílice o una suspensión según la invención.

50 En general, el baño de revestimiento comprende, además de la sílice (o suspensión de sílice), al menos un alcohol polivinílico (y/o un derivado de almidón, un derivado de celulosa o un látex) y al menos un fijador catiónico (por ejemplo un poliDADMAC, una metilolamida).

La invención se refiere también a un procedimiento para mejorar las calidades de impresión del papel, caracterizado porque utiliza como material de carga para papel una sílice según la invención o que puede ser obtenida mediante el procedimiento según la invención, o una suspensión de sílice según la invención.

Las sílices según la invención pueden ser igualmente empleadas en otras aplicaciones, por ejemplo:

- como material de carga de revestimiento para papel térmico,
- como material de carga en la masa del papel (pasta de papel),
- como soporte de líquido (por ejemplo, empleado en la alimentación de animales, como ácidos (ácido láctico, particularmente), pigmentos, aromas, vitaminas (vitamina E particularmente), cloruro de colina) de soporte sólido, particularmente de soporte de catalizador,
- como agente absorbente y/o enmascarador del olor, particularmente en lechos de gatos,
- como agente desecante,
- como aditivo para tintas,
- como clarificador y/o estabilizador de cerveza y vino,
- como agente antiapelmazante, agente aglutinante, aditivo para pintura, agente antibloqueante (por ejemplo, película de PETP) y antideslizante,
- para cromatografía,
- para la adsorción de líquidos o gases (particularmente en filtros de cigarrillos), en particular para la adsorción selectivas de componentes líquidos o gaseosos,
- para la preparación de separadores de baterías (polietileno o caucho); para la gelificación de ácido sulfúrico (agente reológico, espesante).

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

Ejemplo 1

- En un reactor de 80 libros provisto de un sistema de agitación y de calentamiento se introducen:
- 3,5 kg de silicato de sodio con una densidad igual a 1,23 kg/l y la relación en peso $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,47, y
 - 18 litros de agua.

La concentración de silicato (expresada en SiO_2) en la materia de partida inicial es de 32 g/l.

- La solución obtenida se somete a agitación a 50°C, temperatura a la cual se efectúa el conjunto de la reacción. Se introduce seguidamente durante 14 minutos ácido sulfúrico diluido (densidad: 1,05 kg/l) a un caudal de 305 g/min. Seguidamente se introducen de forma simultánea durante 100 minutos silicato de sodio, como se describió con anterioridad, a un caudal de 240 g/min y ácido sulfúrico diluido (densidad: 1,05 kg/l) a un caudal regulado de forma que se tenga un pH igual a 4,0 +/- 0,1 (grado de consolidación al final de esta adición simultánea: 6,9). Se interrumpe seguidamente la introducción de ácido y de silicato y se mantiene durante 10 minutos bajo agitación el medio de reacción. La suspensión de filtración se filtra bajo vacío, la torta obtenida se lava. La torta resultante se fluidifica mediante acción mecánica y se seca por atomización (atomizador de turbinas).

La sílice secada seguidamente es micronizada (por medio de un micronizador JET PULVERIZER).

La sílice precipitada obtenida (S1) se presenta en forma de polvo y posee las características siguientes:

- | | | |
|----|--------------------------------------|-----------------------|
| | - absorción de aceite DOP | 202 ml/100 mg |
| 35 | - volumen poroso (V_{d25}) | 1,02 ml/g |
| | - superficie específica CTAB | 383 m ² /g |
| | - superficie específica BET | 872 m ² /g |
| | - diámetro de poros (dp) | 5,0 nm |
| | - tamaño mediano de partículas (d50) | 7,9 µm |
| 40 | - pH | 4,1 |
| | - humedad | 7,0% |

- contenido de sal soluble (Na_2SO_4) 0,9%

Ejemplo 2

En un reactor de 80 litros provisto de un sistema de agitación y calentamiento se introducen:

- 3,5 litros de silicato de sodio de densidad igual a 1,23 kg/l y relación en peso de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,47, y

5 - 18 litros de agua.

La concentración de silicato (expresada en SiO_2) en la materia de partida inicial es de 32 g/l.

La solución obtenida se lleva bajo agitación a 50°C, temperatura a la que se efectúa el conjunto de la reacción. Se introduce seguidamente durante 65 minutos el ácido sulfúrico diluido (densidad: 1,05 kg/l) a un caudal de 240 g/min. Seguidamente se introducen de forma simultánea durante 100 minutos ácido sulfúrico diluido (densidad: 1,05 kg/l) a un caudal de 165 g/min y silicato de sodio, como se describió con anterioridad, a un caudal de 240 g/min (grado de consolidación al final de esta adición simultánea: 6,9). Se interrumpe seguidamente la introducción de silicato y se prosigue durante 5 minutos la introducción de ácido a un caudal de 240 g/min. Se mantiene seguidamente durante 10 minutos bajo agitación el medio de reacción. La suspensión de la reacción se filtra bajo vacío y la torta obtenida se lava. La torta resultante se fluidifica mediante una acción mecánica y se seca por atomización (atomizador de turbinas).

La sílice precipitada obtenida (S2) se presenta en forma de polvo y posee las características siguientes:

- absorción de aceite DOP	189 mg/100 g
- volumen poroso (V_{d25})	1,07 ml/g
- superficie específica CTAB	371 m ² /g
20 - superficie específica BET	513 m ² /g
- diámetro de poros (d_p)	10,6 nm
- tamaño mediano de partículas (d_{50})	27,8 µm
- pH	2,9
- humedad	11,1%
25 - contenido de sal soluble (Na_2SO_4)	3,3%

Ejemplo 3

En un reactor de 2000 litros provisto de un sistema de agitación y de calentamiento se introducen:

- 89 litros de silicato de sodio de densidad 1,23 kg/l y de relación en peso $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 3,47, y

- 525 litros de agua.

30 La concentración de silicato (expresada en SiO_2) en el reactor es entonces de 40 g/l.

La solución obtenida se lleva bajo agitación a 50°C, temperatura a la que se efectúa el conjunto de la reacción. La agitación es fuerte y corresponde a una energía específica de 2,5 kW/m³. Se introduce seguidamente durante 16 minutos ácido sulfúrico diluido (densidad: 1,05 kg/l) a un caudal de 305 g/min. Se añaden seguidamente 100 litros de agua al medio de reacción. Seguidamente se introducen de forma simultánea durante 85 minutos silicato de sodio, como se describió anteriormente, a un caudal de 320 l/h y ácido sulfúrico diluido (densidad: 1,05 kg/l) a un caudal regulado de forma de forma que se tenga un pH igual a 5,5 +/- 0,1. Se interrumpe seguidamente la introducción de ácido y silicato y se mantiene durante 5 minutos bajo agitación el medio de reacción. La suspensión de la reacción se filtra sobre un filtro prensa. La torta resultante se fluidifica mediante una acción química utilizando ácido fórmico (relación en peso de ácido fórmico/sílice de 0,66%) y se seca por atomización (atomizador de bandas).

40 La sílice secada es seguidamente micronizada (por medio de un micronizador JET PULVERIZER).

La sílice precipitada obtenida (S3) se presenta en forma de polvo y posee las características siguientes:

- absorción de aceite DOP	205 ml/100 g
- volumen poroso (V_{d25})	1,0 ml/g

	- superficie específica CTAB	360 m ² /g
	- superficie específica BET	707 m ² /g
	- diámetro de poros (d _p)	6,4 nm
	- tamaño mediano de partículas (d ₅₀)	10 µm
5	- pH	5,7
	- humedad	10,0%
	- contenido de sal soluble (Na ₂ SO ₄)	0,7%

Ejemplo 4

Formulación del baño de revestimiento

- 10 El polvo de sílice precipitada obtenido en el ejemplo 1 (S1) es utilizado para la preparación de la formulación acuosa (baño de revestimiento) para la impresión de chorro de tinta siguiente:

Constituyentes		Partes en peso
Sílice precipitada	S1	100
Alcohol polivinílico PVA	Mowiol 28/88 (*)	50
Fijador catiónico	Cartafix VXU (**)	4
(*) comercializado por KURARAY		
(**) comercializado por CLARIANT		

La preparación del baño de revestimiento comprende las etapas siguientes:

- Preparación de una suspensión acuosa de sílice precipitada

- 15 Se prepara en primer lugar una suspensión acuosa de sílice precipitada bajo agitación. La suspensión obtenida es fluida a temperatura ambiente y presenta las características siguientes:

- extracto seco 21,9% en peso
- pH 4,4

La medición del extracto seco se efectúa determinando la diferencia en peso después de que el medio haya sido llevado a 150°C y que se obtenga un peso constante.

- 20 - Adición del alcohol polivinílico

El alcohol polivinílico se disuelve en primer lugar en agua; para esto, la temperatura de la solución se lleva a 90°C y esta se mantiene durante 30 minutos bajo agitación a esta temperatura. Seguidamente la solución se enfría y se almacena a 60°C, seguidamente es añadida a la suspensión acuosa de sílice precipitada. La mezcla obtenida presenta a temperatura ambiente las características siguientes:

- 25
- viscosidad 472 mPa.s
 - extracto seco 17,9% en peso
 - pH 4,9

La viscosidad se determina utilizando el viscosímetro Brookfield DV1+. Para la medición, la temperatura del medio es termostatada a 20°C (+/- 1°C); se utiliza el husillo 3 y se aplica una velocidad de 100 revoluciones/minuto.

- 30 La medición del extracto seco se efectúa en las mismas condiciones que anteriormente.

- Adición del fijador catiónico

Finalmente se añade el fijador catiónico.

La formulación presenta a temperatura ambiente las características siguientes:

- viscosidad 490 mPa.s
- extracto seco 18% en peso
- pH 4,8

5 Las mediciones del extracto seco y de la viscosidad se efectúan en las mismas condiciones que anteriormente.

Revestimiento

El papel utilizado es el papel estándar Clairefontaine de 160 g/m² formato A4.

10 El papel es depositado sobre una base de dimensiones 24 cm x 38 cm. El baño de revestimiento es extendido manualmente sobre la hoja por medio de una barra roscada Meyer nº 6. La hoja es pesada antes y después del revestimiento. La hoja es seguidamente secada utilizando un soplador de aire caliente.

El peso de la capa determinado por medio de pesadas de las hojas antes y después del secado y del extracto seco de la formulación es de 10,9 m²/g.

Impresión de chorro de tinta

15 La impresora utilizada es Epson Stylus Photo R321. La calidad de las mediciones de parámetros "texto e imagen" y tipo "papel revestido calidad de foto" se selecciona para realizar las impresiones.

Evaluación de las hojas impresas

- Generación de polvo

El papel revestido obtenido no presenta generación de polvo durante su manipulación ni durante su paso a través de la impresora.

20 - Secado

Durante y después de la impresión de chorro de tinta, el secado de la hoja revestida es rápido ya que la tinta es rápidamente absorbida.

- Densidad óptica

25 La densidad óptica se mide por medio de un densitómetro Gretag MacBeth D19C. La referencia para el blanco se efectúa tomando el blanco del papel revestido. Se realizan las mediciones de los colores cian, magenta, amarillo y negro:

- | | |
|-------------------------------|------|
| • densidad óptica de cian | 0,61 |
| • densidad óptica de magenta | 0,92 |
| • densidad óptica de amarillo | 1,04 |
| 30 • densidad óptica de negro | 2,06 |

- Precisión

35 La precisión de la impresión obtenida se determina mediante la evaluación de la extensión de la tinta sobre el papel. Para esto, se imprime un rectángulo negro en cuyo interior se deja una superficie blanca no impresa. Esta superficie no impresa está constituida por la cifra 2 de la fuente Arial; su altura es de 0,5 mm. La legibilidad de la cifra 2 así definida es evaluada a simple vista siguiendo la clasificación siguiente:

A la cifra 2 aparece muy claramente

B la cifra 2 aparece claramente

C la cifra 2 aparece poco claramente

D la cifra 2 no aparece claramente.

40 El resultado obtenido por la hoja revestida en las condiciones anteriormente definidas es B.

REIVINDICACIONES

1. Sílice precipitada, caracterizada porque presenta:
 - una absorción de aceite DOP inferior a 260 ml/100 g,
 - un volumen poroso (V_{c25}), formado por poros de diámetro inferior a 25 nm, superior a 0,8 ml/g,
- 5 - una superficie específica CTAB superior a 280 m²/g.
2. Sílice según la reivindicación 1, caracterizada porque presenta un volumen poroso (V_{d25}), formado por los poros de diámetro inferior a 25 nm, superior a 0,9 ml/g, en particular de al menos 0,95 ml/g, por ejemplo, de al menos 1,0 ml/g.
- 10 3. Sílice según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizada porque presenta una superficie específica BET superior a 450 m²/g, en particular superior a 510 m²/g, particularmente superior a 540 m²/g, por ejemplo, superior a 650 m²/g.
4. Sílice según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque presenta un diámetro de poros (d_p), para poros de diámetro inferior a 25 nm, tomado en el máximo de la distribución del tamaño de poros en volumen, inferior a 12,0 nm, en particular inferior a 8,0 nm, por ejemplo, inferior a 7,0 nm.
- 15 5. Sílice según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque presenta un contenido de aluminio inferior a 2800 ppm, preferentemente inferior a 500 ppm, por ejemplo, inferior a 200 ppm.
6. Sílice según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque presenta un tamaño mediano de partículas (d_{50}) como máximo de 20 μ m, preferentemente comprendido entre 0,5 y 20 μ m, en particular entre 2 y 15 μ m, particularmente entre 3,5 y 12 μ m, por ejemplo, entre 6 y 10,5 μ m o entre 9,5 y 10,5 μ m.
- 20 7. Sílice según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque presenta:
 - una absorción de aceite DOP inferior a 205 ml/100 g,
 - un volumen poroso (V_{d25}), formado por poros de diámetro inferior a 25 nm, de al menos 0,95 ml/g, en particular de al menos 1,0 ml/g,
 - una superficie específica CTAB comprendida estrictamente entre 330 y 400 m²/g, en particular comprendida estrictamente entre 350 y 400 m²/g, por ejemplo, comprendida entre 355 y 390 m²/g,
 - una superficie específica BET superior a 510 m²/g,
 - un diámetro de poros (d_p), para los poros de diámetro inferior a 25 nm, tomado en el máximo de la distribución del tamaño de poros en volumen, inferior a 12,0 nm, en particular inferior a 8 nm,
 - un tamaño mediano de partículas (d_{50}) comprendido entre 6 y 10,5 μ m, particularmente entre 9,5 y 10,5 μ m.
- 25 8. Suspensión acuosa de sílice precipitada, caracterizada porque comprende al menos una sílice precipitada según una de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Procedimiento de preparación de una sílice precipitada según una de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende la reacción de un silicato con un agente acidificante, mediante la cual se obtiene una suspensión de sílice precipitada, seguido de la separación y secado de esta suspensión, caracterizado porque la reacción del silicato con el agente acidificante se realiza según las etapas sucesivas siguientes:
 - (i) se forma una materia de partida inicial que comprende una parte de la cantidad total del silicato utilizado en la reacción, estando comprendida la concentración de silicato (expresada en SiO₂) en dicha materia de partida inicial entre 10 y 50 g/l, preferentemente entre 12 y 48 g/l, y estando comprendida la temperatura de dicha materia de partida inicial entre 40 y 65°C
 - (ii) se añaden a dicha materia de partida, de forma simultánea, el agente acidificante y la cantidad restante del silicato, durante 20 a 150 minutos, siendo superior a 5 la relación de la cantidad de silicato añadido (expresada en SiO₂)/cantidad de silicato presente en la materia de partida inicial (expresada en SiO₂):
 - a) ya sea a caudales constantes que conduzcan al final de esta adición simultánea a un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 3,5 y 8,5;
 - b) ya sea a un caudal de agente acidificante regulado de forma que se mantenga el pH del medio de reacción a un valor constante y comprendido entre 3,5 y 8,5,
- 30 10. Suspensión acuosa de sílice precipitada, caracterizada porque comprende al menos una sílice precipitada según una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 35 11. Suspensión acuosa de sílice precipitada, caracterizada porque comprende al menos una sílice precipitada según una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 40 12. Suspensión acuosa de sílice precipitada, caracterizada porque comprende al menos una sílice precipitada según una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 45 13. Suspensión acuosa de sílice precipitada, caracterizada porque comprende al menos una sílice precipitada según una de las reivindicaciones 1 a 7.

- (iii) se añade al medio de reacción, en el caso de que el valor del pH del medio de reacción al final de la etapa (ii) sea superior a 6,0, el agente acidificante, durante 3 a 25 minutos, de forma que se alcance un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 3,5 y 6,0,
- 5 (iv) se mantiene el medio de reacción, obtenido al final de la etapa precedente, bajo agitación durante 5 a 60 minutos.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque comprende, entre la etapa (i) y la etapa (ii), la etapa (i') siguiente:
- (i') se añade a dicha materia de partida el agente acidificante, durante 5 a 30 minutos, hasta la obtención de un valor del pH del medio de reacción comprendido entre 3,5 y 8,5,
- 10 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 y 10, caracterizado porque no se añade ningún electrolito en la etapa (i).
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque la separación consiste en una filtración, seguida de una operación de disgregación de la torta de filtración obtenida al final de la filtración, siendo mezclado o añadido un ácido carboxílico a dicha torta antes o en el transcurso de la operación de disgregación.
- 15 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado porque se tritura o se microniza la sílice precipitada obtenida al final de la etapa de secado.
14. Utilización de una sílice según una de las reivindicaciones 1 a 7 o de una suspensión de sílice según la reivindicación 8 en la industria papelera, en particular como material de carga para papel.
- 20 15. Utilización de una sílice según una de las reivindicaciones 1 a 7 o de una suspensión de sílice según la reivindicación 8 como material de carga de revestimiento para papel, en particular para papel para impresoras de chorro de tinta.
16. Baño de revestimiento para papel, en particular para papel para impresoras de chorro de tinta, caracterizado porque comprende una sílice según una de las reivindicaciones 1 a 7 o una suspensión de sílice según la reivindicación 8.
- 25 17. Procedimiento para mejorar las cualidades de impresión del papel, caracterizado porque utiliza como material de carga para papel una sílice según una de las reivindicaciones 1 a 7 o una suspensión de sílice según la reivindicación 8.
- 30 18. Utilización de una sílice según una de las reivindicaciones 1 a 7 como material de carga para revestimiento para papel térmico, material de carga en la masa del papel, soporte de líquido, soporte de sólido, particularmente soporte de catalizador, agente absorbente y/o enmascarador del olor, agente desecante, aditivo para tintas, clarificador y/o estabilizador de cerveza o de vino, agente antiapelmazante, agente aglutinante, aditivo para pintura, agente antibloqueante, agente antideslizante, para cromatografía, para la adsorción de líquidos o gases, particularmente en filtros de cigarrillos, para la preparación de separadores de batería o para la gelificación de ácido sulfúrico.